

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ВКЛАД В КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМОДИФФУЗИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА

Д.В. Гапанюк*, В.С. Вихренко

Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, Минск, 220006, Беларусь,
E-mail: gapdm@tut.by

Термодиффузия принадлежит к важному классу неравновесных процессов и используется для разделения веществ, перераспределения компонентов смеси в пространстве, создания термоэлектродвижущей силы и т.п. Сложности исследования термодиффузии в твердых телах обусловлены малой подвижностью их атомов и ионов. Решеточные модели, ввиду их относительной простоты, позволяют выполнить детальные исследования и могут служить для выяснения принципиальных деталей термодиффузионных процессов.

Целью работы являются получение соотношений для определения термодинамического вклада в коэффициент термодиффузии и оценка величины этого вклада.

Потоки вещества компонентов двух сортов предполагаются линейно зависящими от термодинамических сил (градиентов химических потенциалов и обратной температуры). При рассмотрении состояний системы в переменном температурном поле необходимо учесть зависимость химических потенциалов не только от концентраций компонентов [1], но и от температуры. С учетом этого выражения для потоков вещества принимают следующий вид:

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}\nabla(\beta\mu_1) - L_{12}\nabla(\beta\mu_2) - L_{1T}\frac{\nabla T}{k_B T^2}, \quad \mathbf{J}_2 = -L_{21}\nabla(\beta\mu_1) - L_{22}\nabla(\beta\mu_2) - L_{2T}\frac{\nabla T}{k_B T^2}, \quad (1)$$

где L_{ij} , L_{iT} – кинетические коэффициенты [2]; β – обратная температура, $\beta = (k_B T)^{-1}$; T – абсолютная температура; μ_i – химические потенциалы.

Учитывая, что химические потенциалы зависят от концентраций компонентов и температуры ($\beta\mu_1 = f_1(c_1, c_2, T)$, $\beta\mu_2 = f_2(c_1, c_2, T)$), выражение для градиентов химических потенциалов можно переписать как

$$\nabla(\beta\mu_1) = \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial c_1} \right)_{c_2, T} \nabla c_1 + \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial c_2} \right)_{c_1, T} \nabla c_2 + \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial T} \right)_{c_1, c_2} \nabla T, \quad \dots \quad (2)$$

Подставив соотношения (2) в выражения (1), получим

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 = & - \left(L_{11} \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial c_1} \right)_{c_2, T} + L_{12} \left(\frac{\partial(\beta\mu_2)}{\partial c_1} \right)_{c_2, T} \right) \nabla c_1 - \left(L_{11} \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial c_2} \right)_{c_2, T} + L_{12} \left(\frac{\partial(\beta\mu_2)}{\partial c_2} \right)_{c_1, T} \right) \nabla c_2 - \\ & - \left(\frac{L_{1T}}{k_B T} + L_{11} T \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial T} \right)_{c_1, c_2} + L_{12} T \left(\frac{\partial(\beta\mu_2)}{\partial T} \right)_{c_1, c_2} \right) \frac{\nabla T}{T}, \quad \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Анализируя полученные соотношения, для термодинамических составляющих коэффициентов термодиффузии можно записать

$$\Delta D_{1nT} = L_{11} T \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial T} \right)_{c_1, c_2} + L_{12} T \left(\frac{\partial(\beta\mu_2)}{\partial T} \right)_{c_1, c_2}, \quad \dots \quad (4)$$

Для нахождения частных производных от химических потенциалов по температуре необходимо знать зависимости $\beta\mu_i = f_i(c_1, c_2, T)$, тогда как моделирование по методу Монте-Карло в большом каноническом ансамбле позволяет определить концентрации как функции химических потенциалов и температуры $c_i = g_i(\beta\mu_1, \beta\mu_2, T)$. Для перехода от функций g к функциям f построим полиномиальные поверхности отклика в окрестности некоторого термодинамического состояния системы.

Рассматривая достаточно малую окрестность состояния $(\beta\mu_1, \beta\mu_2, T)$, ограничимся представлением поверхности отклика в виде квадратичного полинома

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^n b_j x_j + \sum_{j=1}^n \sum_{k=j+1}^n b_{jk} x_j x_k, \quad (5)$$

где $x_1 = \Delta(\beta\mu_1)/h_\mu$, $x_2 = \Delta(\beta\mu_2)/h_\mu$, $x_3 = \Delta T/h_T$, $y = c_1$ или c_2 ; h_μ , h_T – шаг по приращениям химического потенциала и температуры, соответственно ($h_\mu = 0,01$, $h_T = 0,001$); $\Delta(\beta\mu_1)$, $\Delta(\beta\mu_2)$, ΔT – отклонения соответствующей величины от выбранного базового значения; b – коэффициенты полинома, определяемые в соответствии с планом полного трехфакторного численного эксперимента, дополненного звездными точками для учета нелинейных эффектов, по следующим формулам [3]:

$$b_0 = \frac{1}{2(n-1)} \left(\sum_{i=N_1+1}^N \bar{y}_i - \frac{1}{2^{n-p-1}} \sum_{i=1}^{N_1} \bar{y}_i \right), \quad b_{jj} = \frac{1}{2} \sum_{i=N_1+1}^N X_{ij}^2 \bar{y}_i - b_0, \quad (6)$$

$$b_j = \frac{1}{2+2^{n-p}} \sum_{i=1}^N X_{ij} \bar{y}_i, \quad b_{jk} = \frac{1}{2^{n-p}} \sum_{i=1}^N X_{ij} X_{ik} \bar{y}_i; \quad (7)$$

где n – количество факторов ($n = 3$); p – степень дробности плана ($p = 0$); N – число точек спектра плана ($N = 2^{n-p} + 2n = 14$); N_1 – число точек ядра спектра плана ($N_1 = 2^{n-p} = 8$); \bar{y}_i – значения, полученные в результате компьютерного моделирования (равновесные концентрации c_1 и c_2); X_{ji} принимают значения 1, -1 или 0 в соответствии с планом эксперимента, приведенным в таблице 1, где i – порядковый номер эксперимента.

В таблице 1 приведены значения равновесных концентраций, найденные при моделировании (c_1 , c_2) и по соотношению (5) (c_1^* , c_2^*) в окрестности центральной точки ($\beta\mu_1 = -3,63$, $\beta\mu_2 = -3,68$, $T = 1,5T_c$).

Таблица 1 – Значения равновесных концентраций, найденные при моделировании (c_1 , c_2) и по соотношению (5) (c_1^* , c_2^*)

i	X_1	X_2	X_3	c_1	c_2	c_1^*	c_2^*
1	-1	-1	-1	0,178111	0,391454	0,180853	0,404643
2	1	-1	-1	0,189797	0,415546	0,191738	0,426443
...
15	0	0	0	0,15439	0,318695	0,15542	0,322218

Из представленной таблицы следует, что значения концентраций, вычисленные по уравнению (5), хорошо согласуются с результатами численного эксперимента (средний квадрат отклонений для c_1 составляет $2,782 \cdot 10^{-3}$, а для c_2 – $11,704 \cdot 10^{-3}$).

Уравнение (5) для концентраций компонентов представляется в виде

$$c_i = b_0 + b_1 \Delta(\beta\mu_1) + b_2 \Delta(\beta\mu_2) + b_3 \Delta T + b_{12} \Delta(\beta\mu_1) \Delta(\beta\mu_2) + b_{13} \Delta(\beta\mu_1) \Delta T + b_{23} \Delta(\beta\mu_2) \Delta T + b_{11} \Delta(\beta\mu_1)^2 + b_{22} \Delta(\beta\mu_2)^2 + b_{33} \Delta T^2, \quad i = 1, 2. \quad (8)$$

Значения коэффициентов, входящих в уравнение (8), вычисляются для соответствующего сорта частиц, температура выражена в единицах критической.

Таблица 2. – Значения коэффициентов, входящих в уравнение (8)

i	b_0	$b_1, 10^{-3}$	$b_2, 10^{-2}$	$b_3, 10^{-2}$	$b_{12}, 10^{-4}$	$b_{13}, 10^{-4}$	$b_{23}, 10^{-4}$	$b_{11}, 10^{-5}$	$b_{22}, 10^{-4}$	$b_{33}, 10^{-3}$
1	0,1554	5,414	1,097	-3,714	-2,224	1,936	-2,439	0,481	-7,322	2,841
2	0,3222	10,874	3,534	-10,843	-6,219	5,959	-48,6	-39,960	-11,880	13,0

Для нахождения частных производных от химического потенциала по температуре при постоянных концентрациях обоих сортов запишем полные дифференциалы для соответствующих концентраций и приравняем их нулю:

$$dc_1 = \frac{\partial c_1}{\partial(\beta\mu_1)} d(\beta\mu_1) + \frac{\partial c_1}{\partial(\beta\mu_2)} d(\beta\mu_2) + \frac{\partial c_1}{\partial T} dT = 0, \quad \dots \quad (9)$$

Разделив уравнения (9) почленно на dT , получим

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial(\beta\mu_1)} \right)_{\beta\mu_2, T} \left(\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial T} \right)_{c_1, c_2} + \left(\frac{\partial c_1}{\partial(\beta\mu_2)} \right)_{\beta\mu_1, T} \left(\frac{\partial(\beta\mu_2)}{\partial T} \right)_{c_1, c_2} = - \left(\frac{\partial c_1}{\partial T} \right)_{\beta\mu_1, \beta\mu_2}, \quad \dots \quad (10)$$

Входящие в уравнения (10) частные производные от концентраций можно найти, используя соотношения (8):

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial(\beta\mu_1)} \right)_{\beta\mu_2, T} = b_1 + b_{12} \Delta(\beta\mu_2) + b_{13} \Delta T + 2b_{11} \Delta(\beta\mu_1), \quad \left(\frac{\partial c_1}{\partial(\beta\mu_2)} \right)_{\beta\mu_1, T} = b_2 + b_{12} \Delta(\beta\mu_1) + b_{23} \Delta T + 2b_{22} \Delta(\beta\mu_2), \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial T} \right)_{\beta\mu_1, \beta\mu_2} = b_3 + b_{13} \Delta(\beta\mu_1) + b_{23} \Delta(\beta\mu_2) + 2b_{33} \Delta T. \quad (11)$$

Таким образом, получена система двух уравнений (10) с двумя неизвестными, которая позволяет определить частные производные от химического потенциала по температуре при постоянных концентрациях. Последние, в свою очередь, позволяют определить термодинамический вклад в коэффициент термодиффузии согласно выражению (4).

После соответствующих вычислений при базовых значениях $\beta\mu_1 = -3,63$, $\beta\mu_2 = -3,68$, $T = 1,5T_c$ получены следующие значения термодинамических составляющих коэффициентов термодиффузии: $D_{1nT}^* = 14,032 \cdot 10^{-3} D_0$, $D_{2nT}^* = 25,754 \cdot 10^{-3} D_0$.

Сравнивая их с данными полученными ранее [1], отметим, что термодинамический вклад в коэффициент термодиффузии оказывается сопоставимым с кинетическим.

- [1] В.С. Вихренко, Я.Г. Грода, Г.С. Бокун. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. БГТУ, Мн. (2008).
- [2] D. N. Theodorou, R. Q. Snurr, A. T. Bell. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Ed. T. Bein. Pergamon Press, Oxford 7, 507 (1996).
- [3] В. П. Тарасик. Математическое моделирование технических систем. Дизайн ПРО, Мн. (2004).