

DOI: 10.7242/1999-6691/2016.9.1.5

УДК 532.72

О ТЕРМОДИФФУЗИИ И КАЛИБРОВОЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТОКОВ И СИЛ

Д.С. Голдобин

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация*

В работе рассматривается молекулярно-диффузионный перенос в бесконечно разбавленных растворах при неизотермических условиях. Данное исследование носит отчасти методический характер и мотивировано распространенностью искаженных интерпретаций уравнений термодинамического транспорта, записанных в терминах химического потенциала, при наличии градиента температуры. Эти уравнения содержат вклады, имеющие калибровочное происхождение, а именно связанные с тем, что химический потенциал известен с точностью до слагаемого $(AT + B)$ с произвольными константами A и B , при этом значение A соответствует точности определения энтропии, а значение B — точности определения потенциальной энергии. Коэффициенты пропорциональности между термодинамическими силами и перекрестными термодинамическими потоками имеют вклады, обусловленные соблюдением необходимой инвариантности по отношению к калибровочным преобразованиям — эти вклады не зависят от реальных физических эффектов перекрестного транспорта. Представленный анализ осуществляется на основе баланса энтропии и может подсказать многообещающие подходы при аналитическом вычислении константы термодиффузии из первых принципов. Кроме того, для разбавленных растворов обсуждается невозможность бародиффузии, понимаемой как диффузионный поток, создаваемый непосредственно градиентом давления. В литературе же «бародиффузией» часто называют дрейф под действием внешней потенциальной силы (например, в электростатическом или гравитационном поле), при котором в итоговых уравнениях сила, действующая на частицы, выражается через гидростатический градиент давления, который она порождает. Очевидно, интерпретация последнего как бародиффузии не вполне корректна и может спровоцировать ошибки при попытке учесть истинно бародиффузионные потоки.

Ключевые слова: разбавленные растворы, перекрестные термодинамические эффекты, термодиффузия

ON THERMAL DIFFUSION AND GAUGE TRANSFORMATIONS FOR THERMODYNAMIC FLUXES AND FORCES

D.S. Goldobin

*Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation
Perm State University, Perm, Russian Federation*

We discuss the molecular diffusion transport in infinitely dilute liquid solutions under non-isothermal conditions. This discussion is motivated by an occurring misinterpretation of thermodynamic transport equations written in terms of chemical potential in the presence of temperature gradient. The transport equations contain the contributions owned by a gauge transformation related to the fact that chemical potential is determined up to the summand of form $(AT + B)$ with arbitrary constants A and B , where constant A is owned by the entropy invariance with respect to shifts by a constant value and B is owned by the potential energy invariance with respect to shifts by a constant value. The coefficients of the cross-effect terms in thermodynamic fluxes are contributed by this gauge transformation and, generally, are not the actual cross-effect physical transport coefficients. Our treatment is based on consideration of the entropy balance and suggests a promising hint for attempts of evaluation of the thermal diffusion constant from the first principles. We also discuss the impossibility of the «barodiffusion» for dilute solutions, understood in a sense of diffusion flux driven by the pressure gradient itself. When one speaks of «barodiffusion» terms in literature, these terms typically represent the drift in external potential force field (e.g., electric or gravitational fields), where in the final equations the specific force on molecules is substituted with an expression with the hydrostatic pressure gradient this external force field produces. Obviously, the interpretation of the latter as barodiffusion is fragile and may hinder the accounting for the diffusion fluxes produced by the pressure gradient itself.

Key words: dilute solutions, thermodynamic transport cross-effects, thermal diffusion

1. Введение

В ряде задач механики многокомпонентных жидких смесей диффузия может оказаться как существенным осложняющим фактором, так и иметь решающее влияние на динамику системы [1–6]. Вместе с тем, в неизотермических системах молекулярная диффузия сопровождается перекрестным термодинамическим эффектом — термодиффузией [1], количественный вклад которой в динамику системы сопоставим с вкладом молекулярной диффузии. В некоторых случаях термодиффузия может приводить к качественно новым явлениям в механике и кинетике сплошных сред [3–6].

В настоящей работе рассматриваются процессы молекулярно-диффузионного переноса в бесконечно разбавленных жидких растворах при неизотермических условиях. Причиной, побудившей обсуждение, стали распространенные в литературе неточные интерпретации уравнений термодинамического транспорта, записанных в терминах химического потенциала, в присутствии градиента температуры. Эти уравнения содержат вклады, имеющие калибровочное происхождение, то есть вклады, связанные

с тем, что химический потенциал μ определен с точностью до линейного по температуре T слагаемого $(AT + B)$ с произвольными константами A и B . Здесь A и B — постоянные, с точностью до которых находятся, соответственно, энтропия, и потенциальная энергия. Сдвиг химического потенциала на слагаемое $(AT + B)$ ведет к изменению и формальной термодинамической силы, вызывающей молекулярно-диффузионный поток $\nabla(-\mu/T)$. Поскольку термодинамические потоки при этом должны сохранять свои величины, очевидно, что изменение формального значения термодинамической силы должно чем-то компенсироваться. Компенсация происходит за счет коэффициентов пропорциональности между термодинамическими силами и потоками для перекрестных эффектов. Коэффициенты перекрестных эффектов не являются реальными физическими транспортными коэффициентами, а оказываются модифицированными в результате калибровочного преобразования.

Представляемый далее анализ базируется на рассмотрении энтропии (см., например, [1, 7–9]) и может подсказать перспективные подходы к решению задачи определения константы термодиффузии из первых принципов. Кроме того, будет разобран вопрос о невозможности эффекта бародиффузии для бесконечно разбавленных растворов, если этот эффект понимать естественным образом, то есть как индуцирование диффузионного потока непосредственно за счет градиента давления. Как правило, когда в литературе (например, [1]) речь идет о бародиффузионных слагаемых, эти слагаемые описывают дрейф частиц в поле внешней потенциальной силы (электростатической или гравитационной), но в итоговых уравнениях сила, действующая на индивидуальные частицы, выражается через создаваемый ею макроскопический градиент гидростатического давления. Очевидно, такая интерпретация бародиффузии не вполне физична и может привести к ошибкам при вычислении диффузионных потоков, возникающих именно непосредственно за счет градиента давления.

Положение дел в современной литературе (особенно в работах по аналитическому вычислению константы термодиффузии для жидких растворов) делает востребованным лаконичный, но самодостаточный разбор соотношения калибровочных преобразований с перекрестными термодинамическими эффектами на прозрачном примере, в котором были бы очевидны физические интерпретации получаемых строго результатов.

2. Неизотермическая диффузия в поле внешней потенциальной силы

2.1. Общий термодинамический анализ

Выведем выражение для диффузионного потока растворенного в неизотермическом растворителе вещества исходя из базового термодинамического принципа Онзагера [7, 8]. Ограничимся случаем бесконечно разбавленных растворов и начнем с записи первого закона термодинамики для двухкомпонентных смесей:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1,2} \mu_j dN_j. \quad (1)$$

Здесь использованы стандартные обозначения: S — энтропия системы, U — внутренняя энергия, V — объем смеси, N_1 , N_2 и μ_1 , μ_2 — количества частиц и химические потенциалы растворителя и растворяемого вещества (далее индексы 1 и 2 всюду обозначают растворитель и растворяемое вещество, соответственно). Объемные концентрации частиц $n_j = N_j/V$.

Рассмотрим разбавленные растворы при $n_2 \ll n_1$, что типично, например, для растворов газов в жидкостях. В таких растворах молекулы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом, и вследствие этого можно пренебречь вариациями объема системы, связанными с перераспределением раствора. Математически это означает, что $v_1 N_1 + v_2 N_2 = V$, где v_j — объем, приходящийся на одну частицу вещества j в растворе. Полагаем жидкость несжимаемой: $V = \text{const}$ и $v_{1,2} = \text{const}$. Следовательно, для всех транспортных процессов будет справедливо условие $v_1 dN_1 + v_2 dN_2 = 0$, подразумевающее соотношение $dN_1 = -(v_2/v_1) dN_2$. Также предположим, что для малых изменений плотности жидкости, связанных с тепловым расширением, это соотношение остается справедливым в ведущем порядке точности. В итоге, будем считать изменение S функцией параметров U , n_1 и n_2 для фиксированного объема V .

В терминах удельных величин $u = U/V$ и $s = S/V = s(u, n_1, n_2)$ для слабонравновесной системы можно записать:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V s dV = \int_V \frac{\partial s}{\partial t} dV = \int_V \left(\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{n_1, n_2} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(\frac{\partial s}{\partial n_1} \right)_{u, n_2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \left(\frac{\partial s}{\partial n_2} \right)_{u, n_1} \frac{\partial n_2}{\partial t} \right) dV. \quad (2)$$

Индексы при частных производных, в соответствии со стандартными правилами дифференцирования, обозначают переменные, остающиеся постоянными. Из (1) получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, N_2} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U, V, N_2} = -\frac{\mu_1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U, V, N_1} = -\frac{\mu_2}{T}.$$

Первая из приведенных производных идентична выражению $(\partial s / \partial u)_{n_1, n_2} = 1/T$, в котором при условии $dN_1 = -(v_2/v_1)dN_2$ две производные по n_j могут быть скомбинированы следующим образом

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial n_1} \right)_{u, n_2} dn_1|_V + \left(\frac{\partial s}{\partial n_2} \right)_{u, n_1} dn_2|_V &= \frac{1}{V} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U, V, N_2} dN_1|_V + \left(\frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U, V, N_1} dN_2|_V \right) = \\ &= \frac{1}{V} \left(\left(-\frac{\mu_1}{T} \right) dN_1|_V + \left(-\frac{\mu_2}{T} \right) dN_2|_V \right) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\mu_2}{T} - \frac{v_2 \mu_1}{v_1 T} \right) dN_2|_V = -\frac{\mu_2 - (v_2/v_1)\mu_1}{T} dn_2, \end{aligned}$$

откуда следует, что (2) можно представить в виде:

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \left(\frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(-\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right) \frac{\partial n_2}{\partial t} \right) dV, \quad (3)$$

где $\tilde{\mu}_2 = \mu_2 - (v_2/v_1)\mu_1$ — эффективный химический потенциал. Потенциал $\tilde{\mu}$ вводился также в работе [10] для термодинамического рассмотрения эффекта термодиффузии. Здесь и далее для различных термодинамических переменных x_j используется обозначение $\tilde{x}_2 = x_2 - (v_2/v_1)x_1$. Частные производные по времени в уравнении (3) связаны с соответствующими потоками как $(\partial u / \partial t) = -\text{div} \mathbf{J}_u$ и $(\partial n_2 / \partial t) = -\text{div} \mathbf{J}_{n_2}$, где \mathbf{J}_u и \mathbf{J}_{n_2} — потоки величин u и n_2 соответственно. Отсюда имеем:

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \left(-\frac{1}{T} \text{div} \mathbf{J}_u + \frac{\tilde{\mu}_2}{T} \text{div} \mathbf{J}_{n_2} \right) dV. \quad (4)$$

Для изолированной системы (системы, в которой потоки обращаются в нуль на границе) интегрирование по частям позволяет переписать уравнение (4) в виде:

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \left(\mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} + \mathbf{J}_{n_2} \cdot \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right) \right) dV. \quad (5)$$

В слабонеравновесной системе потоки линейны по градиентам:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_u \\ \mathbf{J}_{n_2} \end{pmatrix} = \mathbf{A} \cdot \begin{pmatrix} \nabla(1/T) \\ \nabla(-\tilde{\mu}_2/T) \end{pmatrix},$$

где \mathbf{A} — матрица соответствующих транспортных коэффициентов. Положительность величины dS/dT в уравнении (5) для любых состояний системы требует, чтобы матрица \mathbf{A} имела только положительные собственные значения. При отсутствии же комплексных собственных значений необходимо также, чтобы матрица \mathbf{A} была симметричной:

$$\mathbf{J}_u = K \nabla \frac{1}{T} + \alpha n_2 \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right), \quad (6)$$

$$\mathbf{J}_{n_2} = \alpha n_2 \nabla \frac{1}{T} + \frac{Dn_2}{k_B} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right), \quad (7)$$

где (K/T^2) — коэффициент теплопроводности, D — коэффициент молекулярной диффузии, k_B — константа Больцмана, α — коэффициент, описывающий перекрестные потоки. Коэффициент α не следует считать тождественным константе термодиффузии [9]. Отметим, что выведенное уравнение (6) соответствует принципу Онзагера [7, 8]. Теперь уравнение (5) принимает вид:

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \left(K \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 - 2\alpha n_2 \nabla \frac{1}{T} \cdot \nabla \frac{\tilde{\mu}_2}{T} + \frac{Dn_2}{k_B} \left(\nabla \frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right)^2 \right) dV. \quad (8)$$

Условие положительности производства энтропии для любого неравновесного состояния — $dS/dt > 0$, требует, чтобы квадратичная форма градиентов $\nabla(1/T)$ и $\nabla(\tilde{\mu}_2/T)$ под знаком интеграла в уравнении (8) была положительной. Это ведет к ограничению значений коэффициентов $KD > \alpha^2 k_B n_2$. Очевидно, что это неравенство выполняется для разбавленных растворов ($n_2/n_1 \ll 1$) даже в случае, если α довольно велико по сравнению с коэффициентами теплопроводности и диффузии (например, $\alpha^2 > KDv_{liq,1}/R$, где $v_{liq,1}$ — объем 1 моля растворителя, R — универсальная газовая постоянная).

2.2. Анализ системы с точки зрения микроскопической кинетики

Вышеприведенный вывод основан на общих принципах термодинамики. Для понимания смысла коэффициента α с точки зрения микроскопических процессов рассмотрим микроскопическое выражение для потока энергии \mathbf{J}_u , включающее кинетический перенос энергии молекулами и поток энергии за счет фононов \mathbf{J}_{ph} :

$$\mathbf{J}_u = u_1 \mathbf{J}_{n_1} + u_2 \mathbf{J}_{n_2} + \mathbf{J}_{ph}, \quad (9)$$

где u_j — внутренняя энергия, приходящаяся на одну молекулу вещества j , \mathbf{J}_{n_j} — поток соответствующих частиц. Поскольку $\mathbf{J}_{n_1} = -(v_2/v_1)\mathbf{J}_{n_2}$, то $u_1 \mathbf{J}_{n_1} + u_2 \mathbf{J}_{n_2} = \tilde{u}_2 \mathbf{J}_{n_2}$, где $\tilde{u}_2 = u_2 - (v_2/v_1)u_1$. Подстановка уравнения (7) в выражение (9) для потока \mathbf{J}_u дает

$$\mathbf{J}_u = \alpha n_2 \tilde{u}_2 \nabla \frac{1}{T} + \frac{Dn_2}{k_B} \tilde{u}_2 \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right) + \mathbf{J}_{ph}. \quad (10)$$

Фононный поток энергии \mathbf{J}_{ph} , входящий в (10), возникает при наличии градиента температуры и неоднородности концентрации раствора, поскольку количество гостевых молекул влияет на локальный спектр фононов и их рассеивание:

$$\mathbf{J}_{ph} = -\lambda_0 \nabla T - \chi T \nabla n_2 = -\lambda_0 \nabla T - \chi T n_2 \nabla \ln n_2. \quad (11)$$

В выражении (11) приняты обозначения: λ_0 — теплопроводность растворителя (в самом деле, при $n_2 = 0$ полный поток энергии обращается в $-\lambda_0 \nabla T$); для разбавленных растворов коэффициент χ в общем случае может быть функцией температуры, но не зависеть от n_2 .

Прежде чем обратиться к принципу Онзагера, перепишем выражение для потока энергии \mathbf{J}_u в терминах естественных термодинамических сил $\nabla(1/T)$ и $\nabla(-\tilde{\mu}_2/T)$ (см. уравнения (6) и (7)). Представим химический потенциал в следующем виде:

$$\mu_2 = k_B T \ln n_2 + \Delta\mu_2, \quad (12)$$

где $\Delta\mu_2 = \mu_2 - k_B T \ln n_2$ — сумма, включающая: идеальную часть химического потенциала, обусловленную внутренними степенями свободы газовой молекулы; неидеальную часть, описывающую взаимодействие с растворителем; часть, содержащую локальное давление. Важно, что для разбавленных растворов $\Delta\mu_2$ не зависит от n_2 (см., например, [10]). Для разбавленных растворов ($|\nabla n_1|/n_1 \ll |\nabla n_2|/n_2$) и можно записать:

$$\nabla \ln n_2 = \nabla \frac{\tilde{\mu}_2 - \Delta \tilde{\mu}_2}{k_B T} = -\frac{1}{k_B} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \tilde{\mu}_2}{k_B T} \right) \nabla T. \quad (13)$$

Таким образом, с учетом (11)–(13) поток энергии (10) принимает вид:

$$\mathbf{J}_u = \left(\lambda_0 T^2 - \chi T^3 n_2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \tilde{\mu}_2}{k_B T} + \alpha n_2 \tilde{u}_2 \right) \nabla \frac{1}{T} + \frac{(D \tilde{u}_2 + \chi T) n_2}{k_B} \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right). \quad (14)$$

Сопоставляя (14) с уравнением (6), видим, что

$$K = \lambda_0 T^2 - \chi T^3 n_2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \tilde{\mu}_2}{k_B T} + \alpha n_2 \tilde{u}_2, \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{D \tilde{u}_2 + \chi T}{k_B}. \quad (16)$$

Следовательно, для потока раствора имеем:

$$\mathbf{J}_{n_2} = -D n_2 \left[-\left(\frac{\chi T}{k_B D} + \frac{\tilde{u}_2}{k_B} \right) \nabla \frac{1}{T} + \nabla \frac{\tilde{\mu}_2}{k_B T} \right] = -D n_2 \left[-\frac{\chi T}{k_B D} \nabla \frac{1}{T} + \nabla \frac{\tilde{\mu}_2 - \tilde{u}_2}{k_B T} + \frac{\nabla \tilde{u}_2}{k_B T} \right].$$

Используя теплоемкости частиц растворителя $c_{v,1}$ и гостевых частиц в растворе $c_{v,2}$, которые у разбавленных растворов не зависят от n_2 , запишем: $\tilde{u}_2 = \tilde{u}_{2,0} + \int_{T_0}^T \tilde{c}_{v,2}(T') dT' + \tilde{\phi}_2$. Здесь $\tilde{u}_{2,0}$ не является функцией температуры, а ϕ_j есть потенциальная энергия молекулы вещества j во внешнем поле (например, в поле силы тяжести). Далее, для разбавленных растворов с пренебрежимо малым тепловым расширением ($(\partial v_j / \partial T) \ll (v_j / T)$) — что приблизительно верно, например, для водных растворов инертных газов — может быть получено:

$$\tilde{\mu}_2 = T \tilde{S}_{0,2} + T \int (\tilde{c}_{v,2}(T') / T') dT' + \tilde{\phi}_2,$$

где $\tilde{S}_{0,2}$ почти не зависит от температуры и давления. С учетом этого уравнение (7) для разбавленных растворов ($|\nabla n_1| / n_1 \ll |\nabla n_2| / n_2$) окончательно принимает вид:

$$\mathbf{J}_{n_2} = -D n_2 \left[\frac{\nabla n_2}{n_2} + \frac{\chi}{k_B T D} \nabla T + \frac{\nabla \tilde{\phi}_2}{k_B T} \right]. \quad (17)$$

Для процесса диффузии, протекающего в гравитационном поле $\tilde{m}_2 \mathbf{g} = -\nabla \tilde{\phi}_2$, частным видом уравнения (17) будет следующий:

$$\mathbf{J}_{n_2} = -D n_2 \left[\frac{\nabla n_2}{n_2} + \alpha_T \frac{\nabla T}{T} - \frac{\tilde{M} \mathbf{g}}{RT} \right]. \quad (18)$$

Здесь $\tilde{M} = M_2 - (v_2 / v_1) M_1$, где M_j — молярная масса вещества j , и

$$\alpha_T = \frac{\chi}{k_B D} \quad (19)$$

оказывается константой термодиффузии.

В теоретической работе [10] представлен альтернативный подход к вычислению константы термодиффузии. В частности, определяется изотопический вклад в нее

$$\alpha_{T,\text{isot}} = \frac{3}{4} \ln \frac{M_2 v_1}{M_1 v_2}, \quad (20)$$

который, как видно, не зависит от температуры. Выражение (20) дает оценку, заниженную приблизительно в три раза по сравнению с экспериментальными данными [11].

3. Заключение

Особого внимания заслуживает то, что для неизотермических систем в термодинамических потоках (6) и (7) слагаемое $\nabla(-\tilde{\mu}_2/T)$ описывает не чисто фиковскую диффузию, как и слагаемое с α не является чисто термодинамическим перекрестным эффектом. Эти слагаемые взаимно переплетены, и α может присутствовать даже в отсутствие перекрестного термодинамического эффекта, будучи полностью связанным с калибровочным преобразованием, обусловленным инвариантностью химического потенциала по отношению к добавлению слагаемого $(AT + B)$ с произвольными константами A и B .

Имея соотношения между α_T и χ (уравнение (19)), можно нестандартно подойти к теоретическому определению константы термодиффузии на основе рассмотрения не потока молекул, а потока тепловой энергии J_{ph} через объем раствора с поддерживаемым однородным полем температуры и градиентом концентрации частиц.

На начальном этапе представленного анализа были исключены вклады в производство энтропии за счет изменения объема — $(\partial S/\partial V)_{U, N_1, N_2}$, которые внесли бы в систему термодинамические потоки с соответствующей термодинамической силой $\nabla(P/T)$. Эта сила связана со сжимаемостью и была исключена по причине того, что изменение объема бесконечно разбавленных растворов за счет перераспределения частиц раствора исчезающе мало. Перекрестный эффект, связанный с $\nabla(P/T)$, является бародиффузией, которая, следовательно, исчезает для разреженных растворов, обсуждаемых в настоящей работе. Однако в литературе нередко (см., например, [1]) слагаемое, описывающее дрейф в поле внешней потенциальной силы, то есть последнее слагаемое в уравнении (17), переписывается в терминах гидростатического градиента давления, создаваемого внешней силой. Например, в [1] массовая сила (ускорение свободного падения) \mathbf{g} заменяется на $\rho^{-1}\nabla P$ (здесь ρ — плотность раствора). После такой замены все слагаемые, содержащие градиент давления, относятся к «бародиффузии». Однако, следует проявить осторожность в использовании такой трактовки бародиффузии и различать потоки, создаваемые этими силами, и потоки, вызываемые термодинамической силой $\nabla(P/T)$, и полагать относящимися к эффекту бародиффузии только последние. Интерпретация первых как вклада в бародиффузию не вполне физична и может приводить к ошибкам при обращении к задаче вычисления диффузионных потоков, создаваемых собственно градиентом давления.

Теоретическое вычисление константы термодиффузии из первых принципов востребовано в связи с отсутствием экспериментальных данных о ее величине для слабо растворимых газов, таких как метан, углекислый газ и других, и важностью термодиффузии водных растворов этих газов для процессов формирования природных запасов гидрата метана в морских донных отложениях при определенных условиях [7–9]. В целом перекрестные термодинамические эффекты являются важными осложняющими факторами в распределенных системах, динамика которых существенным образом зависит от процессов молекулярной диффузии (см., например, [10]).

Заинтересованным читателям для дополнительного чтения в целях понимания смежных вопросов может быть рекомендована монография [9].

Автор признателен А.Н. Горбаню и Н.В. Бриллиантову за плодотворные научные обсуждения и А.В. Пименовой за помощь в подготовке текста статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-21-00090).

Литература

1. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. – NY: Wiley, 2007. – 897 p.
2. Любимова Т.П., Паршакова Я.Н. Влияние вращательных вибраций на течения и тепломассообмен при выращивании кристаллов германия вертикальным методом Бриджмена // Вычисл. мех. сплош. сред. – 2008. – Т. 1, № 1. – С. 57-67. DOI
3. Любимова Т.П., Зубова Н.А. Устойчивость механического равновесия тройной смеси в квадратной полости при вертикальном градиенте температуры // Вычисл. мех. сплош. сред. – 2014. – Т. 7, № 2. – С. 200-207. DOI

4. Goldobin D.S., Brilliantov N.V. Diffusive counter dispersion of mass in bubbly media // *Phys. Rev. E.* – 2011. – Vol. 84. – 056328. DOI
5. Goldobin D.S. Non-Fickian diffusion affects the relation between the salinity and hydrate capacity profiles in marine sediments // *Comptes Rendus Mécanique.* – 2013. – Vol. 341, no. 4-5. – P. 386-392. DOI
6. Goldobin D.S., Brilliantov N.V., Levesley J., Lovell M.A., Rochelle C.A., Jackson P.D., Haywood A.M., Hunter S.J., Rees J.G. Non-Fickian diffusion and the accumulation of methane bubbles in deep-water sediments // *Eur. Phys. J. E.* – 2014. – Vol. 37. – 45. DOI
7. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I // *Phys. Rev.* – 1931. – Vol. 37. – P. 405-426. DOI
8. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. II // *Phys. Rev.* – 1931. – Vol. 38. – P. 2265-2279. DOI
9. De Groot S.R., Mazur P. *Non-equilibrium thermodynamics.* – NY: Dover, 1984. – 528 p.
10. Semenov S.N. Statistical thermodynamic expression for the Soret coefficient // *Europhys. Lett.* – 2010. – Vol. 90, no. 5. – 56002. DOI
11. Wittko G., Köhler W. Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d₁₂ // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – 014506. DOI

References

1. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport Phenomena.* NY: Wiley, 2007. 2nd ed.
2. Lyubimova T.P., Parshakova Y.N. Influence of rotational vibrations on heat and mass transfer during vertical Bridgman growth germanium crystals *Vycisl. meh. splos. sred – Computational Continuum Mechanics*, 2008, vol. 1. no. 1, pp. 57-67. DOI
3. Lyubimova T.P., Zubova N.A. Stability of ternary mixtures mechanical equilibrium in a square cavity with vertical temperature gradient. *Vycisl. meh. splos. sred – Computational Continuum Mechanics*, 2014. Vol. 7, no. 2, pp. 200-207. DOI
4. Goldobin D.S., Brilliantov N.V. Diffusive counter dispersion of mass in bubbly media. *Phys. Rev. E.*, 2011, vol. 84, 056328. DOI
5. Goldobin D.S. Non-Fickian diffusion affects the relation between the salinity and hydrate capacity profiles in marine sediments. *Comptes Rendus Mécanique*, 2013, vol. 341, no. 4-5, pp. 386-392. DOI
6. Goldobin D.S., Brilliantov N.V., Levesley J., Lovell M.A., Rochelle C.A., Jackson P.D., Haywood A.M., Hunter S.J., Rees J.G. Non-Fickian diffusion and the accumulation of methane bubbles in deep-water sediments. *Eur. Phys. J. E*, 2014, vol. 37, 45. DOI
7. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys. Rev.*, 1931, vol. 37, pp. 405-426. DOI
8. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Phys. Rev.*, 1931, vol. 38, pp. 2265-2279. DOI
9. De Groot S.R., Mazur P. *Non-equilibrium thermodynamics.* NY: Dover, 1984. 528 p.
10. Semenov S.N. Statistical thermodynamic expression for the Soret coefficient. *Europhys. Lett.*, 2010, vol. 90, no. 5, 56002. DOI
11. Wittko G., Köhler W. Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d₁₂. *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 123, 014506. DOI

Поступила в редакцию 25.11.2015; опубликована в электронном виде 30.03.2016