

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

ЖЕЛЕМ Ростислав Іванович

УДК 537.311.32:532:541.135.1

**СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ
В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
У ПРОСТОРОВО-НЕОДНОРІДНИХ УМОВАХ**

01.04.02 - теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ - 1999

Дисертацією є рукопис

Робота виконана при Інституті фізики конденсованих систем
Національної академії наук України.

- Науковий керівник - доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Токарчук Михайло Васильович,
зав. відділу теорії нерівноважних процесів
Інституту фізики конденсованих систем
НАН України, м. Львів
- Офіційні опоненти - член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор
Булавін Леонід Анатолійович,
декан фізичного факультету
Київського національного університету
ім. Т. Шевченка
- кандидат фізико-математичних наук,
Мигаль Василь Михайлович,
доцент кафедри теоретичної фізики
Львівського державного університету
ім. І.Франка
- Провідна установа - Інститут теоретичної фізики НАН
України ім. М.М.Боголюбова, відділ теорії та
моделювання плазмових процесів, м. Київ

Захист відбудеться “28” квітня 1999 року о “15.30” годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 290011 м. Львів--11, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 290026 м. Львів-26, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розісланий “23” березня 1999 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є.Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення термодинамічних, структурних властивостей, явищ переносу маси, енергії, заряду, поширення звуку, діелектричних властивостей у полярних та іонно - молекулярних розчинах в просторово - однорідних і неоднорідних випадках є актуальними задачами сучасної статистичної фізики складних рідин. Важливе застосування полярних, іонних рідин, розчинів електролітів у атомній енергетиці, хімічних, мембранних технологіях розділення та в інших областях науки й техніки вимагає послідовного дослідження їх термодинамічних властивостей, явищ переносу, хімічних реакцій у широких інтервалах концентрацій, температур, тисків.

Для досліджень структурних, термодинамічних характеристик, нерівноважних процесів у полярних рідинах, розчинах електролітів, радіоактивних розчинах за умов просторової неоднорідності необхідно застосувати сучасні методи рівноважної та нерівноважної статистичної механіки взаємодіючих частинок у поєднанні з комп'ютерними розрахунками. При цьому важливо враховувати природу взаємодії між частинками у певній системі.

У дисертації за допомогою методу нерівноважного статистичного оператора Д.М.Зубарева розвивається узагальнена гідродинаміка полярних рідин у неоднорідному електричному полі з дослідженням діелектричної релаксації та узагальнена гідродинаміка зворотноосмотичних процесів розділення на компоненти розчинів електролітів у трифазних системах вихідний розчин електроліту-мембрана-фільтрат. На основі статистичної дифузійної моделі досліджуються структурні функції розподілу, неоднорідні коефіцієнти дифузії для двофазних систем вихідний розчин електроліту-мембрана та паливомісні маси (ядерна магма)-водні розчини радіоактивних елементів.

Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України згідно плану робіт по темі: шифр 1.4.8.10 № 0194022991 “Розвиток і застосування статистичної теорії нерівноважних властивостей простих, полярних і магнітних рідин і плазми на основі узгодженого опису кінетики і гідродинаміки”.

Мета роботи. Отримання узагальнених рівнянь гідродинаміки та дифузії частинок у полярних та іонно-молекулярних рідинах, які знаходяться в умовах просторової неоднорідності методом нерівноважного

статистичного оператора Д.М.Зубарева. Аналітичний і чисельний розрахунок структурних функцій розподілу та неоднорідних коефіцієнтів дифузії іонів для двофазних систем “водні розчини-мембрана” і “водні розчини радіоактивних елементів-склоподібне середовище” через мікроскопічні характеристики таких систем.

Наукова новизна:

- отримано узагальнені рівняння переносу іонів та молекул розчину електроліту з врахуванням взаємодифузійних, в'язких, теплових процесів, обертових та поляризаційних властивостей молекул розчинника у трифазній системі “вихідний розчин електроліту - мембрана - фільтрат”.

- вперше одержано аналітичні вирази для узагальненої константи тертя та коефіцієнта дифузії і взаємодифузії для просторово-неоднорідних одноатомних систем довільної конфігурації та характерної для рідин густини. Ці величини виражено через унарні та бінарні рівноважні функції розподілу, а також потенціали взаємодії частинок.

- на основі статистичної дифузійної моделі зворотноосмотичних процесів у розчинах електролітів вперше розраховано позиційно-залежні (неоднорідні) коефіцієнти дифузії в залежності від концентрації для водного розчину солі NaCl в іонному підході для двофазної системи “водний розчин-мембрана”.

- узагальнені рівняння переносу отримали подальший розвиток і поширені на водні розчини радіоактивних елементів з врахуванням звичайного радіоактивного розпаду та спричиненого нейтронним потоком. На основі іонної моделі вивчено дифузійну поведінку радіоактивних іонів, що вилужуються з лавоподібних паливомісних мас об'єкту “Укриття” ЧАЕС у водні розчини, з якими вони взаємодіють.

Практична і наукова цінність. Вивчення дифузійних явищ у неоднорідних системах відкриває шлях для цілеспрямованого вдосконалення багатьох технологічних процесів. Будь-яка обробка водних розчинів (опріснення, очищення води, вилужування з твердої поверхні та ін.) передбачає вплив якоїсь поверхні або зовнішнього поля, які створюють неоднорідність. Як правило, процес, що має практичну цінність, відбувається в межах найвищої неоднорідності (невелика віддаль від обмежуючої поверхні, найвища напруженість поля), де властивості рідини суттєво відрізняються від об'ємних. Проведені в дисертації розрахунки коефіцієнтів дифузії дають змогу кількісно описати ефект фільтрації на

зворотньоосмотичній мембрані. Отримані аналітичні вирази для коефіцієнта дифузії залежать від мікроскопічних характеристик мембрани та розчину, що дозволяє передбачати властивості мембран для конкретних потреб. Розвинена у роботі теорія може бути використана для прогнозування процесів руйнування водою лавоподібних мас об'єкту “Укриття”.

Досі не існує єдиної, послідовної теорії для розрахунку неоднорідних коефіцієнтів переносу (зокрема, дифузії) в густих системах. На практиці здебільшого використовується рівняння Фіка з постійним у всіх точках простору коефіцієнтом дифузії, який запозичується з конкретного експерименту. Часто в лабораторних умовах буває важко відтворити реальні умови. У дисертації вирази для коефіцієнта дифузії враховують просторову дисперсію, що особливо важливо для неоднорідних систем. Крім того, вони виражаються через основні характеристики системи: потенціали взаємодії між частинками та рівноважні функції розподілу, які, в свою чергу, визначаються тими ж потенціалами. Отримані результати послідовно й рівноправно враховують всі мікроскопічні особливості системи, тому придатні до теоретичного прогнозування та обґрунтування різних експериментів.

Теоретичне вивчення просторово-неоднорідних систем ускладнюється відсутністю трансляційної симетрії, яка властива для об'ємного випадку. Викладена в дисертації узагальнена теорія легко модифікується для розгляду об'ємних систем і зводиться до відомих для них виразів константи тертя та коефіцієнта дифузії.

Особистий внесок здобувача. У спільних публікаціях авторові належить узагальнення рівнянь переносу, розрахунок узагальнених коефіцієнтів дифузії; отримання аналітичних виразів для констант тертя та коефіцієнтів дифузії; проведення числових розрахунків коефіцієнтів дифузії та рівноважних функцій розподілу іонів у конкретних системах, а саме: “водний розчин солі - зворотньоосмотична мембрана” і “водний розчин радіоактивних елементів - лавоподібні паливомісні маси об'єкту “Укриття”; побудова та аналіз графічних залежностей.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на таких симпозиумах та нарадах:

- Українсько-французький симпозіум “Конденсована речовина: наука та індустрія” (Львів, 1993р.);

- Міжнародна робоча нарада “Статистична фізика та теорія конденсованого стану” (Львів, 1995р.);
- Міжнародна робоча нарада “Фізика конденсованого стану” (Львів, INTAS-Україна, 1998)

а також на семінарах Інституту фізики конденсованих систем Національної академії наук України та на семінарах відділу теорії нерівноважних процесів цього інституту.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 робіт, що перераховані в кінці автореферату. Серед них: 5 статей у наукових журналах, 6 препринтів, 3 статті в матеріалах симпозиуму та нарад.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота викладена на 130 сторінках, включає 10 рисунків та бібліографічний список, що містить 158 найменувань у вітчизняних та зарубіжних виданнях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ. Подано огляд робіт, у яких проводились дослідження нерівноважних властивостей полярних рідин та розчинів електролітів у мембранних процесах. Розглянуто різні модельні підходи до опису нерівноважних процесів, що відбуваються у цих системах, зокрема, зворотноосмотичних процесах переносу електролітів крізь мембранні структури. Відзначено основні проблеми модельного опису міграції радіонуклідів у ґрунтах, ґрунтових водах та системах “водні розчини радіонуклідів - паливомісні маси”. Обґрунтовано необхідність проведення дальших досліджень полярних середовищ, зворотноосмотичної фільтрації та радіоактивних розчинів.

Другий розділ називається “Гідродинамічний опис полярних рідин у зовнішньому неоднорідному електричному полі”. У цьому розділі викладено основний метод дослідження нерівноважних процесів, що використовується у дисертації,- метод нерівноважного статистичного оператора Д.М.Зубарева. Це зроблено на прикладі побудови статистичної гідродинаміки полярної рідини у зовнішньому неоднорідному електричному полі з одночасним врахуванням кінетичних, гідродинамічних та діелектричних процесів. Розглянуто систему N однакових полярних молекул масою m у зовнішньому неоднорідному електричному полі \mathbf{E}_0 з гамільтоніаном у вигляді

$$H(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (m\mathbf{v}_i^2 + \mathbf{J}_i : \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \varphi_{ij} - \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i; t), \quad (1)$$

де \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i , \mathbf{w}_i та \mathbf{d}_i - відповідно положення, поступальна і кутова швидкості та дипольний момент i -тої молекули в момент часу t , тензор інерції молекул \mathbf{J}_i означений відносно центру їх мас, $\varphi_{ij} = \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{d}_i, \mathbf{d}_j)$ - міжмолекулярний потенціал взаємодії. Отримано наступні узагальнені рівняння гідродинаміки

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t = \left\langle \dot{\hat{A}}_\alpha(\mathbf{r}) \right\rangle_q^t + \int d\mathbf{r}' \sum_{\beta=1}^5 \int_{-\infty}^t \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') B_\beta(\mathbf{r}'; t') dt', \quad (2)$$

де мікроскопічні змінні $\hat{A}_\alpha(\mathbf{r}) = \{ \hat{n}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{e}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \}$ у

молекулярному підході мають вигляд $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$,

$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N m\mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, $\hat{e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, $\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{J} \mathbf{w}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$,

$\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \langle I_\alpha(\mathbf{r}, t) T(t, t') I_\beta(\mathbf{r}', t) \rangle_q$ -

узагальнені ядра переносу, побудовані на узагальнених потоках $I_\alpha(\mathbf{r}, t) = \{ J_n, I_p, I_e, I_s, I_p \}$, причому $I_\alpha(\mathbf{r}, t) = (1 - P(t)) iL_N \hat{A}_\alpha(\mathbf{r})$, а iL_N - оператор Ліувілля,

що відповідає гамільтоніану (1). $\langle \dots \rangle^t = \int \dots \rho(x^N, t) d\Gamma_N$,

$\langle \dots \rangle_q^t = \int \dots \rho_q(x^N, t) d\Gamma_N$ - середні значення, які розраховуються за

допомогою нерівноважної функції розподілу $\rho(x^N, t)$ та квазірівноважної функції розподілу $\rho_q(x^N, t)$ полярних молекул.

$$P(t) \dots = \langle \dots \rangle_q^t + \sum_{\alpha=1}^5 \frac{\delta \langle \dots \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{A}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t} \left(\hat{A}_\alpha(\mathbf{r}) - \langle \hat{A}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t \right) \quad (3)$$

- узагальнений оператор проектування Морі, побудований на динамічних

змінних з набору $\hat{A}_\alpha(\mathbf{r})$, який володіє властивостями: $P(t)P(t') = P(t)$,

$P(t)(1 - P(t)) = 0$ і $P(t) \hat{A}_\alpha = \hat{A}_\alpha$.

$$T(t, t') = \exp_+ \left\{ \int_{t'}^t (1 - P_q(\tau)) iL_N(\tau) d\tau \right\} \quad (4)$$

- узагальнений оператор еволюції в часі, у якому враховано проектування.

У (2) вважається, що $\mathbf{B}_1(\mathbf{r}; t) = \beta(\mathbf{r}; t) \mu(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{B}_2(\mathbf{r}; t) = \beta(\mathbf{r}; t) \mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$,

$\mathbf{B}_3(\mathbf{r}; t) = \beta(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{B}_4(\mathbf{r}; t) = \beta(\mathbf{r}; t) \mathbf{w}(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{B}_5(\mathbf{r}; t) = \beta(\mathbf{r}; t) \mathbf{E}(\mathbf{r}; t)$,

де $\beta(\mathbf{r}; t)$ - обернена локальна температура, $\mu(\mathbf{r}; t)$ - локальний хімічний потенціал, $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$ - локальна гідродинамічна швидкість та $\mathbf{w}(\mathbf{r}; t)$ - кутова швидкість молекул, $\mathbf{E}(\mathbf{r}; t)$ - неоднорідне електричне поле. Нелінійні рівняння системи (2) є узагальненими рівняннями гідродинаміки полярної рідини, які описують як слабо- так і сильнонерівноважні процеси у зовнішньому неоднорідному електричному полі.

Досліджувався гідродинамічний стан полярної рідини у слабкому зовнішньому електричному полі $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}; t)$, який характеризують параметри $\{\beta(\mathbf{r}, t), \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \beta(\mathbf{r}, t), \mathbf{w}(\mathbf{r}, t), \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)\} \approx C_\alpha(\mathbf{r}, t)$, що мало відрізняються від своїх значень $C_\alpha = \{0, \beta, 0, 0\}$ у рівноважному стані без зовнішнього поля. У такому випадку узагальнені рівняння (2) є лінійними і для середніх значень фур'є-компонент динамічних змінних $\hat{a}_\mathbf{k} = (\hat{n}_\mathbf{k}, \hat{\mathbf{j}}_\mathbf{k}, \hat{h}_\mathbf{k}, \hat{\mathbf{s}}_\mathbf{k}, \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{k})$, $\hat{a}_\mathbf{k} = \int \hat{a}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ мають вигляд:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{a}_\mathbf{k} \rangle^t - \Omega(\mathbf{k}) \langle \hat{a}_\mathbf{k} \rangle^t + \int_{-\infty}^t \phi(\mathbf{k}; t-t') \langle \hat{a}_\mathbf{k} \rangle^{t'} dt' = 0, \quad (5)$$

де

$$\Omega(\mathbf{k}) = \langle \hat{a}_\mathbf{k} | \dot{\hat{a}}_\mathbf{k}^+ \rangle_0 \langle \hat{a}_\mathbf{k} | \hat{a}_\mathbf{k}^+ \rangle_0^{-1} \quad (6)$$

-частотна матриця, елементами якої є нормовані статичні кореляційні функції

$$\phi(\mathbf{k}; t-t') = \langle I(\mathbf{k}) T_0(t-t') I^+(\mathbf{k}) \rangle_0 \langle \hat{a}_\mathbf{k} | \hat{a}_\mathbf{k}^+ \rangle_0^{-1} = \quad (7)$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{jj} & \phi_{jh} & \phi_{js} & \phi_{jp} \\ 0 & \phi_{hj} & \phi_{hh} & \phi_{hs} & \phi_{hp} \\ 0 & \phi_{sj} & \phi_{sh} & \phi_{ss} & \phi_{sp} \\ 0 & \phi_{pj} & \phi_{ph} & \phi_{ps} & \phi_{pp} \end{bmatrix}_{(\mathbf{k}; t-t')},$$

- матриця функцій пам'яті, які побудовані на лінеаризованих узагальнених потоках $I_j(\mathbf{k}) = (1-P_0)\hat{\mathbf{j}}_\mathbf{k}$, $I_h(\mathbf{k}) = (1-P_0)\hat{h}_\mathbf{k}$, $I_s(\mathbf{k}) = (1-P_0)\hat{\mathbf{s}}_\mathbf{k}$,

$I_p(\mathbf{k}) = (1-P_0)\hat{\mathbf{p}}_\mathbf{k}$, де $\hat{a}_\mathbf{k} = iL_N \hat{a}_\mathbf{k}$, $\hat{h}_\mathbf{k} = \hat{e}_\mathbf{k} - \langle \hat{e}_\mathbf{k} \hat{n}_{-\mathbf{k}} \rangle_0 \langle \hat{n}_\mathbf{k} \hat{n}_{-\mathbf{k}} \rangle_0^{-1} \hat{n}_\mathbf{k}$

- фур'є-компонента узагальненої ентальпії полярних молекул. $P_0, T_0(t-t')$ - лінеаризовані проєкційний оператор Морі та оператор еволюції в

часі, відповідно. $\langle \hat{a}_{\mathbf{k}} | \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \rangle_0$ - діагональна матриця рівноважних статичних кореляційних функцій змінних $\hat{a}_{\mathbf{k}}$. $\langle \dots \rangle_0 = \int \dots \rho_0(x^N) d\Gamma_N$ - усереднення з рівноважною функцією розподілу $\rho_0(x^N)$.

Система рівнянь молекулярної гідродинаміки була проаналізована для окремих випадків. Без наявності поля, у частотній матриці виникає значна частина нульових елементів через відсутність кореляцій між поступальними і кутовими швидкостями молекул. Вважаючи, що перенесення енергії обертовими ступеннями вільності є малим порівняно з поступальними, що характерно для полярних рідин з великим моментом інерції молекул, матрицю $\phi(\mathbf{k}; \omega)$ можна звести до вигляду, в якому всі перехресні функції пам'яті, крім функцій ϕ_{ij}, ϕ_{jh} "рідинного" блоку 3×3 , притаманного простим рідинам, є нулі. У цьому випадку зв'язана система рівнянь (5) розпадається на три незалежні підсистеми, а саме: рідинну підсистему, рівняння, пов'язані з процесами обертової в'язкості і дипольну підсистему, яка описує процеси діелектричної релаксації. Були проведені детальні дослідження діелектричної релаксації для Штокмаєрової рідини на основі рівняння для фур'є-компоненти функції

$$f_{pp}(\mathbf{k}; \omega) = \int_0^{\infty} \langle \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}}(t) \cdot \hat{\mathbf{p}}_{-\mathbf{k}}(0) \rangle_0 e^{-i\omega t} dt : \quad (8)$$

$$(i\omega + \phi_{pp}(\mathbf{k}; \omega)) f_{pp}(\mathbf{k}; \omega) = f_{pp}(\mathbf{k}; 0)$$

Для цього використовувався підхід узагальнених колективних мод [Mryglod I.M., Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. // Molec. Phys.- 1995.- V. 84, № 2.- P.235-259; Omelyan I.P.// Molec. Phys.- 1996.- V.87, № 6.- P.1273-1283], що базується на розширенні вихідної змінної до набору S

величин $\hat{b}_{\mathbf{k}} = \left[\hat{\mathbf{1}}_{\mathbf{k}}, L_N \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}}, L_N^2 \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}}, \dots, L_N^S \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}} \right]$, який додатково включає вищі кінетичні динамічні змінні. У марковому наближенні для функцій пам'яті лаплас-образ функції $-\frac{\partial}{\partial t} f_{pp}(\mathbf{k}; t)$ знайдений у наступному вигляді:

$$\tilde{L}_{i\omega} \left(-\frac{\partial}{\partial t} f_{pp}(\mathbf{k}; t) \right) = \sum_{\alpha=1}^S \frac{Q_{\alpha}^{11}(k) Z_{\alpha}(k)}{i\omega + Z_{\alpha}(k)},$$

де $Q_{\gamma}^{\alpha\beta}(k) = \sum_{l=1}^S X_{\alpha\gamma}(k) X_{\beta l}^{-1}(k) F_{l\beta}(k)$ - амплітуди, які описують частинні вклади моди $Z_{\gamma}(k)$ у часові кореляційні функції, а матриця \mathbf{X}^{-1} є

оберненою до \mathbf{X} , елементами якої є власні вектори відповідного власного значення

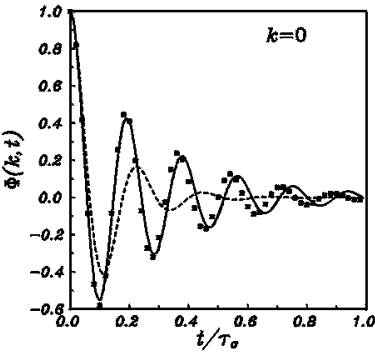


Рисунок 1. Часова автокореляційна функція $\Phi_{pp}(k;t)$. Штрихова крива - двомодове наближення, суцільна - тримодове, квадратики - молекулярна динаміка

Зокрема, результати розрахунків представлені на рис. 1. Як бачимо, диполаронні осциляції часових кореляційних функцій, відтворюються якісно вже в двомодовому ($S=2$) описі. Зі збільшенням числа параметрів скороченого опису до $S=3$, наближені і точні дані практично збігаються і відхилення не перевищують кількох процентів. Таким чином, процеси динамічної діелектричної релаксації Штокмайєрової рідини можна адекватно описати, використавши тільки статичні функції $f_{pp}(k)$, $f_{pp}^4(k)$ та $\tau_{cor}(k)$.

Третій розділ називається "Гідродинамічний опис іонно-молекулярних розчинів для просторово-неоднорідних систем". У цьому розділі методом нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева для середніх значень густин числа іонів і молекул розчину електроліту $\langle \hat{n}^k(\mathbf{r}) \rangle^t$ сорту k , їх повного імпульсу $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, повної енергії $\langle \hat{e}(\mathbf{r}) \rangle^t$, обертального моменту кількості руху $\langle \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t$ і дипольного моменту $\langle \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t$ молекул розчинника отримані узагальнені рівняння гідродинаміки типу (2) для опису зворотноосмотичних процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури. Такі рівняння узагальної гідродинаміки представлені для трифазної "системи вихідний розчин електроліту -

$Z_\gamma(k)$ матриці загасання. $F_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ - елементи матриці статичних кореляційних функцій динамічних змінних \hat{b}_k . На основі цього виразу була розрахована нормалізована часова кореляційна функція $\Phi_{pp}(k;t) = f_{pp}(k;t) / f_{pp}(k)$ при $S=2, 3$ для моделі Штокмайєра полярної рідини. При цьому необхідні значення статичних функцій $f_{pp}(k)$,

$f_{pp}^4(k)$ та $\tau_{cor}(k)$, через які виражаються $X_{\alpha\beta}(k)$, $F_{\alpha\beta}(k)$, $Z_\alpha(k)$, брались з машинного експерименту тієї ж моделі [Omelyan I.P. // Molec. Phys.- 1996.- V.87, №6.- P. 1273-1283].

мембрана - фільтра?" і враховують як в'язкі, теплові процеси, так і обертові та поляризаційні властивості молекул розчинника, а також взаємодію іонів і молекул. При цьому мембрана розглядається як рівноважна підсистема, молекули якої взаємодіють з іонами та молекулами розчину і входять у структурні функції розподілу. Проведено аналіз цих рівнянь гідродинаміки і запропоновано статистичну дифузійну модель опису зворотноосмотичних процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури. Розглянуто найпростішу дифузійну модель, у якій вважається, що головною рушійною силою зворотноосмотичних процесів крізь мембрану є градієнти концентрацій іонів та молекул. Неоднорідні рівняння дифузії іонів та молекул для такої моделі мають вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n^k(\mathbf{r}_l; t) = - \sum_{k', l'} \int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} \delta n^{k'}(\mathbf{r}_{l'}; t') dt' \quad (9)$$

де k, k' - сорти частинок, $l, l'=1,2,3$ і позначають фази, на які поділено систему, $D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$, $D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$ - узагальнені коефіцієнти дифузії частинок з фази l у фазу l' та в самій фазі l , відповідно. Вони мають наступний вигляд:

$$D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t') = \sum_{l''} \sum_{k''} \int_{V_{l''}} d\mathbf{r}_{l''} D_0^{kk''}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l''}; t, t') \left[\hat{\mathbb{P}}_{mn}^{-1}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) \right]_{\underline{\mathbf{r}}''k''}^{\underline{\mathbf{r}}_l k'} \quad (10)$$

де

$$D_0^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t') = \left\langle (1 - P_0) \hat{\mathbf{j}}^k(\mathbf{r}_l) T_0(t, t') (1 - P_0) \hat{\mathbf{j}}^{k'}(\mathbf{r}_{l'}) \right\rangle_0, \quad (11)$$

$\hat{\mathbf{j}}^k(\mathbf{r})$ - густина потоку частинок сорту k , зв'язаного з $\hat{n}^k(\mathbf{r})$ рівнянням

$$\text{неперервності } \frac{\partial}{\partial t} \hat{n}^k(\mathbf{r}; t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{\mathbf{j}}^k(\mathbf{r}; t), \text{ а}$$

$T_0(t, t') = \exp\{(1 - P_0)(t' - t)iL_N\}$ - оператор часової еволюції, в якому P_0 - лінеаризований проєкційний оператор Морі (3),

$\hat{\delta}^k(\mathbf{r}_l) = \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) - \langle \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) \rangle_0$. Встановлено, що елементами матриці

$\left[\hat{\mathbb{P}}_{mn}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \right]_{\underline{\mathbf{r}}_l k}^{\underline{\mathbf{r}}_{l'} k'}$ є наступні вирази:

$$\left[\hat{\mathbb{P}}_{mn}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \right]_{\underline{\mathbf{r}}_l k}^{\underline{\mathbf{r}}_{l'} k'} = \frac{\delta_{kk'} \delta_{ll'} \delta(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})}{\langle \hat{n}^{k'}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0} - c_2^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \quad (12)$$

де $\langle \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) \rangle_0$ - рівноважна густина числа частинок сорту k , а $c_2^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ - пряма кореляційна функція.

Показано, що селективність, як одна з найважливіших характеристик мембранного процесу визначається неоднорідними

коефіцієнтами дифузії іонів і молекул $D^{kk'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1'; t, t')$, $D^{kk'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t, t')$, $D^{kk'}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_3'; t, t')$, $D^{kk'}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; t, t')$, а також середніми значеннями флуктуацій густини числа частинок в кожній фазі $\delta n^k(\mathbf{r}_1; t)$, $\delta n^k(\mathbf{r}_2; t)$, $\delta n^k(\mathbf{r}_3; t)$.

Далі розглядалися марківські дифузійні процеси переносу іонів у розчинах, коли потік частинок сорту k у фазі l описується рівнянням:

$$\mathbf{j}^k(\mathbf{r}_l; t) = - \sum_{k'} \sum_{l'} \int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'} D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} \delta n^{k'}(\mathbf{r}_{l'}; t), \quad (13)$$

де $D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ - нормовані неоднорідні коефіцієнти дифузії, що пов'язані з узагальненими коефіцієнтами $D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$ (10) наступним чином:

$$D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) = \int_0^\infty d\tau D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; \tau) \quad (14)$$

Розрахунки неоднорідних коефіцієнтів дифузії іонів (14) були проведені для частинок першої фази ($l=1$) у гаусовому наближенні підінтегральної часової кореляційної функції:

$$D^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \lambda_0^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sqrt{\frac{\pi}{\bar{\lambda}_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}} \quad (15)$$

$$\bar{\lambda}_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\lambda_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\lambda_0^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (16)$$

де $\lambda_0^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ і $\lambda_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ - нульовий та другий моменти функції $D^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; \tau)$, що виражаються через унарні та парні функції розподілу та потенціали взаємодії частинок. Врахувавши явний вигляд обернених функцій (12) і підставивши (15) у (13), будемо мати вираз для потоку:

$$\mathbf{j}^k(\mathbf{r}; t) = D^{kk}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta n^k(\mathbf{r}; t) + \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' \bar{D}^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \delta n^{k'}(\mathbf{r}'; t),$$

де

$$D^{kk}(\mathbf{r}) = D^k(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{m_k} \sqrt{\frac{\pi}{2\bar{\lambda}_2^{kk}(\mathbf{r})}} \quad (17)$$

- неоднорідний коефіцієнт самодифузії іонів сорту k відносно поверхні мембрани у фазі вихідного розчину електроліту ($k_B T$ -стала Больцмана),

$$\bar{D}^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T}{m_k} f_1^k(\mathbf{r}) c_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sqrt{\frac{\pi}{2\bar{\lambda}_2^{kk}(\mathbf{r})}} \quad (18)$$

- неоднорідні коефіцієнти взаємодифузії іонів сортів k, k' відносно поверхні мембрани у фазі вихідного розчину електроліту, а $\bar{\lambda}_2^{kk}(\mathbf{r})$, згідно означення (16), має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \bar{\lambda}_2^{kk}(\mathbf{r}) = & \frac{2}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} U_k(\mathbf{r}) + \sum_{k'} \frac{N_{k'}}{V_1} \int \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} U_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_1^{k'}(\mathbf{r}') g_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \\ & + \frac{5}{3m_k} \sum_{k'} \frac{N_{k'}}{V_1} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} U_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_1^{k'}(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} g_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (19) \end{aligned}$$

де $U_k(\mathbf{r})$ - потенціал взаємодії з мембраною, $U_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ описує міжіонні взаємодії, $f_1^{k'}(\mathbf{r}')$ - унарна, а $g_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ - парна кореляційна функція розподілу. Величина $\bar{\lambda}_2^{kk}(\mathbf{r})$ має зміст константи тертя γ^2 дифундуючих частинок. У цьому можна переконатись, розглядаючи об'ємний випадок, коли $U_k(\mathbf{r}) = 0$, $f_1^{k'}(\mathbf{r}') \equiv 1$, $g_2^{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g_2^{kk'}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$: відтворюється класичний результат С. Райса [Rice S.A. // Molec. Phys.- 1961.- V. 4.- P. 305-310]. Перевага виразу (19) в тому, що він дає позиційно-залежну константу тертя для неоднорідної системи. Також слід відзначити, що $\bar{\lambda}_2^{kk}(\mathbf{r})$ описує самодифузію між частинками сорту k , але рівноправно враховує взаємодію і з рештою сортів, які становлять сукупне середовище для частинок вибраного сорту. Формула (19) застосовна до будь-якої неоднорідної багатосортної одноатомної системи з її мікроскопічними характеристиками.

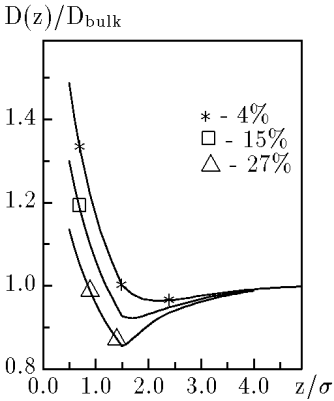


Рисунок 2. Коefіцієнти самодифузії іонів у системі “вихідний розчин електроліту -

ефект. Через збіднений іонами приповерхневий шар у фазу мембрани проникають переважно молекули розчинника, завдяки чому й здійснюється його відокремлення від іонів розчиненої речовини.

Четвертий розділ називається “Опис дифузійних процесів та структурного розподілу частинок у водних розчинах радіоактивних елементів у просторово - неоднорідному випадку”. У даному розділі проведено аналіз основних ядерно-фізико-хімічних процесів взаємодії паливомісних мас з водними розчинами в об’єкті “Укриття” та процеси міграції радіонуклідів у ґрунтах та ґрунтових водах зони відчуження. Паливомісні маси, що утворились з розплаву окисів CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂, SiO₂, H₂O, з вкладом до 18% окису урану UO₂, моделюються склоподібним середовищем, що взаємодіє з водними розчинами радіоактивних елементів. Проаналізовані основні механізми руйнування поверхні мас при контакті з водою і показано, що одним з головних є руйнування кремній-кисневих містків іонами водню H⁺ та гідроксильних груп OH⁻, які утворились у процесах гідролізу, радіолізу, комплексоутворень у водних розчинах. Іони UO₂²⁺, Cs⁺, Sr²⁺ виходять з паливомісних мас у водні розчини шляхом складних процесів вилужування, для опису яких узагальнені рівняння дифузії (9) доповнені доданками, що описують зміну густини радіонуклідів у часі, зумовлену взаємодією з нейтронними потоками та спонтанними розпадами. Ці доданки виражаються через спектр потоку густини нейтронів, мікроскопічні перерізи захоплення нейтронів, ймовірності утворення радіонуклідів певного сорту та константи розпаду.

На рис. 2 зображено якісні коefіцієнти самодифузії іонів хлориду натрію, розраховані за (17-19), у системі “вихідний розчин - мембрана”. Сильне відштовхування біля мембрани зумовлює загальне зростання коefіцієнта на невеликих віддалях. При віддаленні вплив поверхні монотонно прямує до нуля і коefіцієнт дифузії виходить на об’ємне значення D_{bulk} .

Така поведінка коefіцієнта дифузії іонів узгоджується з явищем від’ємної адсорбції і підтримує його. Підвищення коefіцієнта дифузії сприяє відштовхуванню іонів діелектричною поверхнею зворотноосмотичної мембрани і забезпечує її фільтраційний

Для дослідження поведінки іонів UO_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} у приповерхневій області “паливомісні маси - водні розчини” були розраховані унарні, парні структурні функції розподілу та неоднорідні коефіцієнти дифузії, подібно як у розділі 3. Для цього використовувалась іонна модель водного розчину. Результати представлені на рис. 3, де відкладено відношення коефіцієнта самодифузії іонів до його об’ємного значення в залежності від віддалі до поверхні мас для середньої в об’єкті “Укриття” концентрації. При інших концентраціях поведінка такого нормованого коефіцієнта самодифузії залишається незмінною. Очевидно, розрахунки якісні, адже використовувались найпростіші моделі для розчину та лавоподібних мас.

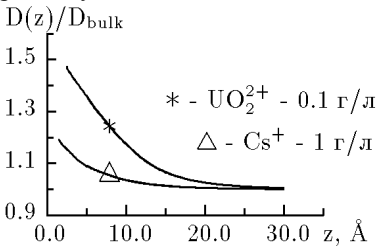


Рисунок 1. Коефіцієнти самодифузії для іонів UO_2^{2+} , Cs^+ у системі “водний розчин радіоактивних елементів-паливомісні маси”

Проте видно, що як унарні функції, так і коефіцієнти дифузії суттєво визначаються валентністю іонів. Як і очікувалось, коефіцієнти самодифузії досягають своїх об’ємних значень далеко від поверхні мас. Для іонів цезію це відбувається швидше. Біля поверхні коефіцієнти зростають - рухливість іонів вища. Це означає, що після виходу іонів уранілу та цезію з ядерної магми внаслідок складних процесів вилужування (поєднання іонного обміну з деполімеризацією кремній-кисневої сітки) вони, інтенсивно відштовхуючись, схильні легко залишати приповерхневу область, переходячи в об’ємну фазу водного радіоактивного розчину. Чим далі від поверхні паливомісних мас, тим менший вплив електростатичної неоднорідності у системі.

Вилужування радіоактивних іонів веде до розкрихлення мас, а, отже, втрати міцності. Водночас зростає їхній контакт з водою, що сприяє ще інтенсивнішому виходу радіоактивних елементів у водні розчини. Це явище спостерігається експериментально в об’єкті “Укриття”.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що тримодове наближення практично точно описує дипольно-рорні осциляції часових кореляційних функцій Штокмайєрової рідини. Таким чином, процеси діелектричної релаксації можна адекватно описати, використавши тільки статичні фактори Кірквуда і кореляційний час.

2. З використанням методу нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева отримані узагальнені рівняння переносу іонів та молекул розчину електроліту з врахуванням взаємодифузійних, в'язких, теплових процесів, обертових та поляризаційних властивостей молекул розчинника у трифазній системі “вихідний розчин електроліту - мембрана - фільтрат”.

3. На основі статистичної дифузійної моделі зворотноосмотичних процесів у розчинах електролітів вперше розраховано позиційно-залежні (неоднорідні) коефіцієнти дифузії в залежності від концентрації для водного розчину солі NaCl в іонному підході для двофазної системи “водний розчин-мембрана”.

4. Показано, що від'ємна адсорбція іонів біля зворотноосмотичної мембрани зумовлює підвищення коефіцієнта дифузії і сприяє збереженню збідненого іонами приповерхневого шару, який забезпечує розділення в процесі фільтрації.

5. Представлено неоднорідні рівняння дифузії радіоактивних елементів для системи “водні розчини радіоактивних елементів - паливомісні маси”. Розраховано неоднорідні коефіцієнти дифузії іонів UO_2^{2+} , Cs^+ та структурні функції розподілу на межі розділу системи із зміною концентрації. З'ясовано, що процес вилужування радіоактивних елементів з поверхні паливомісних мас проходить шляхом деполімеризації кремній - кисневої сітки та іонно - обмінних реакцій.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Токарчук М.В., Омелян І.П., Желем Р.І. До статистичної теорії процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури. Коефіцієнти дифузії // Фізика конд. систем.- 1993.- № 2.- С. 94-102.
2. Юхновський І.Р., Желем Р.І., Омелян І.П., Сов'як Є.М., Токарчук М.В. Дифузійні процеси переносу розчинів електролітів крізь зворотноосмотичні мембрани. Структурні функції та коефіцієнти дифузії // УФЖ.- 1996.- Т. 41, № 9.- С. 819-827.
3. Омелян І.П., Желем Р.І., Токарчук М.В. Узагальнена гідродинаміка полярних рідин у зовнішньому неоднорідному електричному полі. Метод нерівноважного статистичного оператора // УФЖ.- 1997. - Т. 42, №6.- С. 684-692.
4. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Sovyak E.M., Zhelem R.I. On the description of structural distribution and diffusion of radioactive elements in the system “glassy nuclear magma - water”. // Cond. Matt. Phys.- 1997.- № 9.- P. 153-166.
5. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Ignatyuk V.V., Kobryn A.E., Omelyan I.P., Zhelem R.I., Dmytriv G.S., Ivankiv O.L. Studies on nonequilibrium

physico-chemical processes in a system “fuel containing masses - aqueous solutions of radioactive elements” // *Cond. Matt. Phys.*- 1997.- № 12.- P. 63-96.

6. Токарчук М.В., Омелян І.П., Желем Р.І. До статистичної теорії процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури. Коефіцієнти дифузії.- Львів: 1992.- 19 с. (Препринт /АН України. Ін-т фізики конденсованих систем; 92-24У).
7. Токарчук М.В., Омелян І.П., Желем Р.І. До статистичної теорії процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури. Узагальнені рівняння переносу.- Львів, 1993.- 17 с. (Препринт /АН України. Ін-т фізики конденсованих систем; 93-10У).
8. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Zhelem R.I. Statistical theory of diffusion of radionuclides in the ground and underground water I. Statistical model.- Lviv: 1994.-20 p. (Preprint / National Academy of Sciences of Ukraine. Institute for Condensed Matter Physics; 94-7E).
9. Юхновський І.Р., Желем Р.І., Омелян І.П., Сов'як Є.М., Токарчук М.В. Проблеми опису ядерно-фізико-хімічних процесів у ядерній магмі в об'єкті “Укриття” II. Опис процесів дифузії в системі “ядерна магма - вода”.- Львів: 1996.- 19 с. (Препринт /АН України. Ін-т фізики конденсованих систем; 96-06U).
10. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Zhelem R.I., Statistical theory for diffusion of radionuclides in ground and subterranean water.- Lviv: 1998.-28 p. (Preprint / National Academy of Sciences of Ukraine. Institute for Condensed Matter Physics; 98-35E).
11. Желем Р.І., Куриляк І.Й., Омелян І.П., Токарчук М.В. Узагальнена гідродинаміка процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури.- Львів: 1998.- 18 с. (Препринт /АН України. Ін-т фізики конденсованих систем; 98-36U).
12. Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Zhelem R.I. Statistical description of electrolyte solution transport phenomena through the membrane structures at the reverse osmosis // *Proc. Ukrainian-French symposium “Condensed Matter: Science & Industry”*.- Lviv (Ukraine).- 1993.- P. 65.
13. Zhelem R.I. The application of BBGKY-chain for an evaluation of profiles of charged hard spheres near a hard dielectric wall // *Proc. International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory*.- Lviv (INTAS-Ukraine).- 1995.- P. 75.
14. Zhelem R.I. A model for radionuclide migration with water // *Proc. International Workshop on Condensed Matter Physics*.- Lviv (INTAS-Ukraine).- 1998.- P. 87.

Желем Р.І. Статистичний опис процесів переносу в розчинах електролітів у просторово-неоднорідних умовах.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 - теоретична фізика.- Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 1999.

Дисертацію присвячено результатам дослідження процесів переносу в іонно-дипольних системах, які знаходяться в зовнішньому електричному полі або обмеженому просторі. Розвинуто загальну теорію, яку згодом застосовано до детального розгляду процесу дифузії. Отримано аналітичні вирази для неоднорідних, позиційно-залежних коефіцієнтів дифузії іонів через мікроскопічні характеристики частинок: потенціали взаємодії та функції розподілу. Проведено числовий розрахунок функцій розподілу і коефіцієнтів дифузії для різних концентрацій іонів водного розчину хлориду натрію біля зворотньоосмотичної мембрани, а також для радіоактивних іонів водних розчинів, що взаємодіють з лавоподібними паливомісними масами.

Ключові слова: *коефіцієнти дифузії, функції розподілу, розчин, електроліт, зворотний осмос, мембрана.*

Желем Р.И. Статистическое описание процессов переноса в растворах электролитов в пространственно-неоднородных условиях.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 - теоретическая физика. Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 1999.

Диссертация посвящена результатам исследования процессов переноса в ионно-дипольных системах, находящихся во внешнем электрическом поле или ограниченном пространстве. Развита общая теория, которая впоследствии применена к детальному рассмотрению процесса диффузии. Получены аналитические выражения для неоднородных, зависящих от положения коэффициентов диффузии ионов через микроскопические характеристики частиц: потенциалы взаимодействия и функции распределения. Произведен численный расчет функций распределения и коэффициентов диффузии для разных концентраций ионов водного раствора хлорида натрия вблизи обратноосмотической мембраны, а также для радиоактивных ионов водных растворов, взаимодействующих с лавообразными топливосодержащими массами.

Ключевые слова: *коэффициенты диффузии, функции распределения, раствор, электролит, обратный осмос, мембрана.*

Zhelem R.I. Statistical description of transport processes in electrolyte solutions under spatially inhomogeneous conditions.- Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by speciality 01.04.02 - theoretical physics.- Institute for Condensed Matter Physics of National Academy of Science of Ukraine, Lviv, 1999.

The dissertation is devoted to the results of study on transport processes in a dense system located in an external electric field or bounded space. For this purpose, the method of nonequilibrium statistical operator by D.Zubarev was used and extended to polar and ion-dipolar liquids. Their hydrodynamic state is described by the finite set of observable macroscopic variables, namely, particle concentration, energy, translational and angular momenta, dipolar momentum.

First, there was considered a dipolar liquid that serves as a solvent in electrolyte. Within the framework of common approach the coupled system of transport equations for the above characteristic values is obtained. It allows to treat strongly nonlinear processes under spatial inhomogeneity caused by an external electric field. Linearised version of the system was used to derive the equation for time correlation function of dipolar moment. This function has been calculated on the basis of extended set of variables including higher derivatives of dipolar moment. Comparison with molecular dynamic simulations show that three mode approximation involving the variable of dipolar moment, its first and second time derivatives, is sufficient for dielectric properties in polar liquids.

Similar theoretical procedure is performed for electrolytes in a system with restricted dimensions. Nonlinear transport equations for all observable macroscopic variables are obtained to deal with arbitrary geometry of a system and consider simultaneously viscous, heat, rotational and polarization properties as well as interdiffusion of ions and molecules. It is done proceeding from the first principles of nonequilibrium statistical theory, so, all kinds of interaction in an electrolyte (ion-ion, ion-dipole, dipole-dipole) are taken into account in equal terms.

A general theory is developed to be applied afterwards to the sophisticated treatment of diffusion related to the change of particle density in three phase system initial electrolyte solution - membrane - filtrate. Generalised diffusion equations are presented along with generalised diffusion coefficients which have microscopic nature and depend on coordinate and time. After tedious algebra analytical expression is derived for diffusion coefficients in terms of microscopic characteristics of a system, namely, interaction potentials of particles and their singlet and binary distribution functions. In nonequilibrium case diffusion coefficients depend on location while in bulk one they tend to

classic constants. The result obtained is applicable to arbitrary multispecies system of monoatomic particles.

The numerical calculation of distribution functions and diffusion coefficients is performed for different concentrations of ions in a sodium chloride aqueous solution in the vicinity of a reverse osmosis membrane. Both water and membrane are represented as continuous mediums with appropriate dielectric constants while ions are charged hard spheres. Distribution functions are evaluated with the help of the first equation of BBGKY chain closed by simplified superposition approximation. Ionic density profile decreases when approaching the membrane, that confirms negative adsorption in the system. At the same time diffusion coefficient becomes larger. It is shown that such a behaviour promotes the negative adsorption to be preserved and filtration through the membrane to go on.

Basic nuclear, physical and chemical processes of interaction of fuel-containing masses with aqueous solutions in the object “Shelter” as well as those of radionuclide migration in grounds and subterranean water of the Exclusion zone are analysed. It is shown that leaching of radionuclides from fuel-containing masses surface occurs due to ion-exchange reactions and depolymerization of silicon-oxygen network. Generalised diffusion equations are supplemented by terms taking into account spontaneous and neutron induced decays. The evaluation of distribution functions and diffusion coefficients for ions UO_2^{2+} , Cs^+ enables to conclude that microscopic physical conditions at the interface fuel-containing masses - aqueous solutions promote intensive leaching of radioactive particles and their egress into surrounding water basins.

Key words: *diffusion coefficients, distribution functions, solution, electrolyte, reverse osmosis, membrane.*

Підписано до друку 9.03.99. Формат 60x84/16
Друк офсетний. Ум. друк. арк.1,0. Тираж 100. Зам. 99/3-04
Друк ТЗОВ “Простір М”, м. Львів, вул. Чайковського, 27