Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.568–581 (2021)

УДК 544.034+577.352.4

ОПИСАНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИФФУЗИИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. ПОДХОД ПЕРЕМЕННЫХ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ВЕКТОРОВ

Г.П. САРКИСЯН

Институт Химической Физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван, Армения

e-mail: hrachya_sargsyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 24 сентября 2021 г.)

Предложен новый формально-кинетический подход описания диффузии в неидеальных многокомпонентных системах. Для специальных случаев разработан подход переменных стехиометрических векторов. Выделены условия согласования полученных уравнений с принципом максимума энтропии.

1. Введение

Проблема исследования переноса различных веществ в разных биологических системах всегда находилась в центре внимания исследователей. Как и следовало ожидать, наблюдаются особенности, характер которых зависит от специфических свойств конкретной подсистемы живого организма [1–4]. В частности, имеет место затрудненный транспорт больших молекул в порах, заполненных жидкостью. Для фармакологических исследований очень важно, например, качественное и количественное изучение диффузии полярных молекул через эпидермальную мембрану человека [5,6]. Многие исследователи исходят из предположения, что диффузия осмотически активных веществ в биотканях подчиняется общим законам диффузии, на которые накладываются специфические особенности биотканей. Другими словами, исследователи ограничиваются предположением, что для количественного описания переноса веществ в живых системах также приемлемы диффузионные законы Фика и их обобщение. Однако, как известно, такой подход приводит к некоторым трудностям. Обобщенные уравнения Фика не обеспечивают неотрицательность решений, т.е. нарушаются балансные соотношения для конкретного случая числа компонент, участвующих в сложном диффузионном процессе многокомпонентной системы [7–9]. Поскольку собственные коэффициенты диффузии смешивающихся веществ (растворителя и растворенных молекул) различаются, то в процессе переноса вещества может возникнуть разность гидростатического давления, а значит и течение раствора, которое снижает эту разность давлений, которая в свою очередь вызывает увеличение потока менее подвижных молекул растворенного вещества и уменьшение потока более подвижных молекул растворителя. Скорость

взаимной диффузии в этом случае определяется одним общим коэффициентом диффузии, зависящим от условий эксперимента. Теоретическому вычислению величины коэффициентов диффузии посвящена многочисленная литература. Ввиду отсутствия детально разработанной теории жидкого агрегатного состояния, до сих пор еще невозможно точно описать механизм диффузии в жидкостях. В связи с этим, попытки разработать теоретически обоснованный метод расчета коэффициентов диффузии в жидкостях не привели к удовлетворительным результатам [10–15].

2. Механизмы переноса экстенсивных величин в ячеечном приближении

При изучении переноса какой-либо экстенсивной величины M (количество вещества, энергия и др. в среде выделяют среднюю скорость **v** и для плотности данной экстенсивной величины записывают уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{v}\rho_M) = -\operatorname{div} \mathbf{J}_M .$$
(1)

Здесь J_M – вектор плотности потока, связанная с «чисто» диффузионным переносом. В общем случае однозначное разделение процессов переноса на чисто диффузионные и бездиффузионные невозможно. Оно, конечно, зависит от того, какой смысл придается этим определениям. Например, в движущей жидкости перенос вещества обусловлен двумя совершенно различными механизмами – перенос частиц вещества вместе со средой (жидкостью), с ее средней скоростью, и молекулярная диффузия, связанная с наличием градиента химического потенциала этого вещества. В литературе совокупность обоих процессов называется конвективной диффузией вещества в жидкости [16].

Если плотность энтропии может быть определена как функция плотностей экстенсивных переменных в той же точке (и не зависит от их градиентов), то перенос со средней скоростью энтропию не меняет и ее производство в процессе переноса определяется правой частью (1).

В нашу задачу входит построение правых частей (1) (векторы плотностей потоков J_M), исходя из выражения для энтропии и представлений о «механизмах» переноса экстенсивных величин.

Здесь, как и в [17], будем пользоваться модельным представлением о разбиении системы на ячейки, в каждой из которых предполагается пространственная однородность состава, а на границах раздела происходят «элементарные акты» переноса.

Для наших целей будет удобнее не задаваться заранее определенным выбором средней скорости. В таком случае векторное поле $\mathbf{v}\rho_M$ в (1) будет иметь смысл плотности дополнительного (по отношению к \mathbf{J}_M) конвективного потока, а не потока переносящего M со средней скоростью.

Пусть система состоит из двух ячеек, состояние каждой из которых описывается вектором экстенсивных величин $M^{I,II}$ (верхний индекс – номер ячейки). Сопоставим каждой экстенсивной величине M_i символ A_i («вещество»). Опишем диффузию через границу раздела, задав «механизм процесса» как список элементарных актов переноса в виде стехиометрических уравнений:

$$\sum_{i} \alpha_{ri}^{I} A_{i}^{I} + \sum_{i} \alpha_{ri}^{II} A_{i}^{II} \rightarrow \sum_{i} \beta_{ri}^{I} A_{i}^{I} + \sum_{i} \beta_{ri}^{II} A_{i}^{II}, \qquad (2)$$

где r – номер элементарного процесса, $\alpha_{ri}^{I,II}$, $\beta_{ri}^{I,II}$ – стехиометрические коэффициенты, имеющие размерность [M]/[моль элементарных актов].

С элементарными процессами (2) связаны еще три: обратный (получаемый обращением стрелки), инвертированный (получаемый заменой верхних индексов у A_i , I на II и II на I) и обратный к инвертированному. Предполагается, что они включены в список под другими номерами. При необходимости будем отмечать величины, относящиеся к прямому процессу верхним индексом «+», к обратному процессу индексом «-», к инвертированному – штрихом, а к обратному инвертированному процессу – штрихом и «минусом».

При отсутствии химических превращений в среде, на стехиометрические коэффициенты, входящие в (2) налагается условие сохранения числа частиц каждого из компонентов: $\alpha_{ri}^{I} + \alpha_{ri}^{II} = \beta_{ri}^{I} + \beta_{ri}^{II}$. Каждому элементарному процессу (2) сопоставляется стехиометрический вектор γ_r . Он описывает изменение вектора M^{I} на моль элементарных актов: $\gamma_{ri} = \beta_{ri}^{I} - \alpha_{ri}^{I}$.

Обозначим через W_r скорость элементарного процесса (2), характеризующая число элементарных актов переноса в единицу времени на единицу поверхности раздела. Далее W рассматриваются как функции $\mu_i^{I,II}$ ($\mu^{I,II}$ – векторы химических потенциалов деленные на *RT*).

В отсутствие конвективного переноса в изотропной и изотермической среде, при отсутствии химических превращений уравнения движения для векторов экстенсивных величин $M^{I,II}$ можно записать в виде:

$$\frac{dM^{T}}{dt} = -\frac{dM^{T}}{dt} = S \sum_{r} \gamma_{r} w_{r} , \qquad (3)$$

где *S* – площадь поверхности раздела соседних ячеек.

Предполагается отсутствие потоков в однородной по рассматриваемым свойствам среде: если $\mu^{I} = \mu^{II}$, то:

$$\sum_{r} \gamma_r w_r \left(\mu^I, \mu^{II} \right) = 0.$$
⁽⁴⁾

Плотность потока экстенсивной величины M_i на каждой стадии процессов переноса (2) согласно (3) запишем в виде:

$$J_{ri} = -\gamma_{ri} w_r \left(\mu^I, \mu^{II} \right). \tag{5}$$

В рамках линейной неравновесной термодинамики (ограничиваясь рассмотрением малых перепадов потенциалов μ_i при переходе от одной ячейки к другой), с учетом условия (4), для вектора плотности полного потока экстенсивной величины M_i можно записать:

$$J_{i} = \sum_{r} J_{ri} = -d \sum_{r} \gamma_{ri} \sum_{j} \frac{\partial w_{r} \left(\mu^{T}, \mu^{T}\right)}{\partial \mu_{j}^{T}} \vec{\nabla} \mu_{j}$$
(6)

в точке $\mu^{I} = \mu^{II} = \mu(x)$ пространства химических потенциалов. Здесь d – линейный размер ячейки. Далее его включим в константы. Выбор размера ячейки можно осуществлять феноменологически (как и выбор механизма переноса). Здесь важно иметь в виду, что физически разумные размеры ячейки должны быть много меньше размеров диффузионной зоны.

Выражение (6) является исходной формулой предлагаемого термодинамического описания. В нем остались неопределенными μ_i и w_r . Выбор этих функций в специальном виде позволяет, во-первых, выделить некоторые условия согласования общего формализма с термодинамическими ограничениями – неотрицательность производства энтропии изолированной системы, во-вторых, легко осуществить переход к описанию конкретных модельных случаев.

3. Термодинамическая функция скорости элементарного акта диффузии

Энтропия всей системы – функция от всего набора $\{M^{(k)}\}$: $S = S(\{M^{(k)}\})$.

Введем $\mu_i^{(j)}$ (химические потенциалы деленные на *RT*), согласно термодинамическому определению –

$$\mu_i^{(j)} = -\frac{1}{R} \frac{\partial S\left\{M^{(k)}\right\}}{\partial M_i^{(j)}},\tag{7}$$

где верхний индекс имеет смысл номера ячейки: псевдопотенциал в *j*-й ячейке определяется как взятая с обратным знаком частная производная энтропии всей системы по элементу $M_i^{(j)}$ из многообразия всего набора векторов экстенсивных величин { $M^{(k)}$ }, деленная на R.

Определим термодинамическую функцию скорости элементарного процесса переноса (диффузии) по произвольному механизму (2) согласно [18,19] в следующем виде:

$$w_r = \varphi_r \left(\mu^I, \mu^{II} \right) \exp\left[\left(\alpha_r^I, \mu^I \right) + \left(\alpha_r^{II}, \mu^{II} \right) \right], \tag{8}$$

где $(\alpha_r, \mu) = \sum_{ri} \alpha_{ri} \mu_i$, ϕ_r – кинетический множитель. Здесь будем ограничиваться рассмотрением случая ϕ_r = const (кинетика Марселена-Де Донде). Скорость w_r имеет размерность [моль элементарных актов]/[единицу поверхности раздела]. Не составляет особого труда убедиться, что для идеальных систем, с помощью определения (7), выражение функции скорости из (8) легко записывается в виде ЗДМ [8].

Величины φ_r и стехиометрические коэффициенты α , β удовлетворяют условию: $\varphi_r \ge 0$; $\alpha_{ri}^{I,II}, \beta_{ri}^{I,II} \ge 0$, если область возможных значений M_i ограничена снизу (например, $M_i \ge 0$). В частности, для химических веществ вектор количеств N имеет неотрицательные компоненты и поэтому соответствующие стехиометрические коэффициенты $\alpha_{ri}^{I,II}, \beta_{ri}^{I,II} \ge 0$.

Если величина M_i должна быть неотрицательна и $\alpha_{ri}^I \ge 0$ (или $\alpha_{ri}^{II} \ge 0$), то скорость $w_r(\mu^I, \mu^{II}) = 0$ при $M_i^I = 0$ (или соответственно $M_i^{II} = 0$). Обычно это достигается в силу особенностей потенциалов μ_i , например, в том случае, когда $\mu_i = \ln c_i + v(c, \vec{\nabla}, \Delta c)$, где v – гладкая функция, c_i – концентрация (плотность).

Из определения термодинамической функции скорости w_r в виде (8) и из условия $\alpha_r^I + \alpha_r^{II} = \text{const}$ легко получается, что для справедливости (4) достаточно равенства:

$$\varphi_r\left(\mu^I,\mu^{II}\right) = \varphi_r\left(\mu^{II},\mu^{I}\right) \tag{9}$$

– кинетические множители прямого и инвертированного процессов отличаются только перестановкой аргументов (их стехиометрические векторы всегда противоположны, $\gamma'_r = -\gamma_r$, а термодинамические функции скорости также получаются друг из друга заменой $\mu^I \, \mu a \, \mu^I$ и обратно). Другая форма записи (9):

$$w_r(\mu^I, \mu^{II}) = w'_r(\mu^{II}, \mu^{I}).$$
(10)

Равенство (9) может рассматриваться как выражение инвариантности относительно пространственного отражения. Внешне оно выглядит сильнее, чем (4), однако можно показать, что для любого уравнения диффузии, записываемого с помощью излагаемого формализма при условии (4), можно так изменить набор φ_r , чтобы выполнялось (9), а уравнения бы не изменились.

Далее всюду предполагаем справедливость равенства (9). Определение интенсивности диффузионного скачка по произвольному механизму (2) с помощью выражения (8) содержит в себе как частный случай формулы получаемые при описании диффузии в рамках теории абсолютных скоростей реакций (см., например, книгу [16]), с. 22–30).

4. Уравнения нелинейной многокомпонентной диффузии для неидеальных систем

Здесь мы получим выражения правых частей (1) в соответствии с произвольным механизмом диффузионного скачка описываемого стехиометрическим уравнением вида (2). Для этого подставляя в (6) термодинамическую функцию скорости из (8), после некоторых преобразований получаем выражение для вектора плотности полного потока экстенсивной величины M_i :

$$\mathbf{J}_{i} = \sum_{r} \gamma_{ri} \boldsymbol{\varphi}_{r} \exp(\boldsymbol{\alpha}_{r}^{I} + \boldsymbol{\alpha}_{r}^{II}, \boldsymbol{\mu}) \sum_{j} \boldsymbol{\alpha}_{rj}^{II} \vec{\nabla} \boldsymbol{\mu}_{j}, \qquad (11)$$

где, как и раньше обозначено $(\alpha_r^I + \alpha_r^{II}, \mu) = \sum_l (\alpha_{rl}^I + \alpha_{rl}^{II}) \mu_l$.

Обозначим через D_{ij} коэффициент перед $\vec{\nabla}\mu_j$ в (11):

$$D_{ij} = \sum_{r} \varphi_{ri} \alpha_{rj}^{II} \exp\left(\alpha_{r}^{I} + \alpha_{r}^{II}, \mu\right).$$
(12)

Тогда (11) перепишется в виде:

$$\mathbf{J}_{i} = -\sum_{j} D_{ij} \vec{\nabla} \boldsymbol{\mu}_{j}.$$
⁽¹³⁾

Уравнение (13) внешне совпадает с выражением для вектора потока изотермической диффузии, получаемой в рамках теории Онзагера [21,22]. Вместе с тем, в отличие от существующих (13) обладает прозрачной структурой, в нем матрица кинетических коэффициентов D_{ij} записана в виде явной функции от химических потенциалов компонент системы. Преимущества уравнений (13) становятся очевидными при моделировании диффузии по конкретным механизмам.

В описываемом формализме из инвариантности микроописания относительно обращения движений в линейном приближении следуют соотношения взаимности Онзагера.

Уравнение движения для плотности ρ_{M_i} экстенсивной величины M_i , получаем из (1) после подстановки в его правую часть выражение для J_{M_i} в соответствии с (13):

$$\frac{\partial \rho_{M_i}}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{v}\rho_{M_i}) = \operatorname{div}\left(\sum_j D_{ij} \vec{\nabla} \mu_j\right), \tag{14}$$

где D_{ij} определяется по формуле (12).

Если в среде отсутствуют какие либо дополнительные конвективные потоки $(\operatorname{div}(\mathbf{v}\rho_{M_i})=0)$, то соответствующие уравнения непрерывности принимают такой вид:

$$\frac{\partial \rho_{M_i}}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\sum_j D_{ij} \vec{\nabla} \mu_j\right).$$
(15)

Уравнения (15) совместно с (12), с условием отсутствия потоков в однородной по рассматриваемым свойствам системе (4), а также с условием сохранения количества A_i , в каждом элементарном акте (2): $\alpha_{ri}^I + \alpha_{ri}^{II} = \beta_{ri}^I + \beta_{ri}^{II}$, позволяют описать «чисто» диффузионный перенос экстенсивных величин M_i в широком классе неидеальных систем.

Конструкция уравнений диффузии (15) таковы, что они автоматически удовлетворяют всем необходимым ограничениям (сохранение неотрицательности решений и др.).

Область применимости обычной линейной теории переноса считается широкой [21]. Наиболее важную совокупность явлений, к которым она все же не применима, составляют процессы расслоения фаз, связанные с восходящей диффузией. При описании восходящей диффузии необходимо принимать во внимание зависимость энтропии от градиентов плотностей (или даже вводить нелокальные зависимости), чтобы учесть таким способом рождающиеся границы раздела. Однако введением таких зависимостей разрушается очень удобное свойство энтропии – ее неизменность при перемещении отдельных элементов среды относительно других. Из-за этого нельзя по отдельности рассматривать диффузионные потоки и течение среды как целого. Соответствующий этому случаю способ построения уравнений переноса излагается в следующем разделе.

5. Дополнительные потоки и переменные стехиометрические векторы

Предположим, что скорость **v** в (1) может быть выражена через **J** с помощью какого-нибудь локального линейного баланса:

$$\sum_{i} \omega_{i} \rho_{i} = \text{const}, \qquad (16)$$

где ω_i – постоянные величины, ρ_i – плотности экстенсивных величин M_i . Тогда прямым дифференцированием из (16) имеем:

$$\sum_{i} \omega_{i} \frac{\partial \rho_{i}}{\partial t} = 0.$$
(17)

После подстановки выражение для $\partial \rho_i / \partial t$ из (1) в (17) получаем:

$$\operatorname{div}\left[\mathbf{v}\left(\sum_{i}\omega_{i}\rho_{i}\right)+\sum_{i}\omega_{i}\mathbf{J}_{i}\right]=0.$$
(18)

Простейшее решение (18) можно записать так:

$$\mathbf{v} = -\left(\sum_{i} \omega_i J_i\right) / \left(\sum_{i} \omega_i \rho_i\right). \tag{19}$$

Тогда вместо уравнения непрерывности (1) получаем выражение:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_i , \qquad (20)$$

где

$$\mathbf{J}'_{i} = \mathbf{J}_{i} - \frac{\omega_{i}\rho_{i}}{\sum_{j}\omega_{j}\rho_{j}} \sum_{j} \frac{\omega_{j}}{\omega_{i}} \mathbf{J}'_{j}.$$
(21)

Разбивая \mathbf{J}'_i в (21) на сумму по элементарным процессам аналогично (6), получаем:

$$\mathbf{J}'_i = -\sum_r \mathbf{J}'_{ri} , \qquad (22)$$

где

$$\mathbf{J}_{ri}' = -\left[\gamma_{ri} - \frac{\omega_i \rho_i}{\sum_j \omega_j \rho_j} \sum_j \frac{\omega_j}{\omega_i} \gamma_{rj}\right] \times \sum_k \frac{\partial w_r \left(\mu^I, \mu^{II}\right)}{\partial \mu_k^{II}} \vec{\nabla} \mu_k$$
(23)

в точке $\mu^{I} = \mu^{II} = \mu(x)$ пространства химических потенциалов.

Здесь w_r – термодинамические функции скорости при постоянных значениях векторов стехиометрических коэффициентов $\alpha_r^{I,II} u \beta_r^{I,II}$. Из сравнения (23) и (6) видно, что в **J**' роль стехиометрического вектора выполняет выражение вида:

$$\gamma_r(\rho) = \gamma_r - \rho \frac{(\omega, \gamma_r)}{(\omega, \rho)}, \qquad (24)$$

где ρ – вектор плотностей, ω – вектор с координатами $\omega_i, (\omega, \gamma_r) = \sum_i \omega_i \gamma_{ri}, (\omega, \rho) = \sum_i \omega_i \rho_i$.

В рамках модели (16)–(24) опишем диффузию в двухкомпонентном растворе по механизмам:

$$n_1 A_1^I + n_2 A_2^{II} \to n_1 A_1^{II} + n_2 A_2^{I};$$
 (25.1)

$$n_1 A_1^{II} + n_2 A_2^{I} \to n_1 A_1^{I} + n_2 A_2^{II}, \qquad (25.2)$$

(здесь обратный процесс совпадает с инвертированным). Термодинамические функции скорости для процессов (25) записываются в таком виде (предполагается, что $\varphi_r^+ = \varphi_r^- = \text{const}$):

$$w_1 = k \exp\left(n_1 \mu_1^I + n_2 \mu_2^{II}\right); \ w_2 = k \exp\left(n_1 \mu_1^I + n_2 \mu_2^{I}\right).$$
(26)

Соответствующие «чисто» диффузионным элементарным процессам (25) стехиометрические векторы примут следующие значения: $\gamma_{11} = \gamma_{21} = -n_1$, $\gamma_{12} = -\gamma_{22} = -n_2$. В рассматриваемом двухкомпонентном растворе соответствующий локальный баланс согласно (16) запишем в виде:

$$\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2 = \text{const},\tag{27}$$

$$\gamma_2(c_2) = -\gamma_1(c_2) = -n_2 - c_2 \frac{-\omega_2 n_2 + \omega_1 n_1}{\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}.$$
(28)

С помощью (22) и (23) для векторов плотностей потоков A_1 и A_2 можно записать:

$$\mathbf{J}_{1}' = k\gamma_{1}(c_{1})\exp(n_{1}\mu_{1} + n_{2}\mu_{2})\left[n_{2}\vec{\nabla}\mu_{2} - n_{1}\vec{\nabla}\mu_{1}\right];
\mathbf{J}_{2}' = -k\gamma_{2}(c_{2})\exp(n_{1}\mu_{1} + n_{2}\mu_{2})\left[n_{2}\vec{\nabla}\mu_{2} - n_{1}\vec{\nabla}\mu_{1}\right].$$
(29)

Перейдем от постоянных векторов а, β, у к переменным:

$$\alpha_{r}^{I,II}(\rho) = \alpha_{r}^{I,II} - \rho \frac{\left(\omega, \alpha_{r}^{I,II}\right)}{\left(\omega, \rho\right)};$$

$$\beta_{r}^{I,II}(\rho) = \beta_{r}^{I,II} - \rho \frac{\left(\omega, \beta_{r}^{I,II}\right)}{\left(\omega, \rho\right)};$$

$$\gamma_{r}(\rho) = \beta_{r}^{I}(\rho) - \alpha_{r}^{I}(\rho).$$
(30)

При этом локальный баланс $(\omega, \rho) = \text{const}$ становится стехиометрическим – он выполняется в каждом элементарном акте: $(\omega, \gamma_r(\rho)) = 0$. Зависимость же от ρ внесена в α и β , а следовательно, изменилось и выражение для w_r .

Использование переменных стехиометрических векторов не является принципиально новым [23]. Объясним их появление на модельном примере. Пусть в системе мигрируют атомы разных сортов и вакансии, причем объемы ω_i , приходящиеся на один атом данного сорта или на вакансию, не зависят от окружения и сумма $\sum_i \omega_i c_i$ постоянна (c_i – концентрация атомов *i* -го сорта при $i \ge 0$, c_0 – концентрация вакансий). Пусть диффузия происходит по вакансионному механизму

$$A_i^I + A_0^{II} \leftrightarrow A_o^I A_i^{II}$$
.

Если произошел один элементарный акт прямого процесса, то из ячейки I ушел атом i-го сорта, а вместо него появилась вакансия. Для частиц и вакансий из ячейки I в результате должна измениться сумма $\sum_{i} \omega_i c_i$. Пусть для определенности она уменьшается. Тогда вещество в ячейке I сжимается и в нее переходят частицы из соседних ячеек – ровно столько, чтобы скомпенсировать уменьшение суммы объемов, и в тех пропорциях, в каких они присутствуют в данный момент, в данном месте.

Итак, приходим к такой модели механизмов переноса. Задаются стехиометрические уравнения, коэффициенты которых зависят от вектора плотностей ρ (для случая, когда M_i – количество вещества A_i , плотность ρ – концентрация A_i [моль/единицу объема]):

$$(\alpha_r^I(\rho), A^I) + (\alpha_r^{II}(\rho), A^{II}) \to (\beta_r^I(\rho), A^I) + (\beta_r^{II}(\rho), A^{II}),$$
(31)

где

$$(\alpha, \mathbf{A}) = \sum_{i} \alpha_{i} A_{i}; \alpha_{ri}^{I} + \alpha_{ri}^{II} \equiv \beta_{ri}^{I} + \beta_{ri}^{II}.$$

Здесь, как и при записи (2) обратный к (31) процессы и процессы инвертированные к ним входят в список под другими номерами.

Выражение термодинамической функции скорости для процесса (31) запишем по аналогии с (8):

$$w_r(\mu^I,\mu^{II},\rho) = \varphi_r \exp\left[\left(\alpha_r^I(\rho),\mu^I\right) + \left(\alpha_r^{II}(\rho),\mu^{II}\right)\right], \qquad (32)$$

где $\phi_r = \phi_r(\mu^I, \mu^{II})$ – кинетические множители. Стехиометрический вектор имеет компоненты $\gamma_{ri}(\rho) = \beta_{ri}^{I}(\rho) - \alpha_{ri}^{I}(\rho)$. Если $\mu^{I} = \mu^{II}$ (равны все компоненты), то предполагается выполнение тождества:

$$w_r\left(\mu^I,\mu^{II},\rho\right) = w_r\left(\mu^I,\mu^{II},\rho\right). \tag{33}$$

Для процессов (31) определим вектор плотности потока экстенсивной величины M_i – по аналогии с (6):

$$\mathbf{J}_{ri} = -\gamma_{ri} \left(\rho \right) \sum_{j} \frac{\partial w_r \left(\mu^I, \mu^{II}, \rho \right)}{\partial \mu_j^{II}} \vec{\nabla} \mu_j$$
(34)

в точке $\mu^{I} = \mu^{II} = \mu(x)$ пространства химических потенциалов. В отличие от (6), где химические потенциалы μ_{j} определялись по формуле (7), в выражении (34) они определяются как:

$$\mu_j = -\frac{1}{R} \frac{\delta S}{\delta \rho_j} \tag{35}$$

- функциональная производная энтропии.

В частности, если энтропия S выражается как интеграл плотности энтропии $s(\rho)$ по объему:

$$S = \int_{V} s(\rho) dV, \qquad (36)$$

то из (35) получаем $R\mu_i = -\partial s(\rho) / \partial \rho_i$. Если же зависимость энтропии от плотности ρ имеет вид:

$$S = \int_{V} \left[s_o(\rho) - \sum_{i,k} s_{ik}(\rho) (\vec{\nabla} \rho_i, \vec{\nabla} \rho_k) \right] dV, \qquad (37)$$

где $s_{ik} = s_{ki}$ – симметричная матрица коэффициентов, то для потенциала μ_j получаем нетривиальное выражение:

$$\mu_{j} = \frac{1}{R} \left\{ -\frac{\partial s_{o}(\rho)}{\partial \rho_{j}} + \sum_{i,k} \frac{s_{ik}(\rho)}{\partial \rho_{j}} (\vec{\nabla} \rho_{i}, \vec{\nabla} \rho_{k}) - 2 div \sum_{k} s_{ik} \vec{\nabla} \mu_{k} \right\}.$$
 (38)

Уравнения непрерывности для плотностей ρ_i в приближении (34) для J_{ri} принимают форму:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \sum_r \mathbf{J}_{ri} \,. \tag{39}$$

Поиск механизма переноса, конечно, сложен (как, кстати, и вопрос о механизме химической реакции). В частности, нет полной ясности с разделением потоков на конвективный и диффузионный: когда можно использовать механизмы вида (31) и уравнения (39), а когда следует вводить отдельно поле скоростей v в уравнения типа (1). Окончательно ответить на такой вопрос в сложных случаях нельзя, не имея полных систем уравнений механики сплошной многокомпонентной среды.

Вместе с тем уравнения (39) согласуются с контрольными условиями – сохранением неотрицательности решений и балансными соотношениями (при соответствующих элементарных ограничениях на функции скорости и стехиометрические векторы). Далее мы обсудим вопрос согласования (39) с термодинамикой.

6. Принцип максимума энтропии и условия согласования с ним

Принцип максимума энтропии (точнее, закон возрастания энтропии) имеет место для изолированных систем. Его можно сформулировать так: если в некоторый момент времени энтропия изолированной системы отлична от максимальной, то в силу кинетики различных релаксационных процессов энтропия не убывает – увеличивается или в предельном случае остается постоянной. Таким образом, согласование системы (39) с термодинамикой означает, что в силу процессов (31) в изолированной системе скорость производства энтропии должна быть неотрицательно определена.

Здесь мы выделим два условия «термодинамичности». Первое, самое сильное, является следствием микрообратимости. Это – принцип детального равновесия

$$\varphi_r^+ = \varphi_r^- \left(=\varphi_r\right) \tag{40}$$

 – кинетические множители прямого и обратного процессов совпадают. Покажем, что (40) является достаточным условием неотрицательности первой производной энтропии изолированной системы по времени. Для этого удобно будет перегруппировать процессы (31), объединяя под одним номером *r* прямой и обратный. Для такой пары, при условии $\alpha_r^I + \alpha_r^{II} = \beta_r^I + \beta_r^{II}$ соответствует вектор плотности потока:

$$\mathbf{J}_{ri} = \varphi_r \exp\left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II}, \mu\right) \gamma_{ri} \sum_j \gamma_{rj} \vec{\nabla} \mu_j \,. \tag{41}$$

Уравнения переноса имеют тот же вид (39) с правой частью, построенной согласно (41):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i = -\operatorname{div} \sum_r \mathbf{J}_{ri} \,. \tag{42}$$

Производная энтропии изолированной системы с учетом (42) запишется так:

$$\frac{dS}{dt} = -R \int \sum_{i} \mu_{i} \frac{\partial \rho_{i}}{\partial t} dV = R \sum_{i} \int \left[\operatorname{div}(\mu_{i} \mathbf{J}_{i}) - (\vec{\nabla} \mu_{i}, \mathbf{J}_{i}] dV, \right]$$
(43)

где μ_i определяется по (35), в зависимости от конкретной формы энтропии (см. формулу (36) и (37)).

При отсутствии потока энтропии через границу, преобразуя (43) с помощью формулы Стокса и приравнивая к нулю интеграл по поверхности от дивергенции, получаем окончательно (с учетом (41)):

$$\frac{dS}{dt} = R \sum_{r} \int \varphi_r \exp\left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II}, \mu\right) \|\sum_{j} \gamma_{rj} \vec{\nabla} \mu_j \|^2 \ dV \ge 0, \tag{44}$$

где || ||² – обозначена евклидова норма – скалярный квадрат вектора.

Таким образом, при условии (40) в силу процессов (39) энтропия изолированной системы (при отсутствии ее потока через границу) не убывает.

В отсутствие микрообратимости принцип детального равновесия заменяется более общим условием сбалансированности. Оно также достаточно для неубывания энтропии изолированной системы в силу процессов (39).

Условие сбалансированности, выполняющееся независимо от микрообратимости, записывается так:

$$\sum_{r} \varphi_{r} \exp\left[\left(\alpha_{r}^{I}, \mu^{I}\right) + \left(\alpha_{r}^{II}, \mu^{II}\right)\right] = \sum_{r} \varphi_{r} \exp\left[\left[\left(\beta_{r}^{I}, \mu^{I}\right) + \left(\beta_{r}^{II}, \mu^{II}\right)\right]\right].$$
(45)

Если предполагать, что область значений $\mu^{I,II}$ достаточно велика и на ней экспоненты, входящие в (45), являются линейно независимыми функциями при различных стехиометрических коэффициентах, то запись (45) можно упростить. Пусть среди пар векторов $(\alpha_r^I, \alpha_r^{II}), (\beta_r^I, \beta_r^{II})$ всего l различных. Обозначим их $(x^1, y^1), (x^2, y^2), ..., (x^l, y^l)$. Для каждого i = 1, ..., l, определим два множества индексов:

$$R_{i+} = \left\{ r \,/\, \alpha_r^I = x^i, \alpha_r^{II} = y^i \right\}; \ R_{i-} = \left\{ r \,/\, \beta_r^I = x^i, \beta_r^{II} = y^i \right\}.$$
(46)

Тогда, с помощью (46) от (45) приходим к системе равенств, включающей только кинетические множители:

$$\sum_{r\in R_{i+}} \varphi_r = \sum_{r\in R_{i-}} \varphi_r \,. \tag{47}$$

Условия сбалансированности (47) (или же (45)), которые должны выполнятся всегда, влекут рост энтропии изолированной системы в силу (1), когда энтропия определяется по формуле (35) и в силу (39), когда энтропия системы зависит также от градиентов плотностей (см., например, формулу (37)). Действительно, для скорости производства энтропии изолированной системы в ходе процессов по произвольным механизмам (2) или (31) получаем выражение вида:

$$\frac{dS}{dt} = -R \sum_{i,j,r} \int \tilde{w}_r \gamma_{ri} \alpha_{rj}^{II} (\vec{\nabla} \mu_i, \vec{\nabla} \mu_j) dV, \qquad (48)$$

где

$$\widetilde{w}_r = \varphi_r \exp\left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II}, \mu\right), \left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II}, \mu\right) = \sum_i \left(\alpha_{ri}^I + \alpha_{rj}^{II}\right) \mu_i.$$

Для неотрицательной определенности правой части (48), достаточно убедится в справедливости неравенства вида:

$$Q_{\rho}(x) = \sum_{i,j,r} \int \tilde{w}_r \gamma_{ri} \alpha_{rj}^{II} x_i x_j (= \sum_{i,j} q_{ij} x_i x_j) \ge 0.$$
(49)

Доказательство (49) с учетом (47) аналогично приведенному в работах [8,19] доказательству для идеальных систем.

7. Заключение

Таким образом, использование формализмов химической кинетики и термодинамической теории сродства в описании нелинейной многокомпонентной диффузии в неидеальных системах позволяет преодолеть ряд трудностей:

- Формализация идей Френкеля о «механизмах» диффузии заложена в основу термодинамического подхода.
- Выделена термодинамическая функция скорости элементарного акта переноса, которая содержит в себе как частный случай выражение, получаемое в теории абсолютных скоростей реакций.
- Матрица кинетических коэффициентов записывается в разобранном виде, как функция от стехиометрических коэффициентов диффузионного скачка и потенциалов сосуществующих веществ. При подходящем выборе механизма переноса, члены этой матрицы существенно упрощаются, легко определяется знак коэффициентов диффузии.
- Как и в схеме ЗДМ, полученным здесь уравнениям нелинейной диффузии для неидеальных систем присуще свойство сохранения неотрицательности решений, при соответствующих разумных ограничениях.
- Для систем, где невозможно выделить дополнительные по отношению к переносу по механизмам (2) течение среды как целое, описан формализм с переменными стехиометрическими векторами.
- Выделены два условия согласования с принципом максимума энтропии.

Примечательно также, что из микрообратимости следуют соотношения для членов матрицы кинетических коэффициентов, аналогичные соотношениям взаимности Онзагера.

Построенная общая схема для неидеальных систем может быть использована для описания диффузии жидкостей в биологических тканях, в случаях, когда разработанные нами схемы на основе ЗДМ непригодны.

Важно заметить, что диффузия является широко применимой концепцией к любой области, включающей случайные блуждания в ансамблях индивидуумов. Вместе с тем, мы не претендуем на всеобщность данного подхода и считаем важным приложить дальнейшие усилия на разработку конкретных моделей диффузии в пористых средах, выделяя особое внимание на то, что диффузия и осмос участвуют в активном метаболизме в живых клетках. В этом направлении за последние годы опубликованы много работа [24]. Отметим, что диффузия сыграла ключевую роль в расширении применимости метода МРТ и породила новые методы МРТ, такие как диффузионная взвешенная визуализация, диффузионная тензорная визуализация. Ученые изучают способы контролируемого улучшения осмоса, который обладает лучшими абсорбционными и фармакокинетическими свойствами.

В заключение выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю профессору Александру Николаевичу Горбаню за многолетнее сотрудничество и постоянное стимулирование.

Выражаю благодарность также Комитету по науке РА и руководству института Химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, за постоянную поддержку моей научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. W.M. Deen. AIChE J., 33, 1409 (1987).
- 2. W.M. Deen, M.P. Bohrer, N.B. Epstein. AIChE J., 27, 952 (1981).
- 3. **R.E Beck.** Biochim. Biophys. Acta, **255**, 272 (1972).
- I.H. Blank, J. Moloney, A.G. Emslie, I. Simon. J. Investigative Dermatology, 82, 188 (1984).
- 5. K.D. Peck, Gh. Abdel-Halim, W.I. Higuchi. Pharmaceutical Research, 11(9), 1306 (1994).
- 6. B. Sennhenn, K. Giese, K. Plamann, N. Harendt, K. Kolmel. Skin Pharmacol, 6, 152 (1993).
- 7. А.И. Вольперт, В.С. Посвянский. Хим. физ., 3 (8), 1200 (1984).
- 8. А.Н. Горбань, Г.П. Саркисян. Кинетика и катализ, 27, 527 (1986).
- A.N. Gorban, H.P. Sargsyan, H.A. Wahab. J. Math. Model. Nat. Phenom, 6 (5), 184 (2011).
- 10. С. Бретшнайдер. Свойства газов и жидкостей, М.: Химия, 1966.
- 11. А. Котык, К. Яначек. Мембранный транспорт, М.: Мир, 1980.
- 12. **А.В.** Лыков. Явления переноса в капиллярно-пористых телах, М.: Изд-во тех.-теор. лит., 1954.
- М.И. Равич-Щербо, В.В. Новиков. Физическая и коллоидная химия, М.: Высшая Школа, 1975.
- Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей, Ленинград: Химия, 1982.

- 15. W.M. Star. Phys. Med. Biol., 40, 1 (1995).
- 16. В.Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика, М.: Физматгиз, 1959.
- 17. H.P. Sargsyan, A.H. Sargsyan, A.M. Danielyan. J. Contemp. Phys., 54, 326 (2019).
- 18. **А.Н. Горбань,** Обход равновесия. Уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ, Новосибирск: Наука, 1984.
- 19. А.Н. Горбань, В.И. Быков, Г.С. Яблонский. Очерки о химической релаксации, Новос-рск: Наука, 1986.
- 20. Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, М.: Металлургия, 1974.
- 21. С. Де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика, М.: Мир, 1964.
- 22. Дж.П. Старк. Диффузия в твердых телах/Пер. с англ. под ред. Л.И. Трусова, М.: Энергия, 1980.
- 23. **И.Ф. Бахарева.** Нелинейная неравновесная термодинамика, Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1976.
- 24. Modeling and Simulation of Diffusion Processes: Methods and Applications, Springer, 2014.

ԲԱԶՄԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՈՉ ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ՈՉ ԳԾԱՅԻՆ ԴԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՆԿԱՐԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆԸ։ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՍՏԵԽԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՎԵԿՏՈՐՆԵՐԻ ՄՈՏԵՅՈՒՄԸ

Հ.Պ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Առաջարկված է նոր ֆորմալ-կինետիկական մոտեցում՝ բազմակոմպոնենտ ոչ իդեալական համակարգերում ոչ գծային դիֆուզիայի նկարագրության համար։ Հատուկ դեպքերի համար մշակվել է փոփոխական ստեխիոմետրական վեկտորների մոտեցումը։ Առանձնացված են պայմաններ, որոնք ապահովում են ստացված հավասարումների համաձայնեցումը էնտրոպիայի մաքսիմումի սկզբունքի հետ։

DESCRIPTION OF NONLINEAR DIFFUSION IN NON-IDEAL MULTICOMPONENT SYSTEMS. APPROACH OF VARIABLE STOCHIOMETRIC VECTORS

H.P. SARGSYAN

A new formal kinetic approach to the description of diffusion in nonideal multicomponent systems is proposed. For special cases, an approach of variable stoichiometric vectors has been developed. The conditions for matching the obtained equations with the principle of maximum entropy are identified.