

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

О термодинамике массопереноса в неизотермических молекулярных жидкких смесях

С.Н. Семёнов, М.Е. Шимпф

Проведено последовательное рассмотрение массопереноса в неизотермической бинарной молекулярной смеси с помощью термодинамики неравновесных процессов, которое впервые позволяет получить описание массопереноса в непротиворечивой и однозначной форме. Сравниваются между собой термодинамический и гидродинамический подходы. Показано, что неравновесная термодинамика и физико-химическая гидродинамика, по существу, дают одинаковые результаты для молекулярных систем. Определены границы применимости рассматриваемого варианта термодинамического подхода для больших частиц.

PACS numbers: 05.70.Ln, 66.10.C-

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200910d.1105

Содержание

1. Введение (1105).
 2. Термодинамические выражения для теплот переноса. Закрытые стационарные системы (1107).
 3. Открытые и нестационарные системы и динамический градиент давления (1108).
 4. Вычисление $\partial\mu^*/\partial T$: микроскопический подход (1111).
 5. Заключение (1114).
- Список литературы (1115).

1. Введение

Цель данной статьи — уточнение и расширение термодинамического подхода к описанию массопереноса в жидкких смесях и сравнение результатов с результатами гидродинамического подхода. Для упрощения мы рассмотрим простую бинарную смесь неионных частиц, имеющих молекулярные размеры, и по возможности обобщим полученные результаты для многокомпонентных и полимерных систем. Затем вычислим равновесно-термодинамические параметры с помощью методов статистической физики и сравним результаты этих вычислений с результатами для разбавленных систем, полученными на основе гидродинамического подхода.

Термодинамические уравнения массопереноса в жидкости хорошо известны [1–3]. Они основаны как на уравнениях равновесной термодинамики (уравнения Гиббса и Гиббса–Дюгема), так и на уравнениях для

термодинамических сил и потоков, полученных исходя из неравновесной термодинамики. Неравновесно-термодинамический подход основан на выражении для скорости производства энтропии

$$\sigma = \mathbf{J}_e \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_1 \nabla \left(\frac{\mu_1}{T} \right) - \mathbf{J}_2 \nabla \left(\frac{\mu_2}{T} \right). \quad (1)$$

Здесь \mathbf{J}_e — поток энергии, \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 — массовые потоки компонентов, μ_1 и μ_2 — их химические потенциалы, T — температура. Поток энергии и распределение температуры в жидкости считаются заданными [3, гл. 16], в то время как потоки массы определяются уравнениями непрерывности

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i, \quad (2)$$

где n_i — численная объёмная концентрация i -го компонента, t — время. Термодинамика необратимых процессов определяет потоки массы как [1–3]

$$\mathbf{J}_i = -n_i L_i \nabla \frac{\mu_i}{T} - n_i L_{iQ} \nabla \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где L_i и L_{iQ} — кинетические коэффициенты, относящиеся к отдельным молекулам.

Второй член в правой части уравнения (3) описывает перекрёстные эффекты между потоками масс и тепловой энергией.

В уравнении (3) химические потенциалы обычно выражаются через концентрации компонентов и другие измеряемые параметры системы ([3, гл. 16]; [4, гл. 6]):

$$\nabla \mu_k = \sum_{l=1}^2 \frac{\partial \mu_k}{\partial n_l} \nabla n_l - \bar{v}_k \nabla P + \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \nabla T, \quad (4)$$

где P — внутреннее макроскопическое давление в системе, $\bar{v}_k = \partial \mu_k / \partial P$ — парциальный молекулярный

С.Н. Семёнов. Институт биохимической физики РАН,
ул. Косыгина 4, 119334 Москва, Российская Федерация
E-mail: sem@triniti.ru

М.Е. Шимпф. Department of Chemistry, Boise State University,
Boise, ID USA

Статья поступила 27 января 2009 г.,
после доработки 15 июля 2009 г.

объём*. Подстановка (4) в (3) даёт

$$\mathbf{J}_i = \frac{n_i L_i}{T} \left\{ - \sum_{k=1}^2 \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \nabla n_k + \bar{v}_i \nabla P + \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) - \frac{L_i Q}{T L_i} \right] \nabla T \right\}. \quad (5)$$

Выражение в квадратных скобках в правой части уравнения (5) можно записать в квазитермодинамической форме с использованием параметров $h_i = \mu_i - T \partial \mu_i / \partial T$ и $q_i = L_i Q / L_i$, которые определяются как молекулярная энталпия и молекулярная теплота переноса соответственно [1–3]. В то время как молекулярная энталпия h_i является собственно термодинамическим параметром, теплота переноса q_i представляет собой просто отношение двух кинетических коэффициентов — динамических параметров. Несколько нам известно, общих доказательств чисто термодинамической природы теплоты переноса не существует. Но для частного случая смеси идеальных газов в [2] показано, что теплота переноса — это чисто термодинамический параметр. Выяснение связи теплоты переноса с термодинамическими параметрами, несомненно, представляет интерес, поскольку главный параметр, характеризующий распределение концентрации компонентов смеси в неоднородном температурном поле, так называемый коэффициент Сорэ, обычно выражается через теплоту переноса [1, 2, 5, 6]. В работе [6] приведены многочисленные ссылки на различные подходы к вычислению теплоты переноса. Более подробно связь между теплотой переноса и термодинамическим параметрами будет обсуждаться в разделе 2.

Уравнения (2) и (5) должны быть дополнены уравнением для макроскопического градиента давления в системе. Самый простой подход заключается в том, чтобы считать давление постоянным [1–4]. Однако давление в системе с неоднородным распределением температуры и концентрации не может быть постоянным. Для разбавленных систем это следует из термодинамического уравнения для парциального осмотического давления компонента $P_i = k T n_i$. Другой аргумент в пользу установления градиента давления в системе — уравнение Гиббса–Дюгема [1–6]:

$$\nabla P = \sum_{i=1}^2 n_i \left(\sum_{k=1}^2 \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \nabla n_k + \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \nabla T \right). \quad (6)$$

Уравнение (6) обеспечивает потенциальность термодинамических функций, делая их зависимыми только от начальных и конечных значений параметров обратимого процесса, и выражает условия механического равновесия в системе. В работе [6] градиент давления считается равным нулю. В [7] выводится уравнение, эквивалентное уравнению (6), которое используется для вычисления кинетических коэффициентов, но уравнения для потоков массы игнорируются. В [8] выражение для потока массы получают из уравнения Крамерса и используют его для вычисления кинетических коэффициентов, но не учиты-

вают наличие градиента давления, необходимого для поддержания механического равновесия. В [8–10] рассматривается также термофоретическая сила, вызываемая градиентом кинетической энергии изолированной частицы, находящейся в жидкости, при наличии градиента температуры. При этом вопрос: а не действует ли такая же сила на молекулы самой жидкости и что из этого следует? — не рассматривается.

Уравнение (6) Гиббса–Дюгема выражает условие механического равновесия в системе: объёмные силы различного происхождения выражаются через соответствующие градиенты химического потенциала [1–3]. Эти силы могут быть связаны с градиентами физических параметров, от которых зависит химический потенциал: температуры, давления, концентрации компонентов и т.д. Аналогично, уравнение (4) — это уравнение для полной силы, действующей на частицу. Объёмные силы уравновешиваются градиентом давления, устанавливающимся в системе. Такое механическое равновесие должно устанавливаться как в целом в системе, так и на локальном молекулярном уровне, когда сумма всех объёмных сил вокруг рассматриваемой частицы должна быть равна нулю для установления стационарного состояния рассматриваемой частицы. Последнее условие должно выполняться, по крайней мере, в изотермической равновесной системе, где все частицы в среднем неподвижны.

Условие механического равновесия в изотермической однородной системе, как и применение уравнений (1)–(6) в целом, тесно связано с принципом локального равновесия для неравновесных и неоднородных систем. В статьях [11, 12] утверждается, что при термофорезе локальное равновесие нарушается, поскольку на характерном размере частицы изменение свободной энергии может быть сравнимым с тепловой энергией частицы. При этом согласно вычислениям авторов [11, 12] реальное изменение свободной энергии на размере частицы не превышает нескольких процентов от величины kT , даже для частиц с самым большим, микронным, размером. Аргументов в пользу этого утверждения не приводится. Сомнения по поводу его справедливости возникают уже потому, что при одинаковом градиенте температуры для частиц большего размера локальное равновесие должно нарушаться раньше, чем для меньших частиц, поскольку для первых перепад температуры больше. Очень трудно согласиться с тем, что локальное равновесие может выполняться, например, для молекул, но не выполняться для коллоидных частиц в тех же условиях.

В действительности условия соблюдения принципа локального равновесия хорошо изучены и относятся скорее к условиям малости изменений свойств на молекулярном масштабе или на масштабе длины свободного пробега. Подробно этот вопрос обсуждается в книге [13], где можно найти ссылки и на более ранние работы. Кратко, условия соблюдения принципа локального равновесия выражаются как малость относительного изменения температуры и малость изменения скорости молекул по сравнению со скоростью звука на длине свободного пробега. Согласно [13], для газа это соответствует градиенту температуры примерно 10^5 K cm^{-1} . Для жидкости, в которой значения теплопроводности и скорости звука выше, а длина свободного пробега меньше, это условие заведомо должно выполняться, поскольку в экспериментах величина градиента температуры не пре-

* Заметим, что в гл. 6 нового издания книги Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица *Гидродинамика* (М.: Физматлит, 2006) градиент давления определяется уравнением Гиббса–Дюгема.

восходит 10^4 К см $^{-1}$. Поэтому мы будем считать, что принцип локального равновесия выполняется для рассматриваемых неизотермических систем.

Уравнения (2)–(6) дополняются уравнениями, связывающими потоки или концентрации компонентов:

$$v_1 \mathbf{J}_1 + v_2 \mathbf{J}_2 = \mathbf{J}, \quad (7)$$

где \mathbf{J} — общий поток массы через систему. В замкнутой системе, где нет обмена частицами с окружающей средой, $\mathbf{J} = 0$. Уравнение (7) может быть также записано в форме

$$\phi_1 + \phi_2 = 1, \quad (8)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 — объёмные доли соответствующих компонентов. Если учитывать уравнение (8), то мы не можем рассматривать концентрации компонентов как независимые переменные. Член $\sum_{l=1}^2 \frac{\partial \mu_k}{\partial n_l} \nabla n_l$ в уравнениях (4)–(6) может быть представлен как градиент сложной функции $\mu_k = \mu_k[n_2, n_1(n_2)]$. Переходя к новым, более удобным переменным — объёмным долям $\phi_2 = \phi$, $\phi_1 = 1 - \phi$ — согласно (8), получаем

$$\sum_{l=1}^2 \frac{\partial \mu_k}{\partial n_l} \nabla n_l = \frac{\partial \mu_k}{\partial \phi_2} \nabla \phi_2 + \frac{\partial \mu_k}{\partial \phi_1} \frac{\partial \phi_1}{\partial \phi_2} \nabla \phi_2 = 2 \frac{\partial \mu_k}{\partial \phi} \nabla \phi, \quad (9)$$

где учтено, что $\partial \mu_k / \partial \phi_2 = -\partial \mu_k / \partial \phi_1$ и $\partial \phi_1 / \partial \phi_2 = -1$, как следует из (8).

2. Термодинамические выражения для теплот переноса. Закрытые стационарные системы

Подставляя (6) и (9) в уравнение (5) для потока массы, мы получаем два уравнения для потоков массы компонентов, выраженных через объёмную долю второго компонента ϕ :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= \frac{L_1}{Tv_1} \left[\phi(1-\phi) \left(2 \frac{\partial \mu^*}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \nabla T \right) + \right. \\ &\quad \left. + (1-\phi)(\mu_1 - q_1) \frac{\nabla T}{T} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2 &= \frac{L_2}{Tv_1} \left[-\phi(1-\phi) \left(2 \frac{\partial \mu^*}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \nabla T \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{v_1}{v_2} \phi(\mu_2 - q_2) \frac{\nabla T}{T} \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

При выводе уравнений (10) и (11) мы полагали парциальные молекулярные объёмы \bar{v}_k равными удельным молекулярным объёмам v_k . Эта замена даёт ошибку не более нескольких десятых долей процента для очень большого количества веществ. Введён также объединённый химический потенциал, определяемый как

$$\mu^* = \mu_2 - \frac{v_2}{v_1} \mu_1. \quad (12)$$

Объединённый химический потенциал μ^* для характеристики бинарной смеси вводится уже в [1, 2], он широко используется и в современных работах (см., например, [5–7]). Сходный параметр был введён в [4]. Однако там считалось, что изотермическую бинарную смесь можно охарактеризовать одним-единственным кинетическим коэффициентом. Такой кинетический коэффициент в обеих разбавленных системах должен переходить в известные выражения Стокса – Эйнштейна. С

одним-единственным кинетическим коэффициентом, описывающим потоки, это сделать невозможно. Таким образом, в уравнениях (10) и (11) предпочтительнее сохранить различные кинетические коэффициенты, не являющиеся одинаковыми априори. При этом коэффициент диффузии, как показано в разделе 3, может быть вычислен при любой концентрации, если известны вязкость и гидродинамические радиусы компонентов.

Уравнение (12) даёт видимое преобладание роли химического потенциала растворителя для больших молекул, для которых $v_2/v_1 \gg 1$. Для таких частиц их массовая диффузия и термодиффузия, на первый взгляд, не зависят от свойств частицы, не считая её объёма, а зависят только от свойств растворителя. Это позволило авторам обзора [14] утверждать, что выражения, содержащие объединённый химический потенциал (12), дают соотношения, не имеющие физического смысла. Но в работах [7, 15] показано, что объединённый химический потенциал в любом случае представляет собой просто параметр, пропорциональный осмотическому давлению в системе. В разделе 4 показано, что при более подробном рассмотрении с использованием микроскопического подхода на основе статистической теории возмущений получается несколько иная реальная картина и предлагаемый подход заведомо работает, если размеры взаимодействующих молекул или их взаимодействующих фрагментов сравнимы с характерной длиной изменения потенциала их взаимодействия. Случай более крупных частиц, для которых длина изменения потенциала взаимодействия заведомо меньше их размера, требует отдельного рассмотрения.

В [15] проблему массопереноса для коллоидных частиц пытаются решить с помощью равновесной термодинамики, игнорируя производство энтропии и существование соответствующих потоков.

Хотя выше мы воспользовались динамическими аргументами, далее мы рассмотрим чисто термодинамические аспекты описания системы. Они представляют наибольший интерес, поскольку упомянутый единий коэффициент диффузии вводился в [4], вероятно, именно для того, чтобы преодолеть возникающие здесь трудности.

Уравнения (8), (10) и (11) определяют потоки массы в бинарной системе. Формально проблема, связанная с ними, заключается в том, что число уравнений больше, чем число неизвестных. У нас есть два уравнения для потоков и одно неизвестное — объёмная доля второго компонента. Для изотермической смеси эта проблема может быть снята, если использовать обсуждавшееся выше предположение [4] о том, что $L_1 = L_2$. Тогда уравнения (10) и (11) становятся эквивалентными. Но этот подход не работает для системы, в которой существует градиент температуры. Более распространённый подход [1–3, 5, 6] заключается в том, что один из компонентов считается растворителем и для него распределение концентрации получают из уравнений (7), (8), а другой считается растворённым веществом, распределение концентрации которого описывается одним из уравнений (10), (11). То есть одно из уравнений для потоков массы просто игнорируется. В [7] игнорируются оба уравнения для потоков, т.е. производство энтропии в неравновесной системе, и для вычисления распределения концентрации растворителя (или его химического потенциала) используется соответствующая форма уравнения

Гиббса–Дюгема. Во всех остальных известных нам работах используется одно из уравнений (10) и (11) для растворённого вещества. А поток растворителя находится затем из уравнения (7).

Ещё можно понять интуитивное применение таких подходов к разбавленным системам, когда может быть проведено чёткое различие между растворителем и растворённым веществом. Но в концентрированных смесях, где концентрации компонентов сравнимы, выбор растворителя и растворённого вещества становится совершенно произвольным. В результате для бинарной смеси мы будем иметь два равноправных варианта описания поведения системы. Для тернарной системы число возможных вариантов описания возрастает до трёх и т.д. С нашей точки зрения, это означает, что проблема требует иного решения, которое дало бы возможность сделать уравнения (10), (11) для потоков совместными с уравнением (7).

Рассмотрение уравнений (10) и (11) выявляет и другую проблему, связанную с этими уравнениями. Потоковые члены в уравнениях (10), (11), пропорциональные $\nabla T/T$, описывают массоперенос чистых компонентов в неизотермической системе. Причём этот массоперенос никак не связан с наличием или отсутствием стенок и соответствующего термоосмоса. Авторы настоящей статьи не знают никаких причин для такого массопереноса, и он никогда не наблюдался в экспериментах. Поэтому представляется естественным предположить, что эти члены должны быть устраниены из уравнений для потоков массы. Легче всего это сделать, предположив существование общих соотношений между теплотой переноса и соответствующим химическим потенциалом компонента:

$$\mu_1 = q_1, \quad (13)$$

$$\mu_2 = q_2. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) определяют теплоты переноса как термодинамические параметры, позволяя тем самым выразить массовый поток, вызванный наличием градиента температуры и приводящий к возникновению градиента концентрации в однородной смеси, как величину, пропорциональную $(\partial\mu^*/\partial T)\nabla T$. Если вспомнить, что удельная молекулярная энтропия компонента определяется как $s_{1,2} = \partial\mu_{1,2}/\partial T$, то мы можем говорить о чисто энтропийной природе такого массопереноса, традиционно связываемого с термодиффузией. Таким образом, устранение "лишних" членов из уравнений массопереноса позволяет дать термодинамическое определение теплоты переноса и определить термодиффузию как чисто энтропийный процесс.

Использование только одних уравнений (13) и (14) не может обеспечить совместность уравнений (10) и (11) для всех случаев. Необходимо ещё условие, выражающее стационарность и замкнутость системы:

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_2 = 0. \quad (15)$$

Только при таких условиях уравнения (7), (10), (11) становятся совместными. Таким образом, однозначное термодинамическое описание массопереноса в бинарной смеси при наличии градиента температуры возможно только для замкнутой стационарной системы. Для открытых и/или нестационарных систем неравновесная термодинамика в имеющейся формулировке не может

однозначно предсказать поведение системы. Эта ситуация будет обсуждаться в разделе 3.

Используя любое из ставших теперь совместными уравнений (7) и (8), мы можем получить выражение для коэффициента Сорэ S_T — основного физического параметра, характеризующего стационарное неоднородное распределение концентрации, устанавливающееся вследствие взаимного уравновешивания термодиффузионного и диффузионного потоков:

$$S_T = -\frac{\nabla\phi}{\phi(1-\phi)\nabla T} = -\frac{\partial\mu^*/\partial T}{2\phi(1-\phi)\partial\mu^*/\partial\phi}. \quad (16)$$

Уравнение (16) позволяет вычислить коэффициент Сорэ для систем с известными концентрационными и температурными зависимостями химических потенциалов компонентов. Традиционно, положительные коэффициенты Сорэ соответствуют обогащению смеси рассматриваемым компонентом в более холодной области. В экспериментах [16] исследуются сильно разбавленные системы ($\phi \ll 1$), для которых выражение (16) принимает вид

$$S_T = -\frac{\partial\mu_2^0/\partial T - (v_2/v_1)(\partial\mu_1^0/\partial T)}{2kT}, \quad (17)$$

где μ_1^0 — химический потенциал чистого растворителя, μ_2^0 — химический потенциал изолированной частицы, находящейся в растворителе. При выводе уравнения (17) учитывалось, что отношение v_2/v_1 практически не изменяется при изменении температуры, поскольку в разбавленной системе температурные зависимости обоих молекулярных объёмов определяются происходящими в растворителе процессами, связанными с тепловым движением его молекул.

3. Открытые и нестационарные системы и динамический градиент давления

В открытой системе поток массы компонентов может отличаться от нуля из-за наличия потока массы через границы системы. В нестационарной закрытой системе потоки массы компонентов \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 отличны от нуля, хотя общий поток массы в системе \mathbf{J} равняется нулю. Как следствие, в таких системах давление уже не может определяться уравнением Гиббса–Дюгема и для его вычисления необходим другой подход.

Используя чисто кинетический подход, ранее мы получили с помощью уравнения Фоккера–Планка уравнения массопереноса [17, 18], в которых динамические параметры, коэффициенты перекрёстной диффузии и термодиффузии вычислялись с использованием уравнений гидродинамики. В этом подходе макроскопический градиент давления вычислялся из уравнений типа уравнения непрерывности (2) и уравнения (8). Такой же подход может использоваться и для решения уравнений для потоков, полученных с помощью неравновесной термодинамики.

В этом случае уравнения непрерывности принимают вид

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \nabla \left[\frac{L_1(1-\phi)}{T} \left(2 \frac{\partial\mu_1}{\partial\phi} \nabla\phi - v_1\nabla P + \frac{\partial\mu_1}{\partial T} \nabla T \right) \right], \quad (18)$$

$$-\frac{\partial\phi}{\partial t} = \nabla \left[\frac{L_2\phi}{T} \left(2 \frac{\partial\mu_2}{\partial\phi} \nabla\phi - v_2\nabla P + \frac{\partial\mu_2}{\partial T} \nabla T \right) \right]. \quad (19)$$

В уравнениях (18) и (19) принимается во внимание определение теплот переноса в соответствии с уравнениями (13) и (14). Решая систему уравнений (18) и (19) с учётом (8) относительно параметров ϕ и ∇P , мы получаем

$$\begin{aligned} \nabla P = & \frac{1}{v_2[(v_1/v_2)(1-\phi) + (L_2/L_1)\phi]} \times \\ & \times \left\{ -\frac{\mathbf{J}}{L_1} + 2 \left[(1-\phi) \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi} + \frac{L_2}{L_1} \phi \frac{\partial \mu_2}{\partial \phi} \right] \nabla \phi + \right. \\ & \left. + \left[(1-\phi) \frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{L_2}{L_1} \phi \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right] \nabla T \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} = & \frac{L_2}{T} \times \\ & \times \nabla \left[\frac{\phi(1-\phi)(2(\partial \mu^*/\partial \phi) \nabla \phi + (\partial \mu^*/\partial T) \nabla T) - \phi \mathbf{J}/L_1}{1-\phi + L_2 v_2/(L_1 v_1) \phi} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Сравнение уравнения (21) с уравнением (14) для стационарной смеси показывает наличие в (21) дополнительного дрейфового члена $\phi \mathbf{J}/L_1$, пропорционального потоку массы через открытую систему. Уравнение (20) содержит член $-\mathbf{J}/L_1$, описывающий соответствующий компонент градиента давления. Дополнительный компонент потока массы обусловлен бародиффузией в динамическом градиенте давления, связанном с вязкой диссиляцией в системе. Параметр \mathbf{J} не зависит от координат в системе, но определяется переносом массы через границы системы и может изменяться со временем. Математически параметр \mathbf{J} определяется граничными условиями к уравнению (19).

В открытой, но стационарной системе молекулы, поступающие в систему через одну из граничных поверхностей, могут покидать систему, проходя через другую поверхность, создавая дрейф молекул, независимый от наличия градиентов концентрации или температуры. Этот дрейф определяется условиями на границах и не зависит от какой-либо силы, приложенной к системе. Например, система может иметь источник молекул одного вида на одной граничной поверхности и их сток на другой граничной поверхности. При перемещении между источником и стоком молекулы данного вида испытывают вязкое трение, создающее динамический градиент давления, который обуславливает бародиффузию как молекул данного вида, так и молекул другого вида. Этот дополнительный градиент давления, связанный с вязким трением, не учитывается в уравнении Гиббса–Дюгема, описывающем баланс сил.

Уравнения (6) и (10), (11) описывают находящуюся в гидростатическом равновесии систему, в которой нет вязкого трения, связанного с существованием потока вещества, обусловленного обменом вещества с окружающей средой. В отличие от уравнения Гиббса–Дюгема, уравнение (20), которое также описывает баланс сил, учитывает наличие сил вязкого трения и компенсирующий их динамический градиент давления для открытых и нестационарных систем. Для закрытой стационарной системы, в которой $\mathbf{J} = 0$, $\partial \phi / \partial t = 0$, уравнение (21)

преобразуется в следующее:

$$\phi(1-\phi) \left(2 \frac{\partial \mu^*}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \nabla T \right) = 0, \quad (22)$$

к которому сводятся также уравнения (10), (11), если учитывать предложенные выражения для теплоты переноса (13), (14).

Динамический градиент давления также может устанавливаться в системе, в которой имеется взаимодействие компонентов со стенками. Адсорбция на стенах может вызывать отток молекул из системы, а их десорбция — приток молекул в неё. Разумеется, эти потоки исчезают, когда процесс адсорбции–десорбции достигает равновесия.

Однако в некоторых экспериментах по термодиффузии система подвергается периодическим изменениям температуры, например в методе, использующем запись динамической температурной решётки для наблюдения термодиффузии [19]. В этом методе температурная решётка записывается в жидкости с использованием инфракрасного лазера, работающего в импульсном режиме. При этом изменяется и температура стенок, а следовательно, и равновесная константа адсорбции, в связи с чем потоки вещества изменяются во времени, что приводит к периодическому притоку и оттоку вещества в системе. Предварительный анализ показывает, что времена релаксации потоков вещества на стени и со стено до наступления стационарного состояния могут составлять порядка нескольких микросекунд и такие нестационарные потоки вещества, обусловленные изменением температуры стенок, могут наблюдаться с помощью динамических температурных решёток.

Для разбавленной изотермической системы уравнение (21) должно принимать стандартную форму уравнения диффузии. Поэтому мы должны определить кинетические коэффициенты как $L_i = D_i(\phi)/(2k)$, где D_i представляет собой коэффициент диффузии по Стоксу–Эйнштейну, который отвечает реальному гидродинамическому радиусу соответствующей молекулы и вязкости реальной жидкой смеси при рассматриваемой концентрации. При этом отношение $L_2 v_2 / (L_1 v_1)$ не зависит от концентрации, если гидродинамические радиусы компонентов не изменяются. В экспериментах с использованием оптических методов изучения динамики флюктуаций эффективный коэффициент диффузии определяют по скорости затухания флюктуаций. Согласно уравнению (21) эффективный коэффициент диффузии имеет следующую зависимость от концентрации:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_2(\phi)}{kT} \frac{\phi(1-\phi) \partial \mu^*/\partial \phi}{1-\phi + D_2 v_2 / (L_1 v_1) \phi}. \quad (23)$$

Коэффициент диффузии, который определяется уравнением (23), может быть вычислен для системы смешиваемых органических растворителей с использованием параметров растворимости [20, 21].

При температурах, заметно превышающих критическую температуру расслоения, растворы могут считаться идеальными и можно использовать следующие известные выражения:

$$\mu_1(\phi) = \mu_1^0 + kT \ln(1-\phi), \quad (24)$$

$$\mu_2(\phi) = \mu_2^0 + kT \ln \phi. \quad (25)$$

Для таких систем эффективный коэффициент диффузии (23) принимает вид

$$D_{\text{eff}} = D_2(\phi) \frac{1 + (v_2/v_1 - 1)\phi}{1 - \phi + D_2 v_2/(D_1 v_1)\phi}. \quad (26)$$

Выражение (26) хорошо описывает коэффициент диффузии для всех концентраций, если раствор может считаться идеальным. Для разбавленных систем фактор динамической бародиффузии $(1 - \phi + D_2 v_2/(D_1 v_1)\phi)^{-1}$ обращается в единицу и выражение для коэффициента диффузии (23) преобразуется в известное выражение Стокса–Эйнштейна для изолированной молекулы в соответствующем компоненте в чистом виде. Если такой фактор отсутствует, как в модели [7] или в [4], то предельный переход может быть обеспечен только для одного разбавленного раствора из двух возможных, даже в идеальных растворах.

В полуразбавленных растворах концентрационная зависимость эффективного коэффициента диффузии обычно описывается с помощью второго вириального коэффициента [22]. Этот подход основывается на представлении объединённого химического потенциала через осмотическое давление Π (см., например, [7, 9]). В этом приближении изотермический коэффициент диффузии обычно записывается в виде

$$D_{\text{eff}} = D_2(\phi = 0) \frac{v_2}{kT} \frac{\partial \Pi / \partial \phi}{1 + (5/2)\phi}, \quad (27)$$

где осмотическое давление выражается с использованием второго вириального коэффициента B как [22]

$$\Pi = kT \frac{\phi}{v_2} \left(1 + B \frac{\phi}{v_2} \right). \quad (28)$$

Уравнение (27) содержит известное выражение для вязкости разбавленных жидких смесей

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right),$$

где η_0 — вязкость бесконечно разбавленного раствора [4]. При этом уравнение (23) принимает вид

$$\begin{aligned} D_{\text{eff}} &= \frac{D_2}{kT} \frac{\phi(1 - \phi) \partial \mu^*/\partial \phi}{(1 - \phi + D_2 v_2/(D_1 v_1)\phi)(1 + (5/2)\phi)} \approx \\ &\approx D_2(\phi = 0) \left[1 - \left(\frac{2B}{v_2} - \frac{D_2 v_2}{D_1 v_1} - \frac{3}{2} \right) \phi \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Если пренебречь влиянием динамического градиента давления и связанной с ним бародиффузии, то концентрационная зависимость эффективного коэффициента диффузии приобретает вид [22]

$$D_{\text{eff}} = D_2(\phi = 0) \left[1 - \left(\frac{2B}{v_2} - \frac{5}{2} \right) \phi \right]. \quad (30)$$

Применение уравнения (30) для вычисления второго вириального коэффициента является распространённой практикой, например, в физике полимеров [22]. Второй вириальный коэффициент используют как параметр, характеризующий межмолекулярное взаимодействие. Для невзаимодействующих частиц второй вириальный

коэффициент B принимает значение $8v_2$, где $8v_2$ — объём, недоступный для других частиц из-за присутствия рассматриваемой частицы. С помощью этого параметра мы можем оценить относительный вклад динамической бародиффузии в определение второго вириального коэффициента как $(2/27)|D_2 v_2/(D_1 v_1) - 1|$. В смеси метанола и этанола с молярными объёмами 41 и 58 см³ соответственно [23] и практически одинаковыми гидродинамическими радиусами [24] вклад динамической бародиффузии составляет примерно 3 %. Для смеси метанол/*n*-пропанол, где $v_1/v_2 \approx 41/75$, этот вклад равняется примерно 6 %.

При этом сами вторые вириальные коэффициенты для таких смесей, выраженные как B/v_2 , должны быть практически одинаковыми, поскольку межмолекулярные взаимодействия в этих системах различаются очень мало. Такие эффекты в концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии являются вполне измеряемыми с помощью стандартных оптических методов. Для макромолекул они должны быть ещё более заметными. Таким образом, динамическая бародиффузия должна учитываться при измерении второго вириального коэффициента, получаемого из концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии.

Динамическая бародиффузия должна оказывать ещё более сильное влияние на процессы с участием макромолекул, поскольку её вклад определяется параметром $D_2 v_2/(D_1 v_1)$, который сильно увеличивается по сравнению с таковым для низкомолекулярных соединений. Например, Duhr и Braun [16] наблюдали термодиффузию молекул ДНК длиной от 50 до 50000 пар оснований при концентрациях от 1 пМ до 1 мкМ. Авторы статьи [16] сообщают об уменьшении коэффициента термодиффузии ДНК при увеличении длины цепи. В настоящее время теоретического объяснения этим результатам нет. Согласно принятой сейчас теории коэффициент термодиффузии (термофоретическая подвижность, скорость движения при единичном градиенте температуры) макромолекул и коллоидных частиц не должен зависеть от их "макроскопических" размеров, а должен определяться только размерами "микроскопических" неоднородностей типа мономеров (см., например, обзор [14] или оригинальную работу де Жена [25]). Для полимера — это характерный размер порядка размера мономерной единицы. На основе результатов настоящей статьи данные [16] могут получить, по крайней мере, качественное объяснение.

Выражение для коэффициента термодиффузии согласно уравнению (21) имеет вид

$$D_T = \frac{D_2}{2kT} \frac{(1 - \phi) \partial \mu^*/\partial T}{1 - \phi + D_2 v_2/(D_1 v_1)\phi}. \quad (31)$$

Согласно уравнению (31) коэффициент термодиффузии обращается в нуль при $\phi \approx 1$. В разбавленном растворе, при $\phi \ll 1$, числитель уравнения (31) принимает форму, соответствующую уравнению (17). К сожалению, температурная производная объединённого химического потенциала для изолированной молекулы, как правило, неизвестна. Вычисление этой температурной производной с помощью методов статистической физики (см. раздел 4) даёт хорошее совпадение с результатами гидродинамического подхода. Поэтому для оценок мы

используем результаты гидродинамического подхода [17, 18]. В соответствии с этими результатами величина $D_2 \partial\mu^*/\partial T$ изменяется пропорционально квадрату размера "растворённой" молекулы или мономера. Об этом же говорят и скейлинговые оценки, сделанные намного ранее в [25]. Однако эти рассуждения верны только при $D_2 v_2/(D_1 v_1)\phi \ll 1$. В случае больших молекул или мономеров это условие может и не выполняться даже для разбавленных в термодинамическом смысле растворов, в которых $\phi \ll 1$. Когда $D_2 v_2/(D_1 v_1)\phi \ll 1$, коэффициент термодиффузии разбавленного раствора определяется как

$$D_T = \frac{D_1}{2kT} \frac{v_1 \partial\mu^*/\partial T}{v_2 \phi}. \quad (32)$$

Из уравнения (32) следует, что коэффициент термодиффузии обратно пропорционален молекулярному объёму частицы, если концентрация этих частиц достаточно высока. То есть обсуждаемая теория качественно объясняет уменьшение коэффициента термодиффузии при увеличении молекулярной массы ДНК как концентрационный эффект, обусловленный бародиффузией. Соответствующие оценки показывают, что условие $D_2 v_2/(D_1 v_1)\phi \geq 1$ выполняется, по крайней мере, для некоторых концентраций и размеров ДНК из диапазонов, исследованных в [16]. Важно отметить, что сделанные выше выводы могут быть верны только для макромолекул, находящихся в компактной конформации. Для макромолекул в форме клубка роль молекулярного объёма v_2 , как показано в многочисленных экспериментах, играет объём мономерной единицы.

Таким образом, рассматриваемая теория позволяет сформулировать в дополнение к стандартному термодинамическому определению разбавленного раствора $\phi \ll 1$ динамический критерий разбавленности

$$\frac{D_2 v_2}{D_1 v_1} \phi \ll 1.$$

Последний критерий означает малость вклада динамической бародиффузии и возможность термодинамического описания массопереноса с использованием уравнения Гиббса – Дюгема.

4. Вычисление $\partial\mu^*/\partial T$: микроскопический подход

В этом разделе мы вычислим параметр $\partial\mu^*/\partial T$ и сравним результат вычислений с результатами, полученными ранее с помощью гидродинамического подхода. В гидродинамическом подходе вычисляется локальное распределение давления вокруг частицы и решается уравнение Навье – Стокса с получением профиля скоростей течения жидкости вокруг частицы и соответствующих гидродинамических напряжений [14, 17, 18]. Затем вычисляется скорость движения частицы при наличии градиента температуры или коэффициент термодиффузии. Сравнение термодинамического и гидродинамического подходов к теории термофореза представляется важным, поскольку позволяет как проверить результаты предлагаемого способа, так и обсудить ряд проблем, возникающих при гидродинамическом подходе. Важным является также определение границ применимости предлагаемого способа, которые выявляются при таком сравнении.

При вычислении параметра $\partial\mu^*/\partial T$ удобнее всего обратиться к микроскопическому рассмотрению. Мы ограничимся здесь случаем предельного разбавления, в котором вычисляется температурная производная химического потенциала изолированной частицы. В этом случае мы можем воспользоваться термодинамической теорией возмущений [26, 27] и записать химический потенциал изолированной "растворённой" частицы в соответствии с его основным определением как изменение свободной энергии системы, вызванное её добавлением в эту систему:

$$\mu_2^0(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i \Phi_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{1i}) + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_2} + \delta \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{11}(\mathbf{r}_{1j} - \mathbf{r}_{1i}) \right] \right\rangle. \quad (33)$$

Здесь Φ_{11} и Φ_{12} — межмолекулярные потенциалы взаимодействия частица – растворитель и растворитель – растворитель соответственно, $\mathbf{p}^2/(2m_2)$ — кинетическая энергия частицы, выраженная через её импульс \mathbf{p} и массу m_2 . Последний член в правой части соответствует изменению энергии взаимодействия между молекулами растворителя, вызванному присутствием рассматриваемой частицы. Угловые скобки означают усреднение в обычном смысле, принятом в статистической термодинамике, с использованием гамильтониана системы, не возмущённой рассматриваемой частицей.

Усреднение кинетической энергии даёт $\langle \mathbf{p}^2/(2m_2) \rangle = 3kT/2$ как для изолированной "растворённой" частицы, так и для всех молекул растворителя. Поэтому при наличии градиента температуры соответствующая (одинаковая) сила должна действовать на все частицы в системе. Эта сила не может вызвать термофореза рассматриваемой частицы, а может привести только к движению жидкости как целого или к появлению градиента давления в системе, компенсирующего её действие, согласно уравнению Гиббса – Дюгема. Логично выбрать вторую возможность. Поэтому вызывает сомнение использование аналогичной силы, связанной с изменением кинетической энергии частицы, в качестве движущей силы термофореза, как это делается в [8–10]. Изменение взаимодействия молекул растворителя, связанное с присутствием в нём рассматриваемой частицы, может быть также описано как возникновение локального градиента давления ∇P вокруг частицы. Ниже мы обсудим способ его вычисления.

С учётом всех этих предположений градиент химического потенциала, соответствующего уравнению (33), может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu_2^0(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}} = & - \int_V \frac{\partial\Phi_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)}{\partial T} \nabla T(\mathbf{r}_1) n_1(\mathbf{r}_1) dV_1 + \\ & + \int_V \frac{\partial\Pi(\mathbf{r}_1)}{\partial T} \nabla T(\mathbf{r}_1) dV_1, \end{aligned} \quad (34)$$

где $n_1(\mathbf{r}_1)$ — локальное распределение численной концентрации молекул растворителя, \mathbf{r}, \mathbf{r}_1 — соответствующие радиусы-векторы, V — объём системы (исключая объём самой изолированной частицы), $\nabla = \partial/\partial\mathbf{r}_1$. В выражении (34) учтено, что согласно третьему закону Ньютона $\partial\Phi_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)/\partial\mathbf{r} = -\nabla\Phi_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ и в изотермической системе полная сила, действующая на "растворённую" частицу со стороны молекул растворителя,

равна нулю:

$$\int_V [-\nabla \Phi_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) n_1(\mathbf{r}_1) + \nabla \Pi(\mathbf{r}_1)] dV_1 = 0, \quad (35)$$

поэтому уравнение (35) может интерпретироваться как условие локального механического равновесия в среде вокруг "растворённой" частицы:

$$\nabla \Phi_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) n_1(\mathbf{r}_1) = \nabla \Pi(\mathbf{r}_1), \quad (36)$$

где объёмная сила $\nabla \Phi_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) n_1(\mathbf{r}_1)$ компенсируется градиентом давления $\nabla \Pi(\mathbf{r}_1)$. Заметим, что первый член в квадратных скобках в уравнении (35) совпадает, с учётом разницы в обозначениях, с выражением, полученным в [8]. Однако в [8] игнорируются условия для изотермической системы, формулируемые с помощью уравнений (35), (36), а также изменения, вносимые изолированной молекулой в растворитель.

Уравнение (36) может интерпретироваться как локальное соотношение Гиббса – Дюгема и использоваться для вычисления распределения давления. Согласно принципу локального равновесия соотношение между температурой, давлением и распределением частиц, задаваемое уравнением (36), должно выполняться также и в неизотермической неравновесной системе. В литературе [28] локальное распределение $n_1(\mathbf{r}_1)$ часто выражают через парную корреляционную функцию, но мы этого делать не будем, поскольку вычисление корреляционных функций в жидкости крайне затруднительно. Вместо этого мы примем некоторые простые предположения о распределении концентрации, которые могут обеспечить хорошее согласие с экспериментом. Если частица не взаимодействует с молекулами растворителя, а взаимодействует только с молекулами растворённого в нём поверхностно-активного вещества, имеющего низкую концентрацию, то

$$n_1(\mathbf{r}_1) \approx n_0 \exp\left(-\frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{kT}\right), \quad (37)$$

где n_0 — концентрация молекул поверхностно-активного вещества вдали от частицы, находящейся в точке $\mathbf{r} = 0$. При этом согласно уравнению (36) локальное распределение давления приобретает вид

$$\Pi(\mathbf{r}_1) - \Pi_0 = n_0 k T \left[\exp\left(-\frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (38)$$

Выражение (38), которое широко используется в теории диффузио- и термофореза коллоидных частиц [29], представляет собой обычное распределение осмотического давления в поле силового потенциала изолированной частицы.

В другом крайнем случае, когда частица взаимодействует со всеми молекулами растворителя, но распределение концентрации не может при этом заметно измениться, поскольку вокруг частицы просто отсутствует необходимый для этого свободный объём, можно приближённо считать, что

$$n_1(\mathbf{r}_1) \approx \frac{1}{v_1}. \quad (39)$$

При этом локальное давление даётся выражением

$$\Pi(\mathbf{r}_1) - \Pi_0 = \frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{v_1}. \quad (40)$$

В соотношениях (38), (40) Π_0 — макроскопическое давление, которое не изменяется существенно на молекулярных масштабах, но необязательно является однородным в макроскопическом масштабе.

Выражения (38) и (40) позволяют вычислить градиент давления в уравнении (34) и силу, действующую на частицу.

Вычисление градиента из уравнения (38) даёт

$$\begin{aligned} \nabla \Pi(\mathbf{r}_1) &= \nabla \Pi_0 + \\ &+ n_0 k \left\{ \exp\left(-\frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{kT}\right) \left[1 + \frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{kT} \right] - 1 \right\} \nabla T(\mathbf{r}_1) - \\ &- n_0 \exp\left(-\frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{kT}\right) \frac{\partial \Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{\partial T} \nabla T(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (41)$$

А вычисляя градиент для другого предельного случая из уравнения (40), получим

$$\nabla \Pi(\mathbf{r}_1) = \nabla \Pi_0 - \alpha_T \frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{v_1} \nabla T(\mathbf{r}_1) + \frac{\partial \Phi_{12}(\mathbf{r}_1)/\partial T}{v_1} \nabla T(\mathbf{r}_1). \quad (42)$$

Выражения (41) и (42) соответствуют последнему члену в правой части уравнения (34). Подставляя их в уравнение (34), находим выражения для градиента химического потенциала изолированной частицы

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_2^0(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} &= v_2 \nabla \Pi_0 + \int_V n_0 k \left\{ \exp\left(-\frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{kT}\right) \times \right. \\ &\times \left. \left[1 + \frac{\Phi_{12}(\mathbf{r}_1)}{kT} \right] - 1 \right\} \nabla T(\mathbf{r}_1) dV_1, \end{aligned} \quad (43)$$

$$\frac{\partial \mu_2^0(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = v_2 \nabla \Pi_0 - \frac{\alpha_T}{v_1} \int_V \Phi_{12}(\mathbf{r}_1) \nabla T(\mathbf{r}_1) dV_1. \quad (44)$$

Выражения (43) и (44) не содержат членов с температурными производными потенциала межмолекулярного взаимодействия. Это является прямым следствием принципа локального равновесия и его использования при вычислении локального градиента давления в неизотермической системе. Подобные рассуждения справедливы, как показано в [18], и для концентрационной зависимости потенциала взаимодействия. Выражение (43) легко обобщается для случая присутствия нескольких видов поверхностно-активных молекул или ионов. Выражение (44) может быть также обобщено для случая молекулярных жидкостей смесей.

Таким образом, при описании термофореза (термодиффузии), если сохраняется локальное равновесие, температурная и концентрационная зависимости межмолекулярного потенциала взаимодействия не могут являться движущей силой этого процесса. Этот факт игнорируется в многочисленных статьях и обзорах, где исследуется термофорез, например в [7–9, 15, 30, 31]. Чаще всего, когда рассматриваются заряженные частицы, вычисляется коэффициент термодиффузии, обусловленный температурной зависимостью диэлектрической постоянной. Иногда рассматриваются эффекты, связанные с температурной зависимостью длины Дебая. Эти зависимости действительно являются достаточно сильными для того, чтобы вызывать движение частицы при наличии градиента температуры, но их воздействие компенсируется за счёт соответствующего локального градиента давления, как показано выше.

Мы не можем рассматривать здесь термофорез ионов, поскольку это потребовало бы несколько иной формулировки термодинамической части задачи, и ограничимся рассмотрением незаряженных молекул и полимеров. Как показано, для частиц, размеры которых сравнимы с характерной длиной изменения потенциала межмолекулярного взаимодействия, детали распределения температуры вокруг частицы практически не влияют на её термодиффузию [32], поэтому с учётом уравнения (44) мы можем записать для таких частиц

$$\frac{\partial \mu_2^0(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = v_2 \nabla \Pi_0 - \frac{\alpha_T \nabla T_\infty}{v_1} \int_V \Phi_{12}(\mathbf{r}_1) dV_1, \quad (45)$$

где ∇T_∞ — "макроскопический" градиент температуры вдали от рассматриваемой частицы. Для неионных межмолекулярных взаимодействий потенциал можно записать в форме [17, 18, 33]

$$\Phi_{12} = -\varepsilon_{12} \left(\frac{\sigma_{12}}{r_1} \right)^6, \quad (46)$$

где ε_{12} — характерная энергия взаимодействия, σ_{12} — характерный молекулярный размер, соответствующий минимальному расстоянию сближения молекул в жидкости. С помощью уравнений (45), (46) получаем

$$\frac{\partial \mu_2^0(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = v_2 \nabla \Pi_0 + \frac{\alpha_T \varepsilon_{12} v_{12}}{v_1} \nabla T_\infty, \quad (47)$$

где $v_{12} = 4\pi\sigma_{12}^3/3$.

Такие же вычисления можно провести и для молекулы растворителя, для которой находим

$$\frac{\partial \mu_1^0(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = v_1 \nabla \Pi_0 + \frac{\alpha_T \varepsilon_{11} v_{11}}{v_1} \nabla T_\infty. \quad (48)$$

Обозначения в (48) очевидным образом получаются из соответствующих обозначений в выражении (47). Поскольку массоперенос самого растворителя не может иметь места в рассматриваемой картине термофореза изолированной частицы, мы должны положить $\partial \mu_1^0(\mathbf{r})/\partial \mathbf{r} = 0$. Физический смысл этого условия заключается в том, что объёмные силы, возникающие в неизотермическом растворителе, компенсируются установлением в нём макроскопического градиента давления. Получаемое при этом выражение для макроскопического градиента давления позволяет записать выражение (47) в замкнутой форме:

$$\frac{\partial \mu_2^0(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = \alpha_T \varepsilon_{12} \frac{v_{12}}{v_1} \left(1 - \frac{v_{11} v_2 \varepsilon_{11}}{v_{12} v_1 \varepsilon_{12}} \right) \nabla T_\infty. \quad (49)$$

Используя (17) и (49), коэффициент Сорэ для разбавленной смеси можно записать как

$$S_T = -\alpha_T \frac{\pi \varepsilon_{12}}{8kT} \frac{v_{12}}{v_1} \left(1 - \frac{v_{11} v_2 \varepsilon_{11}}{v_{12} v_1 \varepsilon_{12}} \right). \quad (50)$$

Выражение (50) совпадает с аналогичным выражением, полученным в [32] с помощью гидродинамического подхода, если принять $\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}$, как в [32], и ввести соответствующие гидродинамические объёмы $v_{1,2}^H = (4\pi/3)R_{1,2}^3$, выраженные через гидродинамические радиусы R_1 и R_2 , а не через v_{11} и v_{12} . При этом гид-

родинамические объёмы должны быть связаны с молекулярными объёмами соотношением $v_{1,2}^H = (3\pi/32)v_{11,12}$. Такое различие выглядит вполне естественным, если вспомнить, что гидродинамические радиусы молекул должны быть меньше, чем соответствующие расстояния максимального сближения, которые в одной из моделей представляют собой просто сумму гидродинамических радиусов взаимодействующих частиц. Выражение (50) выглядит более предпочтительным, чем выражение, полученное с помощью гидродинамического подхода [17, 18, 32], поскольку (50) содержит только микроскопические параметры, характеризующие равновесное состояние рассматриваемой системы. Если использовать известный модельный потенциал Ленарда-Джонса

$$\Phi_{12} = 4\varepsilon_{12} \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r_1} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r_1} \right)^6 \right]^6, \quad (51)$$

который широко применяется при численном моделировании равновесных и кинетических свойств жидкости, то можно получить выражение для коэффициента Сорэ, в которое можно подставлять параметры, полученные с помощью численного моделирования:

$$S_T = -\alpha_T \frac{\pi \varepsilon_{12}}{9kT} \frac{v_{12}}{v_1} \left(1 - \frac{v_{11} v_2 \varepsilon_{11}}{v_{12} v_1 \varepsilon_{12}} \right). \quad (52)$$

Выражения (50) и (52) различаются только численным коэффициентом 8/9. Это означает, что полученный результат для термофоретических параметров не очень чувствителен к виду отталкивающего ядра в потенциале (51).

Уравнения (46), (51) для потенциалов взаимодействия не учитывают кооперативные эффекты, обусловленные взаимодействием между молекулами растворителя. Эти взаимодействия были приняты во внимание при вычислениях, проведённых в [34]. В работе [34] учитывается влияние взаимодействия молекул растворителя на эффективный парный потенциал взаимодействия изолированной частицы с молекулой растворителя.

Вычисление эффективного парного потенциала производится по стандартной схеме цепочки уравнений для корреляционных функций в её самом простом варианте. Считалось, что кооперативное взаимодействие вносит малую поправку в эффективный парный потенциал взаимодействия. Результаты вычислений подтвердили это предположение. Кооперативные эффекты в указанном выше смысле вносят заметный вклад в рассматриваемые эффекты только для молекул поверхностно-активных веществ, у которых исходные потенциалы взаимодействия изолированной пары частица–молекула растворителя на порядок меньше, чем у поверхностно-неактивных молекул в растворах. В этих системах такие кооперативные эффекты действительно являются очень важными и приводят к ряду интересных явлений. Для большинства систем, используемых в экспериментах, такое рассмотрение приводит к появлению несущественных малых поправок.

"Термодинамические" и "гидродинамические" выражения предсказывают качественно одинаковое динамическое поведение изолированной молекулы или полимерной цепи, а различия связаны скорее с приближениями, принятыми при вычислениях. Например, направление термофоретического движения всегда определяется не-

равенствами $v_{11}v_2\varepsilon_{11}/(v_{12}v_1\varepsilon_{12}) > 1$, $v_{11}v_2\varepsilon_{11}/(v_{12}v_1\varepsilon_{12}) < 1$, при этом параметр $v_{11}v_2\varepsilon_{11}/(v_{12}v_1\varepsilon_{12})$ определяется геометрией и физическими свойствами молекул, но не их размерами.

Величина коэффициента Сорэ пропорциональна отношению v_{12}/v_1 . Это вполне соответствует скейлинговым оценкам де Жена, основанным на гидродинамическом подходе [25]. В работе [25] показано, что скорость термофоретического движения U_T полимерной цепи пропорциональна квадрату размера самой малой гидродинамической неоднородности в системе. В нашем случае скорость U_T может быть вычислена, если приравнять термофоретическую силу, действующую на молекулу или мономер согласно уравнениям (47), (48), силе гидродинамического сопротивления $-6\eta R_2 U_T$, действующей на молекулу или мономер, где η — вязкость жидкости. В результате получаем

$$U_T = -\alpha_T \frac{2\varepsilon_{12}\sigma_{12}^3}{9\eta v_1 R_2} \left(1 - \frac{v_{11}v_2\varepsilon_{11}}{v_{12}v_1\varepsilon_{12}}\right) \nabla T_\infty. \quad (53)$$

Для молекул простой формы, у которых различные остатки не слишком различаются по физико-химическим свойствам, отношение "энергетического" или вандер-ваальсова размера к гидродинамическому σ_{12}/R_2 должно очень слабо зависеть от размера частицы. Поэтому в полном соответствии с результатами [25] $U_T \sim \sigma_{12}^2$. Заметим, что σ_{12} — это характерная длина изменения потенциала взаимодействия, которая всегда имеет молекулярный масштаб, в отличие от размеров самой изолированной частицы. Для частиц с размерами, превышающими молекулярные, термофоретическая скорость перестаёт быть пропорциональной размеру частицы (она по-прежнему пропорциональна длине порядка молекулярных размеров, на которой изменяется потенциал взаимодействия, в некоторой степени, как правило — во второй) и практически не зависит от размера частицы. Это соответствует качественно как теоретическим результатам для фореза коллоидных частиц, так и экспериментальным данным [29].

В целом, результаты, полученные для молекул и полимеров, не могут быть непосредственно перенесены на коллоидные частицы. Причина этого заключается не только в различии физических размеров частиц и характерной длины изменения потенциала взаимодействия, как отмечалось выше, но и в существовании поверхностного слоя с физическими свойствами, отличными от свойств самой жидкости. Этот слой должен рассматриваться отдельно при термодинамическом описании массопереноса. Такое рассмотрение требует отдельной публикации. Попытка построения такой теории предпринята в [15]. Но эта работа не учитывает ряда существенных обстоятельств и должна быть дополнена поправками типа тех, которые сделаны выше.

Полученные результаты для молекул и полимеров качественно и количественно совпадают с другими теоретическими данными и с результатами экспериментов. Кроме того, что имеется рассмотренная выше зависимость $U_T \sim \sigma_{12}^2$, коэффициент Сорэ в выражениях (50), (52) пропорционален коэффициенту теплового расширения растворителя α_T . Такая зависимость наблюдалась в экспериментах [35] для ряда пар растворитель–частицы.

Зависимость $U_T \sim \alpha_T$, следующая из теорий на основе гидродинамического и термодинамического подходов,

предсказывается также в теории, развитой в [36] (см. также многочисленные самоцитирования в этой работе). К сожалению, мы не можем изложить основы последней теории, поскольку не вполне её понимаем, поэтому мы ограничимся обсуждением её выводов. Согласно [36] скорость термофореза не зависит ни от размера частицы, ни от её физико-химических свойств. Сам по себе этот вывод уже противоречит многочисленным экспериментальным данным. Согласно [36] термофорез присущ любой области в жидкости, которая может быть рассмотрена как некая твёрдая частица, находящаяся в жидкости. Нетрудно увидеть, что в качестве такой частицы может рассматриваться и молекула самой жидкости, поскольку теория не требует никаких различий между физическими свойствами частицы и окружающей её жидкости. Таким образом, теория [36] описывает не только термофорез изолированных частиц, но и некоторое движение жидкости при градиенте температуры, которые осуществляются по единому механизму. Но "термофоретическое" движение чистой жидкости (если пренебречь термоосмосом) не может иметь места по законам формальной логики. Однако, исключая это движение, мы должны исключить и термофорез изолированных частиц. Поэтому принадлежащие авторам настоящей статьи теоретические результаты могут считаться единственным объяснением зависимости $U_T \sim \alpha_T$, полученной в экспериментах.

Гидродинамическое выражение для коэффициента Сорэ, которое представляет собой аналог уравнений (50) и (52), неоднократно сравнивалось с экспериментальными результатами. Например, в [32] на основе гидродинамического подхода вычислены параметры термодиффузии полистирола в циклогексане, бензole, толуоле, метиэтилкетоне, этилацетате. Во всех случаях средние значения хорошо коррелируют с параметрами, измеренными экспериментально, хотя имеется и большой разброс, связанный с необходимостью вычисления неизвестного гидродинамического радиуса мономеров. Полученное в настоящей статье соответствие между результатами термодинамического и гидродинамического подходов позволит избежать этой неопределенности в вычислениях. В [35] пропорциональность параметров диффузии коэффициенту теплового расширения, вытекающая из нашей теории, подтверждена экспериментально для лизоцима, поли-L-лизина и β-додецилмальтозида в воде. Таким образом, используемое приближение имеет вполне удовлетворительное определенное согласие с экспериментом.

Результаты, представленные в этом разделе, позволяют говорить о хорошем качественном и количественном соответствии между термодинамическим и гидродинамическим подходами в теории термодиффузии молекул и полимеров. Обе теории также полностью описывают основные качественные особенности термофореза для таких объектов.

5. Заключение

При рассмотрении стандартного термодинамического подхода к массопереносу в неизотермических бинарных жидкостях мы обнаружили, что уравнения для потоков масс являются несовместными между собой и предсказывают некий массоперенос в неизотермической чистой жидкости, если только не предположить, что

теплота переноса равна химическому потенциалу соответствующего компонента.

Как следствие, при этом также подтверждается чисто энтропийная природа термодиффузии.

Проведённый нами анализ также показывает, что стандартный подход с использованием уравнения Гиббса – Дюгема для градиента давления не может применяться для описания массопереноса в открытых и нестационарных системах. При вычислении динамического градиента давления из самих уравнений массопереноса в форме, в которой используются полученные выражения для теплот переноса компонентов, получаются уравнения для эффективных коэффициентов диффузии и термодиффузии, демонстрирующие физически разумное поведение и согласие с результатами экспериментов во всём диапазоне концентраций, что выгодно отличает их от уравнений предыдущих термодинамических теорий.

Различие между статическим (по Гиббсу – Дюгему) и динамическим градиентами давления в системе обусловлено вязким трением и соответствующей диссипацией энергии в системе. Даже в изотермической однородной смеси, если в ней имеется обмен веществом хотя бы одного компонента с окружающей средой, может осуществляться перенос всех компонентов смеси как бародиффузия при динамическом градиенте давления. Благодаря такой динамической бародиффузии некоторые растворы могут и не быть разбавленными при рассмотрении диффузии и термодиффузии в них, хотя и являются разбавленными в чисто термодинамическом смысле. С этим обстоятельством может быть связана наблюдавшаяся в экспериментах зависимость коэффициента термодиффузии ДНК от её молекулярной массы. Применение предложенной модели к определению второго вирального коэффициента в полуразбавленных растворах показывает, что бародиффузия должна учитываться при интерпретации экспериментальных данных.

Микроскопическое вычисление химического потенциала изолированной частицы позволяет использовать полученные термодинамические результаты для описания молекулярного термофореза в разбавленных системах. Результаты, полученные с помощью такого подхода, практически совпадают с результатами, полученными ранее на основе гидродинамического подхода.

Авторы выражают благодарность В.М. Левину и Л.А. Чернозатонскому за полезные обсуждения.

Список литературы

1. De Groot S R *Thermodynamics of Irreversible Processes* (Amsterdam: North-Holland, 1952)
2. De Groot S R, Mazur P *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Amsterdam: North-Holland, 1962)
3. Kondepudi D, Prigogine I *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures* (New York: Wiley, 1999)
4. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика сплошных сред* (М.: ГИТТЛ, 1954) [Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1959)]
5. Ghorayeb K, Firoozabadi A *AIChE J.* **46** 883 (2000)
6. Pan S et al. *J. Chem. Phys.* **126** 014502 (2007)
7. Dhont J K G *J. Chem. Phys.* **120** 1632 (2004)
8. Bringuer E, Bourdon A *Phys. Rev. E* **67** 011404 (2003)
9. Bringuer E, Bourdon A *J. Non-Equilibrium Thermodyn.* **32** 221 (2007)
10. Fayolle S et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 208301 (2005)
11. Duhr S, Braun D *Phys. Rev. Lett.* **96** 168301 (2006)
12. Weinert F M, Braun D *Phys. Rev. Lett.* **101** 168301 (2008)
13. Gyarmati I *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Berlin: Springer, 1970)
14. Piazza R, Parola A *J. Phys. Condens. Matter* **20** 153102 (2008)
15. Dhont J K G et al. *Langmuir* **23** 1674 (2007)
16. Duhr S, Braun D *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 19678 (2006)
17. Schimpf M E, Semenov S N *Phys. Rev. E* **70** 031202 (2004)
18. Semenov S N, Schimpf M E *Phys. Rev. E* **72** 041202 (2005)
19. Wiegand S, Köhler W "Measurements of transport coefficients by an optical grating technique", in *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures* (Lecture Notes in Phys., Vol. 584, Eds W Köhler, S Wiegand) (Berlin: Springer, 2002) p. 189
20. Doi M *Chem. Phys.* **9** 455 (1975)
21. Doi M *Chem. Phys.* **11** 107 (1975)
22. Cummins H Z, Pike E R (Eds) *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy* (New York: Plenum Press, 1974)
23. Riddick J A, Bunger W B, Sakano T K *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification* 4th ed. (New York: Wiley, 1986)
24. Wensink E J W et al. *J. Chem. Phys.* **119** 7308 (2003)
25. Brochard F, de Gennes P-G *C.R. Acad. Sci. Paris II* **293** 1025 (1981)
26. Feynman R P *Statistical Mechanics; a Set of Lectures* (Reading, Mass.: W.A. Benjamin, 1972)
27. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. I* (М.: Наука, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
28. Croxton C A *Liquid State Physics — a Statistical Mechanical Introduction* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1974)
29. Anderson J L *Annu. Rev. Fluid Mech.* **21** 61 (1989)
30. Dhont J K G *J. Chem. Phys.* **120** 1642 (2004)
31. Parola A, Piazza R *Eur. Phys. J. E* **15** 255 (2004)
32. Semenov S, Schimpf M *Phys. Rev. E* **69** 011201 (2004)
33. *Philos. Mag.* **83** (17–18) (2003), Selected papers from the fifth Intern. Meeting on Thermodiffusion, Technical Univ. of Denmark, 5–9 August 2002
34. Semenov S N, Schimpf M E "Theory of strong temperature dependence in thermophoresis", in *Thermal Nonequilibrium. 8th Intern. Meeting on Thermodiffusion. Lecture Notes* (Jülich: Forschungszentrum, Jülich GmbH, 2008) p. 117
35. Iacopini S, Rusconi R, Piazza R *Eur. Phys. J. E* **19** 59 (2006)
36. Brenner H *Phys. Rev. E* **74** 036306 (2006)

On mass transfer thermodynamics in nonisothermal molecular liquid mixtures

S.N. Semenov

*Institute for Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosyginaya 4, 119334 Moscow, Russian Federation
E-mail: sem@triniti.ru*

M.E. Schimpf

Department of Chemistry, Boise State University, Boise, ID USA

Mass transfer in a nonisothermal binary molecular mixture is systematically discussed in terms of nonequilibrium thermodynamics, allowing, for the first time, a noncontradictory and unambiguous description of the process. The thermodynamic approach and hydrodynamic approach are compared, revealing that nonequilibrium thermodynamics and physicochemical hydrodynamics yield essentially the same results for molecular systems. The limits of applicability for the suggested version of the thermodynamic approach are determined for large particles.

PACS numbers: 05.70.Ln, 66.10.C-

Bibliography — 36 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (10) 1105–1115 (2009)

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200910d.1105

Received 27 January 2009, revised 15 July 2009

Physics – Uspekhi **52** (10) (2009)