

УДК 541.5

А. Ш. Бикбулатов, А. А. Усманова

**УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В НЕИДЕАЛЬНЫХ СМЕСЯХ**

Ключевые слова: коэффициенты диффузии, неидеальные жидкие смеси, модифицированные кинетические уравнения, коэффициенты активности.

Были получены выражения для вычисления коэффициентов диффузии в неидеальных системах через величину химического потенциала совместного решения уравнений кинетической теории плотных сред и термодинамики необратимых процессов. Неидеальность смесей учитывалась через активности компонент.

Key words: diffusion coefficients, nonideal liquid solution, modification kinetic theory, activity coefficients.

In This article were reported about results of comparison between calculated values of diffusion coefficients and data. It will be seen, that the kinetic theory hart spheres may be used for described only for ideality liquid mixtures and it is impossible to use for described nonideal systems. It may be used modification kinetic theory.

Введение

Ранее, в работах [1, 2, 3], на основе совместного решения уравнений кинетической теории модели твердых сфер и термодинамики необратимых процессов (ТНП), была разработана методология учета неидеальности поведения систем при описании явлений переноса массы, импульса, энергии в реальных смесях. Такое решение позволяет получить в кинетических уравнениях модели твердых сфер новые составляющие в виде так называемого термодинамического фактора. Обобщение кинетических уравнений плотных сред модели твердых сфер на неидеальные смеси методом ТНП выполнено для модели идеального ассоциированного раствора Пригожина. Данная модель предусматривает, что реальная смесь, в которой реальная плотность числа частиц n_i , может быть заменена на идеальную с активностью \tilde{n}_i или плотностью числа частиц $\tilde{n}_i = n_i \gamma_i$. При этом коэффициент активности будет косвенно учитывать наличие реального взаимодействия между реальными молекулами. При этом, согласно ТНП, поведение реальных растворов должно рассматриваться относительно так называемой идеальной системы сравнения, составленной из таких же компонент, которая при определенных условиях ведет себя как идеальная. Поведение идеальных жидких и плотных газовых систем достаточно хорошо описывает кинетическая теория плотных сред, которая и выбрана в качестве системы сравнения и которые в пределе, когда коэффициент активности стремится к единице, становятся тождественными. Статистическая механика и ТНП показывают, что описание явлений переноса массы в реальных системах должно производиться при помощи независимых переменных V, T, μ_i и показывают, что эти величины включают в себя все межмолекулярные силы, действующие в растворах.

В данной работе, в отличие от ранее цитируемых статей, приводится более строгий вывод

уравнений, позволяющий рассчитать коэффициенты переноса с использованием новой переменной, а именно, химического потенциала компонент μ_i .

При этом, из условия нормировки $\tilde{n}_i = \int f_i^0 d\tilde{v}_i$, соответствующей решению кинетических уравнений нулевого приближения, равновесная функция распределения может быть записана в измененном виде.

$$\tilde{f}_i^0 = \frac{\mu_i - \varepsilon_i}{kT} \quad (1)$$

В случае, если величину химического потенциала определить для идеальных смесей, то определение равновесной функции распределения не будет отличаться от равновесной функции распределения Максвелла, справедливой именно для идеальных растворов.

Выполняя решения кинетических уравнений плотных сред модели твердых сфер для термодинамической модели с использованием зависимости (1) для случая переноса массы при условии $dp = 0, dT = 0$, кинетические уравнения будут иметь вид

$$\tilde{f}_i^0 \frac{1}{n_i} \bar{C}_i \cdot \bar{d}_i = \sum g_{ij} \sigma_{ij}^2 \iint \tilde{f}_i^0 \tilde{f}_j^0 (\Phi_i^I + \Phi_j^I - \Phi_i - \Phi_j) (\bar{w}_{ij} \cdot \bar{k}) d\bar{k} dv_j \quad (2)$$

$$\bar{d}_i = \frac{1}{kT} \sum_{j=1}^{v-1} n_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) \frac{\partial n_j}{\partial \bar{r}}, \text{ где}$$

$$\mu_i = \mu_i(n_1 \dots n_{v-1})$$

Исключая зависимый градиент \bar{d}_i в функции возмущения Φ_i и в уравнениях (2) и сравнивая выражения при одинаковых градиентах, кинетические уравнения записываются в виде

$$\frac{1}{h_i} \tilde{f}_i^0 (\delta_{ih} - \delta_{ik}) \bar{C}_i = \sum g_{ij} \sigma_{ij}^2 \iint \tilde{f}_i^0 \tilde{f}_j^0 (\bar{C}_i^{h'} + \bar{C}_j^{h'} - \bar{C}_i^h - \bar{C}_j^h) - (\bar{C}_i^{k'} + \bar{C}_j^{k'} - \bar{C}_i^k - \bar{C}_j^k) (\bar{w}_{ij} \cdot \bar{k}) d\bar{k} dv_j \quad (3)$$

Выполняя затем стандартную процедуру решения уравнений $(C_{j0}^h - C_{j0}^k)$ (3) можно определить коэффициенты разложения из решения системы уравнений

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

Парциальные скобки, определяющие значение F_{ij} , определяются [4].

Диффузионная скорость i – компоненты определяется в виде

$$\bar{C}_j = \frac{1}{n_j \gamma_j} \int \tilde{f}_j^0 \bar{C} d\bar{v}_j$$

Представляя функцию \bar{C}_j в виде полинома

Сонина, в первом приближении будем иметь

$$\bar{C}_j = - \left(\frac{kT}{m_i} \right)^{1/2} \sum_{h \neq k} (C_{j0}^h - C_{j0}^k) \frac{n_i}{kT} \sum_{h \neq l} \left(\frac{\partial \mu_h}{\partial n_l} \right) \frac{\partial n_l}{\partial \bar{r}}$$

Определим удельный поток для случая переноса масс

$$J = n_j \gamma_j m_j \bar{C}_j = - \sum_{h \neq m} D_{jl} m_l \frac{\partial n_l}{\partial \bar{r}}$$

Тогда выражения для коэффициентов диффузии в реальных многокомпонентных смесях будут иметь вид

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

Если определим величину химического потенциала $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i \gamma_i$, получим формулы для коэффициентов диффузии, тождественные выражениям, полученным ранее [1], на основе которых можно производить вычисления.

Литература

1. Бикбулатов А.Ш. Концентрационная зависимость коэффициентов вязкости неидеальных растворов. / А.Ш. Бикбулатов, А.А. Усманова // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2011. - №3. - С.7.
2. Бикбулатов, А.Ш. Кинетическое описание диффузии в неидеальных многокомпонентных системах / А.Ш. Бикбулатов // ЖФХ. - 1995. - Т.69. - Вып. №2. - С.362.
3. Усманова, А.А. Коэффициенты диффузии в неидеальных многокомпонентных системах. / А.А. Усманова, А.Ш. Бикбулатов // ЖФХ. - 1995. - Т.69. - Вып. №2. - С.365.
4. Ферцигер Д., Капер Г. Математическая теория процесса переноса в газах. – М. 1976. - С.554.
5. Шимановская Л.А. Вестник КТУ. - №23. - 2011. Проблемы языкового оформления научной статьи для зарубежного журнала на английском языке