

К ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Изучение явлений массопереноса в критическом состоянии вещества показало наличие наилучших возможностей для принципиальной проверки основных положений термодинамики необратимых процессов. На примерах двойных систем было дано прямое доказательство того, что именно градиент химического потенциала является движущей силой, определяющей перенос вещества. Исследование тройных систем показало, что эффект наложения диффузионных потоков вблизи критической точки является большим, чем до этого предполагалось (считалось, что взаимное влияние потоков в общем случае невелико и заметно только в случае растворов сильных электролитов). Вблизи критической точки роль смешанных феноменологических коэффициентов диффузии резко возрастает, и они становятся соизмеримыми со значениями основных феноменологических коэффициентов.

Влияние критических явлений на процессы массопереноса чрезвычайно разнообразно и тем самым затрагивает многие аспекты теории. Исследование молекулярной диффузии в окрестности критической точки служит сильным средством изучения механизма флуктуаций в многокомпонентной системе, что важно для понимания многих физических свойств. Ранее в ряде работ уже исследовалась связь между диффузией и релаксационным механизмом (см. / I /).

Здесь прежде всего остановимся на возможности дать статистическую оценку коэффициента диффузии в критическом состоянии вещества. Это представляется особенно привлекательным, так как статистическое обоснование феноменологических законов является задачей первостепенной важности.

В работе / 2 / на примере фотодиссоциации йода в растворе двуокиси углерода было показано, что в критической фазе растворителя (молярная доля йода $N_2 \sim 10^{-6}$) после снятия облучения процесс рекомбинации резко замедляется. Вне критической области система, напротив, быстро приходит к своему первоначальному равновесному состоянию. Таким образом, в результате фотодиссоциации имеет место переход двойной системы $I_2 - CO_2$ в тройную $I_2 - I - CO_2$, находящуюся после облучения в метастабильном состоянии. Свободные атомы йода находятся в термическом равновесии с CO_2 и обладают той кинетической энергией, которая соответствует данной температуре. Образование новой системы приводит к смещению критической точки, что и измерялось в эксперименте. В критической фазе это смещение удерживается продолжительное время.

Все это подтверждает взгляды, развитые ранее в работе, посвященной движению броуновской частицы в критической фазе среды / 3 /. Основываясь на них, в работе / 4 / была дана статистическая оценка указанного сдвига температуры.

В принципе аналогичная картина должна быть и в критической фазе чистого вещества, когда в результате фотодиссоциации имеет место образование двойной системы.

Статистическая теория фазовых переходов в двойных системах была развита в работе / 5 /. В основе ее лежит метод условных распределений. В этом методе рассматриваются не положения отдельных групп молекул, а наборы избранных положений всех молекул системы. Если весь объём V разбит на \mathcal{N} равных ячеек (\mathcal{N} - число частиц), то в случае конденсированных систем основное значение в конфигурационный интеграл вносят такие распределения молекул, когда в каждой ячейке будет по одной частице.

В этом приближении для разбавленного раствора температура фазового перехода (в том числе и критическая температура)

T определяется выражением

$$T = -\frac{1}{kV} \left(K_{aa} + \frac{K_{ab}^2}{K_{aa}} N_b \right), \quad (1)$$

где V - молекулярный объём; N_b - мольная доля b -компонента ($N_b \ll 1$); k - постоянная Больцмана; функционалы K определяются через межмолекулярные потенциалы соответственно однородных и смешанных сортов.

В критической точке чистого a -компонента $K_{ab} = K_{aa}$ / 6 /. Первый член правой части и есть критическая температура чистого растворителя ($T_{кр}^a$). Тогда смещение критической температуры в результате фотодиссоциации будет

$$\Delta T = 2T_{кр}^a \Delta n_a, \quad (2)$$

где Δn_a число распавшихся молекул. ΔT непременно положительная величина, т.е. критическая температура смеси молеку-

лярного и атомарного компонентов будет повышаться.

Полагая, что рекомбинация атомов протекает подобно коагуляции коллоидных частиц в соответствии с теорией Смолуховского / 7 /, Кричевский оценил для хлора выражение $\theta = 8 \sqrt{N D \tau c}$ x/ (N - число Авогадро, D - коэффициент диффузии, τ - радиус атомов; c - коэффициент пропорциональности между концентрацией атомов и изменением критической температуры. Последнее лежит в основе феноменологического описания фотодиссоциации. Сейчас же оно находит статистическое подтверждение в виде соотношения (2) и позволяет найти коэффициент c , равный $\Gamma / 2 T_{кр}^2$. Из опытов для хлора $\theta \sim 10^{-1}$, и тогда $D \sim 10^{-15}$ см²/сек, что на много порядков меньше коэффициента диффузии вне критической области,

Приведенный пример показывает, какие интересные возможности представляет изучение критической области, в которой кинетические явления протекают в сильно заторможенном виде.

Вернемся к термодинамическому описанию процессов диффузии. Для двойной системы обращение в критической точке производной химического потенциала по мольной доле в нуль указывает на прекращение диффузии. Последнее действительно имеет место и не может быть объяснено, если исходить из закона диффузии Фика. Правильное уравнение изотермической диффузии должно иметь иной вид, и оно исследовалось в работе / 8 /.

Для дальнейшего приведем это уравнение здесь

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{D_0}{RT} \operatorname{div}(c q \tau \operatorname{grad} \mu), \quad (3)$$

где c - объёмная концентрация компонента, μ - его химическое сообщение И.Р.Кричевского, которому авторы выражают глубокую благодарность.

ческий потенциал, T - температура, R - газовая постоянная, t - время, $D_0 = const$.

Уравнение (3) может быть приведено к виду обычного уравнения Фика (допустим одномерный случай)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (4)$$

для чего необходимо определить функцию $D(c)$, которую интерпретируем как коэффициент диффузии. Так была получена концентрационная зависимость коэффициента диффузии в окрестности критической точки.

В цитированной работе было показано, что для плоской задачи при наличии автомодельного решения вида

$$u = \frac{\tau^{2/3}}{t^{1/3} \alpha^{1/3}} \varphi(\xi); \quad \xi = \frac{r^{1/3}}{At^a}; \quad (5)$$

где $u = \mathcal{N}_2 - \mathcal{N}_{2K}$ (\mathcal{N}_2 - мольная доля второго компонента, индекс K означает критическое состояние), α - параметр, A - неопределенное постоянное, уравнение (3) сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка

$$\frac{d\rho}{d\varphi} = \frac{1}{\rho\varphi^2(\varphi + \varphi_K)} \left\{ 10\varphi^4 + (6\varphi_K + 13\rho)\varphi^3 + \right. \\ \left. + 3\rho(\rho + 3\varphi_K)\varphi^2 + (2\rho^2\varphi_K + 3)\varphi + 9a\rho \right\}. \quad (6)$$

Независимая переменная восстанавливается квадратурой

$$\ln \xi = \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\rho(\varphi)}. \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (6), являющегося уравнением Абеля II рода, возможно приближенными методами (ни один из известных случаев интегрируемости такого уравнения не имеет здесь места). Уравнение (6) имеет четыре особые точки. Остановимся в качестве примера на отыскании решения в окрестности одной из них (начало координат).

Так как $\varphi \ll \varphi_k$ и если $\rho \gg \varphi$, то исходное уравнение можно представить в виде

$$-\frac{d\rho}{d\varphi} = \frac{2}{\varphi} \rho + \frac{3a}{\varphi_k \varphi^2} + 9. \quad (8)$$

Выполнив интегрирование и восстановив независимую переменную, получим

$$\ln \xi = - \left\{ \frac{\varphi_1^2}{9M} \ln \left| \frac{\varphi - \varphi_1}{\varphi_1} \right| + \frac{K}{18M} \ln \left| \frac{\varphi^2 + \varphi_1 \varphi + N}{N} \right| + \frac{a \varphi_1}{6nM\varphi_k} \left[a \operatorname{arctg} \frac{\varphi + \frac{\varphi_1}{2}}{n} - a \operatorname{arctg} \frac{\varphi_1}{2n} \right] \right\}, \quad (9)$$

где φ_1 действительный корень уравнения

$$3\varphi^3 + \frac{3a}{\varphi_k} \varphi - c = 0; \quad \varphi_0 = 0; \quad \varphi_k = \text{const};$$

$$M = \varphi_1^2 + \frac{a}{\varphi_k}; \quad N = \varphi_1^2 + \frac{3a}{\varphi_k};$$

$$K = 2\varphi_1^2 + \frac{3a}{\varphi_k}; \quad n = \sqrt{\frac{3\varphi_1^2}{4} + \frac{3a}{\varphi_k}}.$$

Так как $\frac{\alpha}{\varphi_k} \ll \varphi_k^2$ (при $c \gg 1$), то окончательное решение будет

$$u = \frac{z^{2/3}}{t^{1/3} \alpha^{1/3}} \sqrt{\frac{c}{3}} \left(1 + \frac{A^3 t^{3\alpha}}{z^3} \right)^{1/3} \quad (10)$$

Как показали численные оценки, если $\varphi \ll \varphi_k$, а $\rho \sim \varphi$ или порядок ρ выше, чем у φ , то исходное уравнение можно заменить уравнением

$$-\frac{d\rho}{d\varphi} = \frac{3}{\varphi_k \varphi \rho} \quad (11)$$

Аналогично получим решение

$$\ln \xi = e^{\frac{c\varphi_k}{3}} \sqrt{\frac{6}{\pi} \varphi_k} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\varphi - \frac{\varphi^3}{3} + \frac{\varphi^5}{5 \cdot 2!} + \dots \right) \right]$$

Ограничимся первыми двумя членами разложения (вследствие малости φ). Тогда

$$\varphi = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(1 - e^{-\frac{c\varphi_k}{3}} \sqrt{\frac{6}{\pi} \varphi_k} \ln \xi \right) \quad (12)$$

Или

$$u = \frac{\sqrt{\pi} z^{2/3}}{2 t^{1/3} \alpha^{1/3}} \left(1 - e^{-\frac{c\varphi_k}{3}} \sqrt{\frac{6}{\pi} \varphi_k} \ln \frac{z^{1/3}}{A t^\alpha} \right) \quad (13)$$

Таким образом, можно считать, что возможности теоретического исследования молекулярной диффузии в двойной жидкой системе в ее критической области расслаивания представляются вполне очерченными.

Более затруднительной выглядит ситуация для случая тройной системы. При диффузии и трехкомпонентной смеси независимыми являются потоки двух каких-либо компонентов. Если принять, что независимыми являются потоки второго и третьего компонентов, то для них следует записать выражения:

$$\begin{aligned} j_2 &= L_{22} (X_2 - X_1) + L_{23} (X_3 - X_1) \\ j_3 &= L_{32} (X_2 - X_1) + L_{33} (X_3 - X_1), \end{aligned} \quad (14)$$

где $X_k = q \text{ grad } \mu_k$ - термодинамическая движущая сила, сопряженная в потоком j_k ; L_{ik} - феноменологические коэффициенты.

С другой стороны, потоки компонентов можно записать в виде:

$$\begin{aligned} j_2 &= -D_{22} q \text{ grad } c_2 - D_{23} q \text{ grad } c_3 \\ j_3 &= -D_{32} q \text{ grad } c_2 - D_{33} q \text{ grad } c_3. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь D_{ik} - коэффициенты диффузии, которые выразим через феноменологические коэффициенты. Например,

$$D_{22} = L_{22} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial c_2} + L_{23} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial c_2} \quad (16)$$

Однако остается неясным, как в принципе получить систему дифференциальных уравнений диффузии для двух неизвестных функций, допустим, мольных долей N_2 и N_3 или c_2 и c_3 (объем системы V будем полагать постоянным). В этом смысле для двойной системы решение выглядело более очевидным.

Так как аналитическое выражение концентрационной зависи-

ности химических потенциалов для реальных систем остается неизвестным, то в качестве первого шага в соотношениях (16) используем предположение об идеальной смеси. Определив затем феноменологические коэффициенты через коэффициенты диффузии и подставляя их в исходные уравнения (14), будем полагать здесь, что химические потенциалы, градиенты которых предстоит вычислить, относятся уже к реальным системам. Если аналогичную программу выполнить для двойной системы, то получим для потока j_2 следующее выражение:

$$j_2 = - \frac{D}{RT} \left(\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} \right) C_2 \text{ grad } \mu_2, \quad (17)$$

где M_i - молекулярный вес. Если здесь положить, что

$$D \left(\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} \right) \cong \text{const},$$

то получим уравнение (3), вывод которого вообще-то основан на других соображениях. В известной мере это служит оправданием намеченного пути, хотя слабости последнего отнюдь не снимаются. Представляется, что такой шаг следует сделать, так как некоторые ожидаемые соотношения могут иметь общий характер.

Для идеальной смеси химический потенциал компонента равен

$$\mu_i = \mu_i^0 + \frac{RT}{M_i} \ln \left[p \frac{\frac{C_i}{M_i}}{\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \frac{C_3}{M_3}} \right].$$

Выполнив намеченные вычисления, убеждаемся, что коэффициенты L_{22} и L_{23} (равно, как L_{33} и L_{32}) могут быть, в частности, противоположных знаков.

Этот результат соответствует экспериментальным данным работы / 9 /, посвященной проверке соотношений Онзагера. Приближенно пренебрегая мольными долями в высших степенях можно записать

$$L_{22} \cong - \frac{N_2 [D_{22}\delta_1 - D_{23}\delta_2]}{RT\Delta}$$

$$L_{23} \cong \frac{N_3 [D_{23}\delta_3 - D_{22}\delta_4]}{RT\Delta}, \quad (18)$$

где δ и Δ функции мольных долей.

$$\delta_1 = M_1(N_2 + N_3) - N_3M_3 + (1 - 2N_2)M_2;$$

$$\delta_2 = -\delta_1 + 2N_3M_2;$$

$$\delta_3 = M_1(N_2 + N_3) - N_2M_2 + (1 - 2N_3)M_3$$

$$\delta_4 = -\delta_3 + 2N_2M_3;$$

$$\Delta = \frac{2}{M_1M_2M_3} (N_2 + N_3)(N_3M_1M_2 + N_2M_1M_3 + N_1M_2M_3)$$

Из соотношения Онзагера $L_{23} = L_{32}$ следует равенство

$$N_3(D_{23}\delta_3 - D_{22}\delta_4) = N_2(D_{32}\delta_1 - D_{33}\delta_2). \quad (19)$$

Уравнения диффузии примут вид (приведем лишь первое уравнение)

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = -\frac{1}{RT} \operatorname{div} \left\{ \frac{1}{\Delta} \left[N_2 (D_{22} \delta_1 - D_{23} \delta_2) q \operatorname{grad} (M_2 - M_1) + N_3 (D_{23} \delta_3 - D_{22} \delta_4) q \operatorname{grad} (M_3 - M_1) \right] \right\} \quad (20)$$

Здесь коэффициенты диффузии в рассматриваемом приближении будем считать постоянными, а химические потенциалы относим уже к реальным системам.

Таким образом, диффузия в трехкомпонентной смеси характеризуется тремя коэффициентами.

В критической области воспользуемся разложениями

$$\begin{aligned} \mu_2 &= a_0 + a_1 (N_2 - N_{2к}) + a_2 (N_3 - N_{3к}) + \dots \\ \mu_3 &= b_0 + b_1 (N_2 - N_{2к}) + b_2 (N_3 - N_{3к}) + \dots \end{aligned} \quad (21)$$

Если ограничиться линейными членами и воспользоваться критерием критической точки

$$\frac{\partial (\mu_2, \mu_3)}{\partial (N_2, N_3)} = 0,$$

то отсюда следует равенство $a_1 b_2 = a_2 b_1$

Привлекая далее соотношение Гиббса - Дюгема

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 + c_3 d\mu_3 = 0, \quad (22)$$

окончательно получим из (20) систему двух уравнений диффузии, выраженных через функции N_2 и N_3 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хазанова Н.Е. и Ротт Л.А. ИФЖ, 1963, № II.
2. Кричевский И.Р. и Цеханская Ю.В. ИФЖ, 1962, № I2.
3. Кричевский И.Р. и Ротт Л.А. ДАН СССР, 1961, I36, I368.
4. Ротт Л.А. ЖФХ, 38; вып.2, 1964.
5. Ротт Л.А. ЖФХ, 36, 1962, I546.
6. Ротт Л.А. Доклад на VI Всесоюзном совещании по физике жидкого состояния, Киев, 1963; Тезисы докладов, изд. КГУ, 1963.
7. Smoluchowski M.V., Phys.Ztschr. I7,557, I9I6; Ztschr.Phys. Chem.92, I29, I9I7.
8. Ротт Л.А. и Стодольник Н.А. Сб. Тепло- и массоперенос, т.5, Изд. АН ВССР, 1963.
9. Wendt R.P., J.Phys.Chem.66, N 7, I279, 1962.

Белорусский технологический
институт им.Кирова

АТ № 04270. Подписано к печати 24. III. 64. Заказ № 10. Тираж
400 экз. Отпечатано Институтом тепло- и массообмена Акаде-
мии наук БССР.

Минск, Подлесная, 25.

1964 г.