УДК 541.5

А. Ш. Бикбулатов, А. А. Усманова

БИНАРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ РЕАЛЬНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

Ключевые слова: бинарные коэффициенты диффузии, неидеальные жидкие смеси, коэффициенты активности.

Проводится анализ выражений для вычисления бинарных коэффициентов диффузии в неидеальных системах, полученных на основе совместного решения уравнений кинетической теории плотных сред и термодинамики необратимых процессов. Неидеальность поведения смесей учитывалась через активности компонент.

Key words: binary diffusion coefficients, nonideal mixtures, activity of components.

It was obtained equations for calculation binary diffusion coefficients which based on determination of equation kinetic's theory. Nonideality mixtures' behavior was taken into account through activity of components.

В работе [1] были получены выражения для многокомпонентных коэффициентов диффузии реальных жидких смесей

$$D_{jl} = \frac{n_j \gamma_j m_j}{m_l}\left(\frac{kT}{2m_j}\right)^{1/2} \sum_{h\neq k}\left(C_{j0}^{h} - C_{j0}^{k}\right)\sum_{h\neq l}\frac{n_h}{kT}\left(\frac{\partial \mu_h}{\partial n_l}\right), \qquad (1)$$

где n_j - числовая плотность; γ_j - коэффициент активности; m_j - масса; k – постоянная Больцмана; T – температура, °К; μ_i - химический потенциал, $n_j\gamma_j$ - активность компонент.

Там же приведены выражения для вычисления коэффициентов разложения по полиномам Сонина

$$\sum_{i\neq q} F_{ij}\frac{n_j\gamma_j}{\gamma_i}\left(\frac{m_i kT}{2}\right)^{1/2}\left(C_{j0}^{h} - C_{jo}^{k}\right) = \delta_{ik} - \delta_{ih}, \qquad (2)$$

где δ_{ik} - дельта Кронекера.

Величину F_{ij} можно вычислить на основе определения парциальных скобочных выражений [2].

Получение выражений для бинарных коэффициентов диффузии на основе выражений (1,2) требует исключение диагональных элементов матрицы коэффициентов диффузии. Кроме того, для вычисления коэффициентов диффузии необходимо знание величин химических потенциалов или активности компонент. Наиболее просто и, главное, удобно и доступно это можно сделать через определение активности компонент на основе равновесных данных в системе жидкость-пар.

Выражение для бинарного коэффициента диффузии ($\mathcal{D}_{12}^{0}$), измеряемого в эксперименте, требует совместного решения кинетических уравнений, записанных относительно каждой из взаимодействующих компонент смеси. Эту же задачу можно решить более наглядным способом за счёт преобразования уравнения (2) с целью исключения из них коэффициентов разложения (C^{h}_{jo}-C^{k}_{jo}). Для этого необходимо умножить уравнение (2) на термодинамический фактор, определенный соответственно для каждой из компонент смеси. В результате выражения для определения коэффициента диффузии для случая переноса массы в бинарной смеси будут иметь вид:

$$F_{ij}\frac{m_i}{\gamma_i}\mathcal{D}_{ji} = \delta_{ij} + \frac{x_i}{\gamma_i}\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i}; \qquad (3)$$

где $i\neq j$; i,j=1,2; x_i – мольная доля i-той компоненты; $\mathcal{D}_{ij}$ – коэффициент диффузии в смеси, аналог парциального коэффициента диффузии.

На основе выражений (2) и (3) при определении F_{ij} из [2] имеем:

$$\frac{\mathcal{D}_{ij}}{\mathcal{D}_{ji}}\frac{\gamma_i}{\gamma_j} = \frac{m_i}{m_j}. \qquad (4)$$

В нашем случае соотношение между коэффициентами диффузии по структуре аналогично уравнениям кинетических теорий, но по содержанию, можно утверждать, что они являются более общими и будут отражать поведение реального взаимодействия в неидеальных системах. От полученных выражениях можно осуществить переход к аналогичным кинетическим формулам для разреженных газовых смесей. В этом случае термодинамический фактор будет равен единице, активность компонент будет соответствовать концентрации. Тогда будем иметь известное соотношение между коэффициентами диффузии, определяемые относительно каждой из компонент смеси, равное

$$\frac{\mathcal{D}_{12}m_2}{\mathcal{D}_{21}m_1} = 1. \qquad (5)$$

т.е. оно пропорционально отношению молекулярных масс взаимодействующих компонент. Покажем также наличие перехода от выражения (4) к соответствующей зависимости, получаемой в кинетической теории плотных сред модели твердых сфер [3]. В этой теории, при решении кинетических уравнений, выполнен учет наличия собственного объема молекул, что привело к изменению выражений столкновительных членов кинетических уравнений, на основе которых уравнение состояния модели твердых сфер имеет вид:

$$P = \sum_i \sum_j n_i kT(1 + \pi n_j \sigma_{ij}^{3} g_{ij}), \qquad (6)$$

где σ_{ij} – параметр взаимодействия молекул.

И, следовательно, в этом случае соотношение между коэффициентами диффузии $\mathcal{D}_{ij}$ и $\mathcal{D}_{ji}$ уже будет следующим:

$$\frac{\mathcal{D}_{12}}{\mathcal{D}_{21}}\frac{m_2}{m_1}=\frac{P_2}{P_1}, \qquad (7)$$

где выражения $P=\sum_{m=1}^{2}E_{im}$, а выражение для

$$E_{im}=\delta_{im}+2\rho b_{im}g_{im}+\sum_{m=1}^{2}n_i\rho b_{im}\frac{\partial g_{im}}{\partial n_m},$$

где $b_{im}={}^{2}\!/_{3}\,\pi n_m\sigma_{ij}^{3}$; ρ – плотность; g_{ij} – радиальная функция распределения. Здесь каждое из выражений для E_{im} является множителем перед градиентом каждой из компонент, определяемой на основе уравнения состояния модели твердых сфер. Если определить коэффициент активности для модели твердых сфер согласно [4], то можно показать переход к соотношениям, получаемым в кинетической теории модели твердых сфер плотных сред (7). Для этого необходимо вычислить химический потенциал согласно выражению Льюиса при выборе соответствующей системы сравнения. Так, при выборе системы отсчета разреженного газа, коэффициент активности уже учтет наличие собственного объема молекул, а если выбрать в качестве системы сравнения идеальный раствор, то в этом случае химический потенциал и коэффициент активности будут учитывать не только наличие собственного объема, но и влияние различных сил, действующих между реальными молекулами.

Выражение для бинарного коэффициента диффузии, определяемого в эксперименте, можно получить на основе совместного решения (2,3 и 4), записанных относительно каждой из взаимодействующих компонент

$$\mathcal{D}_{12}^{0}=\frac{3}{16}\left[\frac{2\pi kT(m_1+m_2)}{m_1m_2}\right]^{1/2}\frac{\gamma_1\gamma_2}{(n_1\gamma_1^2+n_2\gamma_2^2)}\frac{1}{g'_{12}\pi\sigma_{12}^2}\frac{\partial(\ln(x_i\gamma_i))}{\partial\ln x_i}; \qquad (8)$$

От выражения (8), положив в нем $\gamma=1$ и g'_{12}=1, реализуется переход к выражениям для коэффициента диффузии в разреженных средах. А если определить γ для модели твердых сфер, то осуществим переход к формулам [3].

Литература

1. Усовершенствованные коэффициенты диффузии для неидеальных систем/ А.Ш. Бикбулатов, А.А.Усманова // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2012. - №18. – С.7.
2. Ферцигер Д., Капер Г. Математическая теория процесса переноса в газах. – М. 1976. – С.554.
3. Kinetic Theory of Multicomponent Dense Fluid Mixtures of Rigid Spheres/ M.K. Tham, K.E. Gubbins//. -1971. Vol.55. №1, p.268-279.
4. Lebowits J.L., Rowlinson J.S. Thermodynamic Properties of Mixtures of Hard Spheres – J. Chem. Phys. Vol.41. №1. P.133-138 (1964)
5. Концентрационная зависимость коэффициентов взкости неидеальных растворов/ А.Ш. Бикбулатов, А.А.Усманова //. Вестник Казанского технол. ун-та. – 2011. - №3. – С.7.

© **А. Ш. Бикбулатов -** к.т.н., доц. каф. ПАХТ КНИТУ, bikbulatov1944@mail.ru; **А. А. Усманова -** к.т.н., доц. каф. САУТП КНИТУ, sautp@kstu.ru.