



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-19-06U

М.В. Токарчук, П.А. Глушак, О.І. Григорчак

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ
ПЕРЕНОСУ ДЛЯ ЧАСТИНОК У ПОРИСТОМУ
СЕРЕДОВИЩІ НА ОСНОВІ КІНЕТИЧНОГО РІВНЯННЯ
РЕВІЗОВАНОЇ ТЕОРІЇ ЕНСКОГА

ЛЬВІВ

УДК: 536.75; 538.931

PACS: 05.20.Dd, 05.40.-a, 05.60.Cd

Дослідження кінетичних коефіцієнтів переносу для частинок у пористому середовищі на основі кінетичного рівняння ревізованої теорії Енскога

М.В. Токарчук, П.А. Глушак, О.І. Григорчак

Анотація. Для опису процесів переносу іонів у системі іонний розчин — пористе середовище застосовано кінетичний підхід, що базується на ланцюжку рівнянь ББГКІ для нерівноважних функцій розподілу частинок. Шляхом розв'язку кінетичних рівнянь Енскога–Ландау для заряджених твердих сфер, побудови рівнянь гідродинаміки, отримано аналітичні вирази для коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії, в'язкості та теплопровідності через функції розподілу частинок і їх характер взаємодії. Їх структура повністю відображає характер моделі взаємодії частинок системи, а саме на малих відстанях — модель твердих сфер, на великих — кулонівська екранована взаємодія.

Kinetic transport coefficients for particles in a porous medium based on the kinetic equation of the revised Enskog theory

M.V. Tokarchuk, P.A. Hlushak, O.I. Hryhorchak

Abstract. For describing the processes of ion transfer in a system, an ionic solution — a porous medium, we applied a kinetic approach based on the BBGKY chain of equations for the non-equilibrium particle distribution functions. By solving the Enskog–Landau kinetic equations for charged solid spheres and constructing hydrodynamics equations, the analytical expressions for mutual diffusion, thermodiffusion, viscosity and thermal conductivity coefficients were obtained through particle distribution functions and their nature of interaction. Their structure fully reflects the nature of the interaction model of the system particles, namely at small distances — model of solid spheres, at large — screened Coulomb potential.

**Подається в Український фізичний журнал
Submitted to Ukrainian Journal of Physics**

© Інститут фізики конденсованих систем 2019
Institute for Condensed Matter Physics 2019

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Михайло Васильович Токарчук
Петро Андрійович Глушак
Орест Іванович Григорчак

Дослідження кінетичних коефіцієнтів переносу для частинок у пористому середовищі на основі кінетичного рівняння ревізованої теорії Енскога

Роботу отримано 19 грудня 2019 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії м'якої речовини

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

Теоретичні дослідження електродифузійних процесів переносу іонів у системах “електроліт–пористе середовище (електрод)” є актуальними, зокрема для електролітичних систем [1–12] і пов'язані як із необхідністю опису нерівноважних процесів інтеркаляції, так і з потребою застосування на практиці теорії для прогнозування та керування цими процесами. Труднощі в описі електродних процесів пов'язані, насамперед, із поверхневими явищами на межі поділу “електроліт–електрод”, де відбуваються складні процеси адсорбції, дифузії, з якими пов'язані у свою чергу проблеми накопичення зарядів на електродах в акумуляторах. Тому дуже важливо враховувати у тій чи іншій мірі зміну мікроструктури (фрактальної структури) катодного матеріалу, зокрема, через його поляризаційні властивості та пористість.

Для розвитку статистичної теорії дифузійних процесів у системі “електроліт–пористе середовище” необхідні детальні дослідження фізико-хімічних процесів при рівноправному розгляді як електроліту, так і пористого середовища. У значній більшості досліджень для опису електродифузійних процесів переносу іонів у системах “електроліт–електрод” використовуються рівняння нерівноважної термодинаміки [7] з постійними коефіцієнтами дифузії. У той же час важливою особливістю даних систем є їх суттєва просторова неоднорідність, коли коефіцієнти дифузії є функціями просторових координат та часу, тобто часовими кореляційними функціями “потік-потік” $\langle \hat{j}(\mathbf{r}_l; t) \hat{j}(\mathbf{r}_l'; t') \rangle$ у кожній із фаз та між фазами.

Ми запропонували статистичну теорію [11, 12] для опису електродифузійних процесів переносу іонів в системі “електроліт–електрод” з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам'яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора (НСО) Зубарева. У роботах [13–16] були проведені експериментальні та теоретичні дослідження субдифузійного імпедансу для мультишарової системи *GaSe* з інкапсульованим β -циклодекстрином, яка має фрактальну пористу структуру. З точки зору теоретичних досліджень були застосовані узагальнені рівняння електродифузії типу Кеттано у дробових похідних [16].

У цій роботі кінетичний підхід застосовується до опису процесів переносу іонів у системі іонний розчин – пористе середовище. А саме, кінетичні рівняння Енскога–Ландау [17–19], які отримуються із ланцюжка рівнянь ББГКІ з модифікованими граничними умовами. Шляхом розв'язку кінетичних рівнянь Енскога–Ландау для заряджених твердих сфер, побудови рівнянь гідродинаміки, отримано

аналітичні вирази для коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії, в'язкості та теплопровідності. Їх структура повністю відображає характер моделі взаємодії частинок системи, а саме на малих відстанях – модель твердих сфер, на великих – кулонівська екранована взаємодія.

2. Ланцюжок рівнянь ББГКІ для системи іонний розчин – пористе середовище

Будемо розглядати систему іонного розчину, який взаємодіє із пористим середовищем, дифундуючи у нього. Позитивно та негативно заряджені іони розчину можуть проникати у структуру пористого середовища. Іонний розчин будемо розглядати з певними діелектричними властивостям без явного врахування молекулярної підсистеми, а пористе середовище формоване безструктурними нерухомими частинками. Гамільтоніан такої системи можна подати у вигляді:

$$H = \sum_{\alpha, j=1}^{N_{\alpha}} \frac{p_j^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{\alpha, \gamma} \sum_{j, l}^{N_{\alpha, \gamma}} \Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_l) + \sum_{\alpha} \sum_{j, s}^{N_{\alpha}, N_m} \Phi_{\alpha s}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_s), \quad (2.1)$$

де індекси j, l – нумерують іони розчину сортів α, γ , з масами m_{α}, m_{γ} та вектор-імпульсами $\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_l$, s – нумерує частинки пористого середовища (матриці); N_{α} – повне число іонів сорту α , N_m – число частинок пористого середовища, $\Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_l)$ – парний потенціал взаємодії між іонами сорту α, γ , $\Phi_{\alpha s}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_s)$ – парний потенціал взаємодії іонів із частинками пористого середовища, $\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_s$ – вектори координат відповідно іонів та частинок пористого середовища. Нерівноважний стан системи повністю описується рівнянням Ліувілля для нерівноважної функції розподілу всіх частинок з оператором Ліувілля

$$iL_N = \sum_{\alpha, j=1}^{N_{\alpha}} \frac{\mathbf{p}_j}{m_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - \sum_{\alpha, \gamma} \sum_{j, l}^{N_{\alpha}, N_{\gamma}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_l) \quad (2.2)$$

$$\times \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_l} \right) - \sum_{\alpha} \sum_{j, s}^{N_{\alpha}, N_m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \Phi_{\alpha s}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_s) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}.$$

Нерівноважний стан системи іонний розчин - пористе середовище будемо описувати за допомогою ланцюжка рівнянь ББГКІ [17,18] для частинкових нерівноважних функцій розподілу. Для цього використаємо підхід запропонований у роботі, де ланцюжок рівнянь ББГКІ будується з врахуванням концепції узгодженого опису кінетики

та гідродинаміки нерівноважних процесів системи взаємодіючих частинок. Такий ланцюжок рівнянь буде мати вигляд:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1) \right) f_{\alpha}(x_1; t) + \sum_{\gamma} \int dx_2 iL_{\alpha\gamma}(1, 2) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \quad (2.3)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_s iL_{\alpha s}(1, s) f_{\alpha s}(x_1, \mathbf{r}_s; t) = 0,$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1) + iL_{\gamma}(2) + iL_{\alpha\gamma}(1, 2) \right) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \quad (2.4)$$

$$+ \sum_{\xi} \int dx_3 \left(iL_{\alpha\xi}(1, 3) + iL_{\gamma\xi}(2, 3) \right) f_{\alpha\gamma\xi}(x_1, x_2, x_3; t)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_s \left(iL_{\alpha s}(1, s) + iL_{\gamma s}(2, s) \right) f_{\alpha\gamma s}(x_1, x_2, \mathbf{r}_s; t)$$

$$= \varepsilon(f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) - g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|n; t) f_{\alpha}(x_1; t) f_{\gamma}(x_2; t)),$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1) + iL_{\alpha s}(1, s) \right) f_{\alpha s}(x_1, \mathbf{r}_s; t) + \sum_{\gamma} \int dx_3 \left(iL_{\alpha\gamma}(1, 3) \quad (2.5)$$

$$+ iL_{s\gamma}(s, 3) \right) f_{\alpha s\gamma}(x_1, \mathbf{r}_s, x_3; t) + \int d\mathbf{r}_s' iL_{\alpha s'}(1, s') f_{\alpha s s'}(x_1, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s'; t)$$

$$= \varepsilon(f_{\alpha s}(x_1, \mathbf{r}_s; t) - g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s|n; t) f_{\alpha}(x_1; t) n(\mathbf{r}_s)),$$

де $\varepsilon \rightarrow +0$ після граничного термодинамічного переходу, $x_j = \mathbf{r}_j \mathbf{p}_j$.

$$iL_{\alpha}(j) = \frac{\mathbf{p}_j}{m_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j}, \quad (2.6)$$

$$iL_{\alpha\gamma}(j, l) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_l) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_l} \right)$$

– одночастинкові та двочастинкові частини оператора Ліувілля,

$$iL_{\alpha s}(j, s) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \Phi_{\alpha s}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_s) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \quad (2.7)$$

– двочастинковий оператор Ліувілля частинок рідинної підсистеми і пористої підсистеми. $g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|n; t)$, $g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s|n; t)$ – парні квазірівноважні функції розподілу іонів сортів α, γ підсистеми розчину і розчин-пористої матриці, $n(\mathbf{r}_s)$ – рівноважна унарна функція розподілу частинок пористої підсистеми, $f_{\alpha}(x_1; t)$, $f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t)$,

$f_{\alpha\gamma\xi}(x_1, x_2, x_3; t)$ – одно-, дво- і триіонні нерівноважні функції розподілу, $f_{\alpha\gamma s}(x_1, x_2, \mathbf{r}_s; t)$, $f_{\alpha s}(x_1, \mathbf{r}_s; t)$, $f_{\alpha s s'}(x_1, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}; t)$ – нерівноважні функції розподілу іонів і частинок пористого середовища. Тричастинкові функції задовольняють наступним рівнянням ланцюжка рівнянь ББГКІ, у які входять чотиричастинкові нерівноважні функції розподілу. Важливо зазначити, що одно- та двочастинкові (іонні) нерівноважні функції розподілу визначають поведінку гідродинамічних змінних – середніх нерівноважних значень густин числа іонів $n_\alpha(\mathbf{r}; t)$, їх імпульсу $\mathbf{p}_\alpha(\mathbf{r}; t)$, кінетичної енергії $\varepsilon_\alpha^{kin}(\mathbf{r}; t)$, а також потенціальної енергії $\varepsilon_\alpha^{int}(\mathbf{r}; t)$:

$$n_\alpha(\mathbf{r}; t) = \int d\mathbf{p} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t), \quad \mathbf{p}_\alpha(\mathbf{r}; t) = \int d\mathbf{p} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \mathbf{p}, \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_\alpha^{kin}(\mathbf{r}; t) = \int d\mathbf{p} \frac{p^2}{2m_\alpha} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t), \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\alpha^{int}(\mathbf{r}; t) &= \sum_\gamma \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{r}' \Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}'; t) \\ &+ \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r}_s \Phi_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) f_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_s; t). \end{aligned}$$

Ці величини задовольняють відповідні закони збереження середніх нерівноважних значень числа іонів $n_\alpha(\mathbf{r}; t)$, повного імпульсу $\mathbf{p}(\mathbf{r}; t)$

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}; t) = \sum_\alpha \mathbf{p}_\alpha(\mathbf{r}; t) \quad (2.10)$$

та повної енергії

$$\varepsilon(\mathbf{r}; t) = \sum_\alpha (\varepsilon_\alpha^{kin}(\mathbf{r}; t) + \varepsilon_\alpha^{int}(\mathbf{r}; t)), \quad (2.11)$$

що лежать в основі гідродинамічного опису нерівноважних процесів в системі іонний розчин-пористе середовище. Крім того, парні квазірівноважні функції розподілу $g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|n; t)$, $g_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s|n; t)$ у ланцюжку рівнянь ББГКІ описують багаточастинкові кореляції і зв'язані з ними кореляційні функції $h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|n; t)$, $h_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s|n; t)$ задовольняють неоднорідні рівняння Орнштейна-Церніке, які залежать від часу:

$$\begin{aligned} h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) &= c_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \\ &+ \sum_\xi \int d\mathbf{r}'' c_{\alpha\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; t) n_\xi(\mathbf{r}''; t) h_{\xi\gamma}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; t) \\ &+ \int d\mathbf{r}_s c_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; t) n_s(\mathbf{r}_s) h_{s\gamma}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}'; t), \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} h_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; t) &= c_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; t) \\ &+ \sum_\xi \int d\mathbf{r}'' c_{\alpha\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; t) n_\xi(\mathbf{r}''; t) h_{\xi s}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}_s; t) \\ &+ \int d\mathbf{r}_{s'} c_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; t) n_{s'}(\mathbf{r}_{s'}) h_{s's}(\mathbf{r}_{s'}, \mathbf{r}_s), \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} h_{s\alpha}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}; t) &= c_{s\alpha}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}; t) \\ &+ \sum_\xi \int d\mathbf{r}'' c_{s\xi}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}''; t) n_\xi(\mathbf{r}''; t) h_{\xi\alpha}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}; t) \\ &+ \int d\mathbf{r}_{s'} c_{s s'}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}) n_{s'}(\mathbf{r}_{s'}) h_{s'\alpha}(\mathbf{r}_{s'}, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$h_{s s}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s') = c_{s s}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s') + \int d\mathbf{r}_{s''} c_{s s}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s''}) n_s(\mathbf{r}_{s''}) h_{s s}(\mathbf{r}_{s''}, \mathbf{r}_s'), \quad (2.15)$$

де $c_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$, $c_{\alpha s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; t)$, $c_{s s}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s')$ – прямі кореляційні функції іонів та частинок пористого середовища.

У наступному розділі розглянемо наближення парних зіткнень.

3. Наближення парних зіткнень

У наближенні парних зіткнень, коли не враховуються тричастинкові функції розподілу, отримуємо [17, 19]:

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_\gamma(2) + iL_{\alpha\gamma}(1, 2) \right) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \\ &= \varepsilon (f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) - g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|n; t) f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t)), \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}(1, s) \right) f_{\alpha s}(x_1, \mathbf{r}_s; t) \\ &= \varepsilon (f_{\alpha s}(x_1, \mathbf{r}_s; t) - g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s|n; t) f_\alpha(x_1; t) n(\mathbf{r}_s)). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Розв'язки даних рівнянь (3.1), (3.2) можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^{(2)}(1, 2))\tau} g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|n; t + \tau) \\ &\quad \times f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau), \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$f_{\alpha s}(x_1, \mathbf{r}_s; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha s}^{(2)}(1, s))\tau} g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s | n; t + \tau) \quad (3.4)$$

$$\times f_{\alpha}(x_1; t + \tau) n(\mathbf{r}_s),$$

де

$$iL_{\alpha\gamma}^{(2)}(1, 2) = iL_{\alpha}(1) + iL_{\gamma}(2) + iL_{\alpha\gamma}(1, 2),$$

$$iL_{\alpha s}^{(2)}(1, s) = iL_{\alpha}(1) + iL_{\alpha s}(1, s).$$

Підставивши дані розв'язки у рівняння (2.3), отримаємо немарківське кінетичне рівняння для нерівноважної одночастинкової функції розподілу у системі розчин-пористе середовище:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1)\right) f_{\alpha}(x_1; t) = - \sum_{\gamma} \int dx_2 iL_{\alpha\gamma}(1, 2) \quad (3.5)$$

$$\times \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^{(2)}(1, 2))\tau} g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t + \tau)$$

$$\times f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau)$$

$$- \int d\mathbf{r}_s iL(1, s) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha s}^{(2)}(1, s))\tau} g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s | n; t + \tau)$$

$$\times f_{\alpha}(x_1; t + \tau) n(\mathbf{r}_s).$$

Отримане кінетичне рівняння для нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів враховує також просторову неоднорідність.

У наступному розділі розглянемо модель заряджених твердих сфер для опису іонної підсистеми.

4. Модель заряджених твердих сфер. Кінетичне рівняння ревізованої теорії Енскога–Ландау для системи електроліт-пористе середовище.

Розглянемо модель заряджених твердих сфер для іонної підсистеми, коли потенціал взаємодії можна подати у вигляді суми [17, 19, 20]:

$$\Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Phi_{\alpha\gamma}^{sh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Phi_{\alpha\gamma}^l(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

де $\Phi_{\alpha\gamma}^{sh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – потенціал твердих сфер, $\Phi_{\alpha\gamma}^l(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – далекодіючий потенціал взаємодії, зокрема потенціал Кулона. Крім того, взаємодію іонів та частинок пористого середовища будемо описувати короткодіючим потенціалом твердих сфер $\Phi_{\alpha s}^{sh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s)$. На основі робіт [17, 19]

у випадку моделі твердих сфер для рідинної підсистеми із (3.5) отримаємо:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1)\right) f_{\alpha}(x_1; t) = - \sum_{\gamma} \int_0^{\sigma_{\gamma}} d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^{sh}(12) \quad (4.1)$$

$$\times \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^{sh}(12))\tau} g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t + \tau)$$

$$\times f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau)$$

$$- \sum_{\gamma} \int_{\sigma_{\gamma}}^{\infty} d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^l(l) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^l(12))\tau}$$

$$\times g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau)$$

$$- \int_0^{\sigma_s} d\mathbf{r}_s iL_{\alpha s}^{sh}(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha}(1) + iL_{\alpha s}^{sh}(12))\tau}$$

$$\times g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s | n; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) n_s(\mathbf{r}_s)$$

$$- \sum_{\gamma} \int_{\sigma_{\gamma}}^{\infty} d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^l(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^l(12))\tau}$$

$$\times g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau)$$

– кінетичне рівняння для нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів з врахуванням областей дії короткодіючого (твердо-сферного) і далекодіючого потенціалів. Врахувавши, що в області дії потенціалу твердих сфер час взаємодії $\tau \rightarrow +0$, а також результати робіт [17, 19, 20], рівняння можна подати у вигляді:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1)\right) f_{\alpha}(x_1; t) = - \sum_{\gamma} \int dx_2 \hat{T}_{\alpha\gamma}(12) g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t) \quad (4.2)$$

$$\times f_{\alpha}(x_1; t) f_{\gamma}(x_2; t) - \int d\mathbf{r}_s \hat{T}_{\alpha s}(1s) g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s | n; t) f_{\alpha}(x_1; t) n_s(\mathbf{r}_s)$$

$$- \sum_{\gamma} \int_{\sigma_{\gamma}}^{\infty} d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^l(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^l(12))\tau}$$

$$\times g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau),$$

де $\hat{T}_{\alpha\gamma}(12)$ – оператор зіткнення Енскога для заряджених твердих сфер (іонів) [17], $\hat{T}_{\alpha s}(1s)$ – оператор зіткнення Енскога для заряджених твердих сфер і твердих сфер, що описують пористе середовище. Далі, якщо у далекодіючій частині інтегралу зіткнення виконати розклад $e^{[\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^l(12)]\tau}$ за вкладом $iL_{\alpha\gamma}^l(12)$ далекодіючого

потенціалу взаємодії і обмежитися першим порядком розкладу, то отримаємо наступне кінетичне рівняння:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1)\right)f_\alpha(x_1; t) = & - \sum_\gamma \int dx_2 \hat{T}_{\alpha\gamma}(12) g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t) \\ & \times f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t) - \int d\mathbf{r}_s \hat{T}_{\alpha s}(1s) g_{\alpha s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s | n; t) f_\alpha(x_1; t) n_s(\mathbf{r}_s) \\ & - \sum_\gamma \int_{\sigma_\gamma}^\infty d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^l(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12))\tau} \\ & \times (1 + iL_{\alpha\gamma}^l(12)\tau) g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau), \end{aligned} \quad (4.3)$$

де перший доданок розкладу це узагальнений оператор зіткнення Власова – узагальнене середнє поле, а другий доданок – узагальнений оператор зіткнення типу Ландау з врахуванням ефектів пам'яті.

Розкривши дію оператора Енскога в правій частині, у просторово неоднорідному випадку (з точністю до лінійних значень за градієнтами та без врахування ефектів пам'яті) отримаємо:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1)\right)f_\alpha(x_1; t) = I_{\alpha E}^{(0)}(x_1; t) + I_{\alpha E}^{(1)}(x_1; t) + I_{\alpha MF}^{(1)}(x_1; t) + I_{\alpha L}^{(1)}(x_1; t), \quad (4.4)$$

де доданки справа є інтегралами зіткнень, що обумовлені вкладом від певного типу міжчастинкової взаємодії. Перший та другий з них є інтегралами зіткнення типу Енскога теорії RET [17]:

$$\begin{aligned} I_{\alpha E}^{(0)}(x_1; t) = & \sum_\gamma \int d\mathbf{v}_2 \int d\varepsilon \int b db g(12) g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma} | n; t) \\ & \times (f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1; t) f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}'_2; t) - f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t)), \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} I_{\alpha E}^{(1)}(x_1; t) = & \sum_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^3 \int d\hat{\mathbf{r}}_{12} \int d\mathbf{v}_2 \Theta(\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \mathbf{g}(12)) (\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \mathbf{g}(12)) \\ & \cdot \left(g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12} | n; t) \mathbf{r}_{12} \cdot [f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1; t) \vec{\nabla}_2 f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}'_2; t) \right. \\ & - f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) \vec{\nabla}_2 f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t)] + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \vec{\nabla}_2 g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12} | n; t)) \\ & \left. \cdot [f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1; t) f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}'_2; t) - f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t)] \right), \end{aligned} \quad (4.6)$$

де b – прицільний параметр, $g_2^{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma} | n; t)$ – контактне значення парної квазірівноважної функції розподілу, $\hat{\mathbf{r}}_{12} = \frac{\mathbf{r}_{12}}{|\mathbf{r}_{12}|}$ – одиничний вектор, $\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \hat{\mathbf{r}}_{12}(\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \mathbf{g}(12))$, $\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 - \hat{\mathbf{r}}_{12}(\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \mathbf{g}(12))$ – значення

швидкостей частинок 1, 2 після зіткнення, тоді як $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ – значення їх швидкостей до зіткнення, де $\mathbf{g}(12) = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ – відносна швидкість.

Наступний доданок – це вклад, розрахований у наближенні теорії середнього поля КМФТ [17]:

$$\begin{aligned} I_{\alpha MF}^{(1)}(x_1; t) = & \frac{1}{m_\alpha} \sum_\gamma \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \Phi_{\alpha\gamma}^l(|\mathbf{r}|_{12}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12} | n; t) \\ & \times f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) n_\alpha(\mathbf{r}_1; t). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Останній доданок є інтегралом зіткнень типу Ландау [17, 19]

$$\begin{aligned} I_{\alpha L}^{(1)}(x_1; t) = & \sum_\gamma \int \int d\mathbf{v}_2 d\varepsilon b db \mathbf{g}(12) \\ & \times (f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1^*; t) f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2^*; t) - f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) f_\gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t)), \end{aligned} \quad (4.8)$$

який поданий спрощено у больцманівській формі. Цю формулу можна отримати шляхом переходу до циліндричної системи координат, ввівши прицільний параметр b , азимутальний кут розсіяння ε , відстань по осі циліндра ξ , та інтегруючи по ξ з врахуванням $g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12} | n; t) \rightarrow 1$. При розв'язуванні рівняння методом Чепмена–Енскога така форма є зручною. В цих виразах $\mathbf{v}_1^* \mathbf{v}_2^*$ – швидкості частинок після кулонівського розсіяння:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1^* = & \mathbf{v}_1 + \Delta \mathbf{v}_{12}, \quad \mathbf{v}_2^* = \mathbf{v}_2 - \Delta \mathbf{v}_{12}, \\ \Delta \mathbf{v}_{12} = & - \frac{1}{m_{\alpha\gamma}} \int_{\sigma_{\alpha\gamma}} d\xi \frac{\partial}{\partial r_{12}} \Phi_{\alpha\gamma}^l(|\mathbf{r}|_{12}) \frac{1}{g_{12}} \Big|_{r_{12} = \sqrt{b^2 + \xi^2}}, \end{aligned}$$

$m_{\alpha\gamma}$ – приведена маса частинок сортів α і γ .

5. Нерівноважна одночастинкова функція розподілу у першому наближенні. Метод Чепмена–Енскога

Для побудови нормальних розв'язків кінетичного рівняння типу Енскога–Ландау будемо використовувати метод Чепмена–Енскога [21, 22]. Оскільки нас буде цікавити розв'язок у лінійному наближенні за градієнтами відповідних густин числа частинок $n_\alpha(\mathbf{r}; t)$, гідродинамічної швидкості $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$ та температури $T(\mathbf{r}; t)$, використаємо відповідні рівняння гідродинаміки для середніх значень густин числа частинок, імпульсу та енергії [22–24]:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(\mathbf{r}; t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}; t), \quad (5.1)$$

$$\rho(\mathbf{r}; t) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}(\mathbf{r}; t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} : \overleftrightarrow{P}(\mathbf{r}; t), \quad (5.2)$$

$$\rho(\mathbf{r}; t) \frac{\partial}{\partial t} W_{kin}(\mathbf{r}; t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{q}(\mathbf{r}; t) - \overleftrightarrow{P}(\mathbf{r}; t) : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}(\mathbf{r}; t). \quad (5.3)$$

В цих рівняннях введені позначення:

$$n_\alpha(\mathbf{r}; t) = \int d\mathbf{v} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$$

– густина частинок сорту α ,

$$\rho(\mathbf{r}; t) = \sum_\alpha \int d\mathbf{v} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) m_\alpha$$

– повна густина маси частинок,

$$\rho(\mathbf{r}; t) \mathbf{v}(\mathbf{r}; t) = \sum_\alpha \int d\mathbf{v} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) m_\alpha \mathbf{v},$$

$\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$ – повна гідродинамічна швидкість частинок,

$$\rho(\mathbf{r}; t) W_{kin}(\mathbf{r}; t) = \sum_\alpha \int d\mathbf{v} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \frac{m_\alpha c_\alpha(\mathbf{r}; t)}{2},$$

де $c_\alpha(\mathbf{r}; t) = \mathbf{v} - \mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$ – теплова швидкість, $\mathbf{v}_\alpha(\mathbf{r}; t) = \int d\mathbf{v} f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \mathbf{v}$ – середня швидкість частинок сорту α . У лінійному наближенні за градієнтами парціальний потік $\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}; t)$ частинок сорту α , повний тензор в'язких напружень $\overleftrightarrow{P}(\mathbf{r}; t)$ та тепловий потік $\mathbf{q}(\mathbf{r}; t)$ можуть бути подані через градієнти та коефіцієнти переносу:

$$\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}; t) = -n^2 \frac{m_\alpha m_\gamma}{\rho} D^{\alpha\gamma} \mathbf{d}_\alpha(\mathbf{r}; t) - D_T^\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln T(\mathbf{r}; t), \quad (5.4)$$

$$\overleftrightarrow{P}(\mathbf{r}; t) = P(\mathbf{r}; t) \overleftrightarrow{I} - \kappa \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} : \mathbf{v}(\mathbf{r}; t) \right) - 2\eta \overleftrightarrow{S}(\mathbf{r}; t) \quad (5.5)$$

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}; t) = -\lambda \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} T(\mathbf{r}; t) + \sum_\alpha w_\alpha \mathbf{d}_\alpha(\mathbf{r}; t), \quad (5.6)$$

де $D^{\alpha\gamma}$ – коефіцієнт взаємної дифузії, D_T^α – коефіцієнт термодифузії, κ – коефіцієнт об'ємної в'язкості, η – коефіцієнт зсувної в'язкості та

λ – коефіцієнт теплопровідності частинок розчину у системі розчин-пористе середовище. $\mathbf{d}_\alpha(\mathbf{r}; t)$ – дифузійна термодинамічна сила частинок сорту α , для якої виконується умова $\sum_\alpha \mathbf{d}_\alpha(\mathbf{r}; t) = 0$.

Подані рівняння гідродинаміки можуть бути побудовані на основі розв'язків кінетичного рівняння (4.4). Для знаходження відповідних виразів для коефіцієнтів переносу відповідно до методу Чепмена–Енскога [20–23] розв'язок рівняння (4.4) будемо шукати у вигляді:

$$f_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) = f_\alpha^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) (1 + \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)), \quad (5.7)$$

де $f_\alpha^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)$ – локально-рівноважна функція Максвелла як нульове наближення, що відповідає ідеальній гідродинаміці

$$f_1 \equiv f_\alpha^0(x_1; t) = n_\alpha(\mathbf{r}_1; t) \left(\frac{m_\alpha}{2\pi k_B T(\mathbf{r}_1; t)} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m_\alpha c_\alpha^2(\mathbf{r}_1; t)}{2k_B T(\mathbf{r}_1; t)} \right).$$

Поправка $\varphi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)$ записується через поліноми Соніна-Лагера [20–23]:

$$\begin{aligned} \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) = & - \sqrt{\frac{m_\alpha}{2k_B T}} E^\alpha \left(\frac{m_\alpha (c_\alpha)^2}{2} \right) n \mathbf{c}_\alpha \cdot \mathbf{d}_\alpha \\ & - \sqrt{\frac{m_\alpha}{2k_B T}} A^\alpha \left(\frac{m_\alpha (c_\alpha)^2}{2} \right) \mathbf{c}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln T(\mathbf{r}_1; t) \\ & - \frac{m_\alpha}{2k_B T} B^\alpha \left(\frac{m_\alpha (c_\alpha)^2}{2} \right) \left(\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha - \frac{1}{3} (c_\alpha)^2 \overleftrightarrow{I} \right), \end{aligned} \quad (5.8)$$

де

$$E^\alpha(x) = \sum_{j=0}^{\infty} E_j^\alpha L_j^{3/2}(x), \quad A^\alpha(x) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j^\alpha L_j^{3/2}(x), \quad B^\alpha(x) = \sum_{j=0}^{\infty} B_j^\alpha L_j^{5/2}(x),$$

$$L_j^r(x) = \sum_{s=0}^j (-1)^s x^s \frac{j! \Gamma(j+r+1)}{s! \Gamma(s+r+1) \Gamma(j-s+1)}.$$

На основі робіт [20–22] визначимо функції $E^\alpha(x)$, $A^\alpha(x)$, $B^\alpha(x)$, після чого у наближенні нульового полінома отримаємо наступні вирази для коефіцієнтів переносу:

$$D^{\alpha\gamma} = - \frac{n_\alpha \rho}{m_\gamma n} \sqrt{\frac{k_B T}{2m_\alpha}} E_0^\alpha \quad (5.9)$$

– коефіцієнт взаємної дифузії,

$$D_T^\alpha = m_\alpha n_\alpha \sqrt{\frac{k_B T}{2m_\alpha}} A_0^\alpha \quad (5.10)$$

– коефіцієнт термодифузії,

$$\kappa = \frac{8}{9} \sum_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^4 g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}|n, \beta) n_\alpha n_\gamma \frac{m_{\alpha\gamma}}{m_\gamma} \sqrt{2\pi m_{\alpha\gamma} k_B T} = \sum_{\alpha\gamma} \kappa_{\alpha\gamma} \quad (5.11)$$

– коефіцієнт об'ємної в'язкості,

$$\eta = \frac{3}{5} \kappa + \sum_{\alpha} n_\alpha k_B T \left[1 + \frac{2\pi}{15} \sum_{\gamma} n_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^3 g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}|n, \beta) \left(1 + \frac{m_\alpha B_0^\gamma}{m_\gamma B_0^\alpha} \right) \right] B_0^\alpha \quad (5.12)$$

– коефіцієнт зсувної в'язкості та

$$\lambda = \frac{3}{2} \sum_{\alpha\gamma} k_B m_\alpha m_\gamma \left(\frac{1}{2} (m_\alpha + m_\gamma) - \frac{1}{8} \frac{(m_\alpha - m_\gamma)^2}{m_\alpha + m_\gamma} \right)^{-3} \kappa_{\alpha\gamma} \quad (5.13)$$

$$+ \frac{5}{4} \sum_{\alpha} n_\alpha k_B \sqrt{\frac{2k_B T}{m_\alpha}} \left[1 - \frac{A_0^\alpha}{A_1^\alpha} + \frac{\pi}{5} \sum_{\gamma} n_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^3 g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}|n, \beta) \left(1 + \frac{m_\alpha^{3/2} A_1^\gamma}{m_\gamma^{3/2} A_1^\alpha} \right) \right] A_1^\alpha$$

– коефіцієнт теплопровідності частинок,

$$w_\alpha = \frac{5}{4} n n_\alpha \sqrt{\frac{2(k_B T)^3}{m_\alpha}} E_0^\alpha. \quad (5.14)$$

6. Коефіцієнти дифузії частинок у системі іонний розчин – пористе середовище

Розраховавши функцію E_0^α [20] для нашої моделі

$$E_0^\alpha = -\frac{3\pi m_\gamma}{8\rho n_\alpha} \sqrt{\frac{\pi m_\alpha}{m_{\alpha\gamma}}} \left(g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}|n, \beta)^{\alpha\gamma} \Omega_{hs}^{(1,1)} + \alpha\gamma \Omega_l^{(1,1)} \right)^{-1}, \quad (6.1)$$

для коефіцієнта взаємної дифузії отримаємо наступний вираз:

$$D^{\alpha\gamma} = \frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\alpha\gamma}}} \left(g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}, n)^{\alpha\gamma} \Omega_{hs}^{(1,1)} + \alpha\gamma \Omega_l^{(1,1)} \right)^{-1}. \quad (6.2)$$

Величини $\alpha\gamma \Omega_{hs}^{(1,1)}$ і $\alpha\gamma \Omega_l^{(1,1)}$ називають Ω -інтегралами [17,20,23]. Для даної системи вони мають наступний вигляд:

$$\alpha\gamma \Omega_{hs}^{(1,1)} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{\alpha\gamma}}} \pi \sigma_{\alpha\gamma}^2, \quad (6.3)$$

$$\alpha\gamma \Omega_l^{(1,1)} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{\alpha\gamma}}} \frac{\pi}{2} \left(\frac{Z_\alpha Z_\gamma e^2}{\varepsilon k_B T} \right)^2 \ln \frac{r_D}{\sigma_{\alpha\gamma}}, \quad (6.4)$$

де ε – діелектрична стала, Z_α – валентність іонів сорту α , r_D – радіус кулонівського екранування. Для коефіцієнта дифузії частинок сорту α у системі іонний розчин–пористе середовище отримаємо:

$$D^\alpha = \frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\alpha\alpha}}} \left(g_{\alpha\alpha}(\sigma_{\alpha\alpha}, n)^{\alpha\alpha} \Omega_{hs}^{(1,1)} + \alpha\alpha \Omega_l^{(1,1)} \right)^{-1} \quad (6.5)$$

$$+ \frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\alpha\gamma}}} \left(g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}, n)^{\alpha\gamma} \Omega_{hs}^{(1,1)} + \alpha\gamma \Omega_l^{(1,1)} \right)^{-1}$$

$$+ \frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\alpha s}}} \left(g_{\alpha s}(\sigma_{\alpha s}, n)^{\alpha s} \Omega_{hs}^{(1,1)} \right)^{-1}.$$

Як бачимо для подальшого чисельного розрахунку коефіцієнта дифузії необхідний розрахунок контактних значень парних функцій розподілу частинок розчину і пористого середовища з врахуванням його пористості, а також відповідних радіусів екранування. У випадку моделі без врахування далекодіючих взаємодій отримуємо коефіцієнт дифузії для системи плин – пористе середовище на основі моделі твердих сфер:

$$D_{sh}^\alpha = \frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\alpha\alpha}}} \left(g_{\alpha\alpha}(\sigma_{\alpha\alpha}, n)^{\alpha\alpha} \Omega_{hs}^{(1,1)} \right)^{-1} \quad (6.6)$$

$$+ \frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\alpha\gamma}}} \left(g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}, n)^{\alpha\gamma} \Omega_{hs}^{(1,1)} \right)^{-1}$$

$$+ \frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\alpha s}}} \left(g_{\alpha s}(\sigma_{\alpha s}, n)^{\alpha s} \Omega_{hs}^{(1,1)} \right)^{-1}.$$

7. Висновки

Кінетичний підхід застосовано до опису процесів переносу іонів у системі іонний розчин–пористе середовище. Шляхом розв'язку кінетичних рівнянь Енскога–Ландау для заряджених твердих сфер, побудови рівнянь гідродинаміки, отримано аналітичні вирази для коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії, в'язкості та теплопровідності через функції розподілу частинок і їх характер взаємодії. Їх структура повністю відображає характер моделі взаємодії частинок системи, а саме на малих відстаннях – модель твердих сфер, на великих – кулонівська екранована взаємодія.

Література

1. Advances in Lithium-Ion Batteries. Eds.: W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati. N.-Y.: Kluwer Academic, Plenum Publ. 507 p. (2002).
2. Скундин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В. Успехи химии. **71**(4), 378–397 (2002).
3. Григорчак І. І. Фіз. хім. твер. тіла. №1, 7–55 (2001).
4. Wagemaker M. Structure and Dynamics of Lithium in Anatase TiO₂. Delft Univer. Press, Netherland. 142 p. (2002).
5. Коровин Н. В., Скундин А. М. (ред). Химические источники тока. М.: Изд. МЭИ. 2003. 740 с.
6. Manthiram A. Lithium batteries A. Manthiram (Edit.) Gholam-Abbas Nazri. USA: Springer, 2009.
7. Ferguson T. R., Bazant M. Z. J. Electrochem. Soc. **159**, A1967–A1985 (2012).
8. Xie Y., Li J., Yuan C. Electrochimica. Acta. **127**, 266–275 (2014).
9. Сибатов Р. Т., Учайкин В. В. Усп. физ. наук. **179**, №10, 1079–1109 (2009).
10. Готра З. Ю., Григорчак І. І., Лукіянець Б. А., Махній В. П., Павлов С. В. Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки. Чернівці, ЧНУ імені Юрія Федьковича: Технологічний центр. 2014, 839 с.
11. Костробій П., Маркович Б., Токарчук Р., Черноморець Ю., Токарчук М. Фізика і хімія твердого тіла. **4**, 699–707 (2014).
12. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Chernomorets Yu. I., Tokarchuk R. M., Tokarchuk M. V. Math. Model. Comp. **1**, No 2, 177–193 (2014).
13. Григорчак І. І., Костробій П. П., Стасюк І. В., Токарчук М. В., Величко О. В., Іващишин Ф. О., Маркович Б. М. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних кладратах.- Львів, Вид. Растр-7, 2015, 285 с.
14. Kostrobij P., B. Markovych, O. Viznovych, and M. Tokarchuk. Math. Model. Comp. **3**, No 2, 163–172 (2017).
15. Grygorchak I. I., Ivashchyshyn F. O., Tokarchuk M. V., Pokladok N. T., Viznovych O. V. J. Appl. Phys. **121**, 185501(1-6) (2017).
16. Kostrobij P., Grygorchak I., Ivashchyshyn I., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. J. Phys. Chem. A. **122**, 4099–4110 (2018).
17. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Омелян І. П., Токарчук М. В. Теор. мат. физ. **87**, № 1, 113–129 (1991).
18. Токарчук М. В., Омелян І. П. Укр. фіз. журн. **35**, No 8, 970–975 (1990).

19. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Омелян І. П., Токарчук М. В. Вопросы Атомн. науки и техники. Сер.: Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент), Харьков, ХФТИ, 1992, вып. 3(24), с. 60–65.
20. Kobryn A. E., Morozov V. G., Omelyan I. P., Tokarchuk M. V. Physica A. **230**, No 1-2, 189–201 (1996).
21. Chapman S., Cowling T. G., The Mathematical Theory of Nonuniform Gases. Cambridge, Cambridge University Press, 1952.
22. Силин В. П. Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1971. 332 с.
23. Ferziger J. H., Kaper H. G. Mathematical Theory of Transport Processes in Gases. Amsterdam, North-Holland, 1972.
24. Cussler E. L. Multicomponent diffusion. Amsterdam, Elsevier, 1976.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyj Zhurnal"; "Dzherelo".

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii.

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>