Доклады Академии наук СССР
1975. Том 220, № 3

УДК 541.1 — *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

И. А. ЗАЙДЕНМАН, И. П. ЗДОРОВ, А. П. КОНОВАЛОВ

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ БЕЗ УЧЕТА ВЯЗКОГО ПЕРЕНОСА ИМПУЛЬСА («ПРИБЛИЖЕНИЕ РАВНОГО УСКОРЕНИЯ»)

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 X 1974)

В так называемом «приближении равного ускорения» (1) система уравнений многокомпонентной изотермической диффузии в поле внешних сил при наличии градиентов давления совпадает с системой уравнений Жданова — Кагана — Сазыкина (2), если в последней приравнять нулю ∇T и компоненты тензоров $\varepsilon_{\alpha\beta}$, т. е. пренебречь вязким переносом импульса. Для n-компонентной газовой смеси соответствующие системы могут быть записаны в виде:

$$\nabla p = n_i\left(\mathbf{F}_i - \frac{m_i}{\rho}\sum_k n_k\mathbf{F}_k\right) + \frac{\rho_i}{\rho}\nabla p + \sum_k R_{ik}(n_i\mathbf{j}_k - n_k\mathbf{j}_i), \tag{1}$$

где p_i — парциальное давление i-го компонента, $\mathbf{F}_i$ — сила, действующая на частицу i-го компонента, n_i — число частиц i-го компонента в единице объема, m_i — масса частицы i-го компонента, ρ — общая плотность, ρ_i — парциальная плотность ($\rho_i = n_i m_i$), P — суммарное давление, $\mathbf{j}_i$ — поток i-го компонента (частиц на единицу нормальной плоскости в единицу времени), R_{ik} — бинарное диффузионное сопротивление (1).

При $P=0$, $\mathbf{F}_k=0$ (для всех k) получаем систему уравнений многокомпонентной диффузии в форме Стефана — Максвелла, рассматривавшуюся нами для трехкомпонентных смесей.

Для идеальных смесей ($p_i = C_iRT$) система (1) принимает вид

$$\sum_{k\neq i} R_{ik}(C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i) = \nabla C_i - \frac{\rho_i}{\rho}\nabla C - C_i\frac{\mathbf{F}_i}{kT} + \frac{1}{kT}\frac{\rho_i}{\rho}\sum_k C_k\mathbf{F}_k. \tag{2}$$

Обозначая (в предположении консервативности всех сил $\mathbf{F}_i$)

$$\nabla C_i - \frac{\rho_i}{\rho}\nabla C - C_i\frac{\mathbf{F}_i}{kT} + \frac{1}{kT}\sum_k C_k\mathbf{F}_k = \nabla f_i, \tag{3}$$

мы приведем (2) к виду, формально похожему на уравнение Стефана — Максвелла, с заменой градиентов концентраций ∇C_i на выражения ∇f_i:

$$\sum_{k\neq i}(C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i) = \nabla f_i, \tag{4}$$

что дает возможность полностью использовать алгоритмы решения задач нестационарной диффузии в идеальных изотермических и изобарических многокомпонентных смесях, поскольку при машинном счете разница между двумя этими задачами сводится только к машинному счету величин ∇f_i вместо C_i. Например, для трехкомпонентных систем уравнения нестационарного переноса запишутся в виде:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t}=\nabla\left[\frac{R_{23}C+(R_{12}-R_{23})C_1}{\Delta}\nabla f_1+\frac{(R_{12}-R_{13})C_1}{\Delta}\nabla f_2\right],$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t}=\nabla\left[\frac{(R_{12}-R_{23})C_2}{\Delta}\nabla f_1+\frac{R_{13}+(R_{12}-R_{13})C_2}{\Delta}\nabla f_2\right], \qquad (5)$$

$$\Delta=C[R_{13}R_{23}C+R_{13}(R_{12}-R_{23})C_1+R_{23}(R_{12}-R_{13})C_2],$$

где

$$C=\sum_k C_k,$$

а зависимость $\mathbf{F}_i$ от времени и координат должна входить в условия каждой задачи.

Приведенные выше уравнения полностью сохраняют силу и для систем, содержащих заряженные частицы (электроны и ионы), если по условиям задач допустимо пренебрежение силами вязкого трения. Все остальные силы, в том числе лоренцова сила, автоматически войдут в выражения для $\mathbf{F}_i$.

Для неизотермических систем задачи значительно усложняется не столько необходимость учитывать явления термодиффузии (это достигается простым добавлением термодиффузионных членов вида

$$+\sum_k x_i x_k \alpha_{ik}\cdot\nabla\ln T \qquad (6)$$

в левые части уравнений (3), где x_i — молярная доля i-го компонента, а $\alpha_{ik}=\alpha_{ki}$ — термодиффузионные коэффициенты (2)), сколько необходимостью добавления к исходной системе уравнений обобщенного уравнения теплопроводности с источниками, обусловленными всеми диссипационными процессами в системе. Это уравнение должно содержать локальные теплоемкости смеси, зависимость которых от состава смеси значительно усложняет задачу. Поэтому мы ограничиваемся здесь случаем изотермических смесей.

Для наиболее важного для практических приложений случая заряженных частиц (например, в растворах электролитов, на которые, согласно [3], могут быть перенесены представления «приближения равного ускорения»), обычно можно пренебречь лоренцовыми силами и выражение (3) допускает следующую запись:

$$\nabla f_i=\nabla C_i-\frac{\rho_i}{\rho}\nabla C+C_i\frac{\mathrm{F}}{RT}\operatorname{grad}\varphi\sum_k C_k\left(\frac{\mu_i}{\rho}Z_k-\frac{\mu_k}{\rho}Z_i\right), \qquad (7)$$

где F — число Фарадея, φ — электростатический потенциал, μ_i — молекулярный вес i-го компонента, Z_i — число элементарных зарядов у частицы i-го компонента. В случае, если нет объемного электрического заряда, выражение (7) значительно упрощается и переходит в соотношение

$$\nabla f_i=\nabla C_i-\frac{\rho_i}{\rho}\nabla C-\frac{\mathrm{F}}{RT}C_iZ_i\operatorname{grad}\varphi, \qquad (8)$$

однако, согласно последним исследованиям [4, 5], даже при рассмотрении такого простого явления, как концентрационная поляризация в разбавленных растворах одного электролита, предположение об отсутствии объемных зарядов приводит к неверным выводам.

В работах [4, 5] рассмотрение ведется на базе обычных уравнений переноса Нернста — Фика — Стефана — Эйнштейна, т.е. с независимым учетом диффузии, миграции и конвекции каждого компонента в предположении о справедливости соотношения Эйнштейна между коэффициентами диффузии и подвижностями ионов. Выписанные нами выше уравнения изотермического переноса дают дополнительный учет взаимодействия потоков, согласующийся с идеями термодинамики необратимых процессов, но, в отличие от нее, дающий явные выражения для феноменологических коэффициентов, сразу демонстрирующие нелинейный характер всех получаемых систем уравнений нестационарного переноса.

Можно показать, что даже в простых идеальных трехкомпонентных смесях решение системы, аналогичной (5), дает возможность предсказать такие эффекты, как, например, затухающие колебания концентрации при встречной диффузии в трехкомпонентных смесях. Можно полагать, что использование систем типа (5) даст возможность гораздо полнее описывать процессы в газовых смесях и идеальных растворах, чем позволяют применяемые в настоящее время линейные или линеаризованные системы уравнений переноса с постоянными коэффициентами.

Поступило
2 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *Д. А. Франк-Каменецкий*, Магнитная гидродинамика, № 3, 7 (1967). [2] *В. М. Жданов, Ю. Каган, А. Сазыкин*, ЖЭТФ, т. 42, № 3, 857 (1962). [3] *Д. А. Франк-Каменецкий*, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1968. [4] *J. R. Macdonald*, J. Chem. Phys., v. 54, 2026 (1971). [5] *R. P. Buck*, J. Electroanalyt. Chem., v. 46, 1 (1973).