



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-98-36U

Р.І.Желем, І.Й.Куриляк, І.П.Омелян, М.В.Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНА ГІДРОДИНАМІКА ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ
РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ КРІЗЬ МЕМБРАННІ
СТРУКТУРИ

УДК: УДК 537.311.32:532:541.135.1.

РАС: 05.60.+w; 73.40; 66.10.Cb; 82.65.Fr

Узагальнена гідродинаміка процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури

Р.І.Желем, І.Й.Куриляк, І.П.Омелян, М.В.Токарчук

Анотація. Розглядається гідродинаміка процесів перенесення розчину електроліту крізь зворотньоосмотичну мембрану, рушійною силою яких є градієнти концентрацій частинок, температури, різниці зовнішнього і осмотичного тисків та діелектричні властивості вихідного розчину, мембрани, фільтрату. Методом нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева отримані узагальнені рівняння гідродинаміки для іонів і молекул системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат з врахуванням діелектричних властивостей розчинника. Рівняння гідродинаміки проаналізовані для трьох фаз з врахуванням особливостей, пов'язаних з обертовими рухами та діелектричною релаксацією полярних молекул розчинника.

Generalized hydrodynamics of electrolyte solutions transport through membrane structures

R.I.Zhelem, I.J.Kurylyak, I.P.Omelyan, M.V.Tokarchuk

Abstract. Hydrodynamics of an electrolyte solution transport through a reverse osmosis membrane is considered for processes caused by the gradients of particle concentration, temperature, difference of external and osmotic pressures as well as dielectric properties of initial solution, membrane, filtrate. By means of Zubarev nonequilibrium statistical operator generalized equations of hydrodynamics for ions and molecules in the system initial solution - membrane - filtrate are obtained taking into account dielectric properties of a solution. Equations of hydrodynamics are analysed for three phases with consideration of features related to rotational movement and dielectric relaxation of polar solvent molecules.

Подається в Український фізичний журнал
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

1. Вступ

Вивчення зворотного осмосу є однією із важливих проблем у дослідженнях мембранних процесів розділення іонно-молекулярних розчинів на компоненти. Велике значення цієї області досліджень зумовлене не лише її практичними аспектами, але й тим, що тут сконцентровані важливі напрямки статистичної фізики і хімії поверхні.

Короткий аналіз різних теоретичних підходів в описі процесів зворотного осмосу крізь мембрани був проведений у роботах [1,2]. Більшість з них ґрунтуються на феноменологічному рівні вивчення [3–8] і не дають послідовного пояснення з точки зору фізико-хімічної інтерпретації багатьох важливих явищ. Статистичні дослідження процесів перенесення розчинів електролітів через пористі і динамічні мембрани в рамках макроскопічного підходу проводились у роботах групи Д.Петрини [9–11], де опис розглядуваних систем базується на розв'язку крайової задачі для системи рівнянь гідродинаміки, дифузії і електростатики в області з дрібнозернистою структурою. Математичний апарат, розвинутий у цих роботах, дозволяє у єдиному підході врахувати взаємозв'язок динамічних і структурних характеристик мембрани. Дослідженням властивостей води в порах мембран, селективності і динаміки проходження іонів у водних порах атомних розмірів присвячені роботи групи В.Антонченка [12,13]. У наших роботах [1,14,2] на мікроскопічному рівні опису розглядалась дифузійна модель зворотного осмотичної мембрани. Враховуючи, що товщина зворотного осмотичних мембран на багато порядків перевищує відстані ефективних міжчастинкових взаємодій у розчині [15], підсистеми вихідного розчину і фільтрату можна розглядати як незалежні з точки зору їх взаємодії. Однак взаємодія компонент розчину з мембраною суттєва, оскільки саме вона визначає структуру приповерхневого шару, а, отже, і градієнт концентрації у міжфазній області. Останній є однією із складових рушійної сили процесу зворотного осмосу. Друга складова – різниця між зовнішнім і осмотичним тисками. Крім цих двох факторів процес зворотного осмосу може залежати також і від градієнту температури на границі розділу розчин-мембрана (ефект Соре). Необхідно зазначити і те, що розміри пор зворотного осмотичних мембран практично співмірні з відстанями ефективних міжчастинкових взаємодій. У зв'язку з цим важливу роль відіграють диполь-дипольні, квадрупольні взаємодії між молекулами, які формують діелектричні властивості розчину і, очевидно, впливають на процеси в приповерхневому шарі. Промис-

лове виробництво зворотного осмотичних мембран базується в основному на двох класах полімерів: ацетатах целюлози і поліамінах. Саме ці матеріали володіють високою проникністю для води і достатньо низькою проникністю для більшості водорозчинних речовин (солей). Діелектрична проникність цих мембран є достатньо мала, внаслідок чого в процесі розділення компонент розчину поблизу поверхні мембрани спостерігається від'ємна адсорбція, тобто утворюється перехідний приповерхневий шар, середня концентрація іонів у якому значно нижча за концентрацію іонів у вихідному розчині. Тобто в реальності вихідний розчин електроліту і фільтрат мають різні діелектричні властивості, що необхідно враховувати. Підсумовуючи всі вищевказані фактори, процес зворотного осмосу з достатнім ступенем точності можна розглядати як дифузійний процес, рушійною силою якого є градієнти концентрації, температури, різниця зовнішнього і осмотичного тисків та діелектричних функцій вихідного розчину електроліту, мембрани, фільтрату. Всі ці фактори в рамках мікроскопічного підходу взаємозв'язані і вибір оптимального режиму розділення вихідного розчину на компоненти значною мірою залежить від їх самоузгодженості.

Таким чином, у дифузійній моделі мембрани вважається, що кожна компонента вихідного розчину електроліту знаходиться під високим тиском $\Delta P = (\bar{P} - \pi) > 0$ (\bar{P} – робочий, π – осмотичний тиск) і відповідно до законів дифузії, гідродинаміки і діелектричних властивостей поширюється через поверхню в область мембрани, утворюючи потоки розчинника й розчинених речовин. Величини цих потоків визначаються вказаними вище рушійними силами і характером усіх міжіонних, іон-молекулярних та міжмолекулярних взаємодій у міжфазній області. Останнє зауваження передбачає врахування мікроскопічної структури мембрани, її взаємодії з розчином.

У даній роботі розглядається гідродинаміка процесів переносу розчину електроліту крізь зворотного осмотичну мембрану. У розділі 2 методом нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева [16,17] буде отримана нерівноважна функція розподілу іонів і молекул розчину електроліту з врахуванням в'язких, теплових процесів, обертових та поляризаційних властивостей молекул розчинника у трифазній системі вихідний розчин - мембрана - фільтрат. За допомогою цієї нерівноважної функції розподілу у розділі 3 виведені рівняння молекулярної гідродинаміки з врахуванням взаємодифузії іонів і молекул, діелектричної релаксації та проаналізовані зворотного осмотичні процеси перенесення розчину електроліту крізь

мембрану.

2. Гідродинамічний стан системи вихідний розчин-мембрана-фільтрат

При розгляді процесів переносу в системі вихідний розчин-мембрана-фільтрат доцільно виходити з того, що у початковий момент часу система знаходиться в рівноважному стані і являє собою трифазну систему з об'ємом V . Нехай вихідним розчином є підсистема іонів сорту a , b і молекул розчинника сорту α з дипольним моментом \mathbf{d}_α в об'ємі V_1 ($z < 0$). Мембранна фаза розглядається як складний розчин, що складається із збідненого розчиненими речовинами вихідного розчину і мембранної "компоненти", що моделюється сукупністю молекул сорту s з дипольним моментом \mathbf{d}_s , причому $|\mathbf{d}_s| \ll |\mathbf{d}_\alpha|$ і займає об'єм V_2 ($0 \leq z \leq h$). Фільтрат займає об'єм V_3 ($z > h$). Отже повний макроскопічний об'єм становить $V = V_1 + V_2 + V_3$.

Рівноважний стан такої системи при постійній температурі і наступним розподілом середньої концентрації розчиненої речовини – $n_1^{a(b)} > n_2^{a(b)} > n_3^{a(b)}$ – визначається зовнішнім тиском на вихідний розчин, скомпенсованим різницею осмотичних тисків по обидві сторони мембрани. Він повністю описується рівноважною функцією розподілу іонів та молекул при постійному зовнішньому тиску.

$$\rho_0(x^N; \Delta p) = \Xi^{-1}(\Delta p) \times \exp \left\{ -\beta(H - \Delta p V_1 - \sum_k \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \mu_k(\mathbf{r}_l) \hat{n}^k(\mathbf{r}_l)) \right\}, \quad (2.1)$$

де

$$\Xi(\Delta p) = \int d\Gamma_N \exp \left\{ -\beta(H - \Delta p V_1 - \sum_k \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \mu_k(\mathbf{r}_l) \hat{n}^k(\mathbf{r}_l)) \right\}, \quad (2.2)$$

– велика статистична сума при зовнішньому тиску ΔP , у якій неоднорідність системи вихідний розчин електроліту - мембрана - фільтрат враховується доданком $\sum_k \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \mu_k(\mathbf{r}_l) \hat{n}^k(\mathbf{r}_l)$ з локальним розподілом хімічного потенціалу $\mu_k(\mathbf{r}_l)$ кожної компоненти; H – гамільтоніан системи [1], $\hat{n}^k(\mathbf{r}_l) = \sum_{j=1}^{N_k} \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j)$ – мікроскопічна

густина числа частинок сорту $k(a, \alpha)$ у фазі $l(1, 2, 3)$, N_k – число частинок сорту k , $\beta = (k_B T)^{-1}$; T – рівноважна температура. При цьому умова рівноважного стану системи – відсутність прямого осмосу при $n_1^{a(b)} > n_2^{a(b)} > n_3^{a(b)}$ – має вигляд:

$$\Delta P - \sum_k \left(\Pi_3^k - \Pi_1^k \right) = 0, \quad (2.3)$$

де Π_l^k – макроскопічний осмотичний тиск компоненти k у фазі l . Якщо порушити умову (2.3), прикладаючи зовнішній тиск $\Delta P' > \Delta P$

$$\Delta P' - \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_k \left(\Pi_3^k(t) - \Pi_1^k(t) \right) > 0, \quad (2.4)$$

$$\Delta P' + \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_k \Pi_1^k(t) > \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_k \Pi_3^k(t)$$

так, щоб відбувався процес дифузії молекул розчинника у протилежному до процесу прямого осмосу напрямку (з об'єму V_1 через мембрану в об'єм V_3) – процес зворотного осмосу, то матимемо процес перенесення молекул розчинника через мембрану у область з меншою концентрацією розчинених речовин (іонів). При цьому змінюються густини потоків іонів, молекул, їх густини енергії та діелектричні властивості у кожній фазі. Для опису такого гідродинамічного стану процесу зворотного осмосу параметрами скороченого опису можуть бути середні значення густин числа іонів і молекул $\langle \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) \rangle^t$, їх повного імпульсу $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, повної енергії $\langle \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t$, 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. Тут

$$\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

– густина поступального імпульсу іонів та молекул,

$$\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{f=1}^{N_\alpha} \mathbf{p}_f \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_f); \quad (2.6)$$

$\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ – густина повної енергії іонів та молекул.

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\epsilon}_a(\mathbf{r}) + \hat{\epsilon}_\alpha(\mathbf{r}),$$

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}_a(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{p_j^2}{2m_a} + \frac{1}{2} \sum_b \sum_{i=1}^{N_b} \tilde{\Phi}_{ab}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_0) + \right. \\ &\left. \sum_{\alpha} \sum_{f=1}^{N_{\alpha}} \tilde{\Phi}_{a\alpha}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_f) + \sum_s \sum_{l=1}^{N_s} \tilde{\Phi}_{as}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_f) \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (2.7) \\ \hat{\epsilon}_{\alpha}(\mathbf{r}) &= \sum_{f=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{p_f^2}{2m_a} + J_f : \mathbf{w}_f \mathbf{w}_f + \frac{1}{2} \sum_{\alpha'} \sum_{f'=1}^{N_{\alpha'}} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_{f'}) + \right. \\ &\left. \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \Phi_{\alpha a}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_j) + \sum_s \sum_{l=1}^{N_s} \Phi_{\alpha s}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_l) \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_f); \end{aligned}$$

$\hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r})$ – густина обертального моменту кількості руху молекул

$$\hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{f=1}^{N_{\alpha}} J_f \mathbf{w}_f \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_f) \quad (2.8)$$

та $\hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r})$ – густина дипольного моменту молекул α .

$$\hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{f=1}^{N_{\alpha}} \mathbf{d}_f \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_f). \quad (2.9)$$

При цьому мембранна підсистема (молекули сорту s) вважається рівноважною. Середні значення $\langle \dots \rangle^t = \int d\Gamma_N \dots \rho(x^N; t)$ визначаються нерівноважною функцією розподілу іонів і молекул $\rho(x^N; t)$ у системі вихідний розчин - мембрана - фільтрат. $\rho(x^N; t)$ задовольняє рівняння Ліувіля

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^N; t) + iL_N \rho(x^N; t) = 0, \quad (2.10)$$

з умовою нормування $\int d\Gamma_N \rho(x^N; t) = 1$, де iL_N – оператор Ліувіля іонно-молекулярної системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат:

$$\begin{aligned} iL_N &= \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \frac{\mathbf{p}_j}{m_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} + \sum_{\alpha} \sum_{f=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{\mathbf{p}_f}{m_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_f} + (\mathbf{w}_f \cdot \hat{\mathbf{d}}_f) \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{d}}_f} \right) - \\ &\quad (2.11) \end{aligned}$$

$$- \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \sum_k \sum_{i=1}^{N_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \tilde{\Phi}_{ak}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} -$$

$$\begin{aligned} &- \sum_{\alpha} \sum_{f=1}^{N_{\alpha}} \sum_k \sum_{i=1}^{N_k} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_f} \tilde{\Phi}_{\alpha k}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_f} + \right. \\ &\left. + \left(\hat{\mathbf{d}}_f \frac{\partial}{\partial \mathbf{d}_f} \Phi_{\alpha k}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i) \right) \frac{\partial}{\partial J_f w_f} \right). \end{aligned}$$

$\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_f$ – поступальні імпульси іонів і молекул, m_a, m_{α} – їх маси, \mathbf{w}_f – кутова швидкість і J_f – тензор інерції молекул сорту α , означений відносно центра їх мас, $\hat{\mathbf{d}}_f = \frac{\mathbf{d}_f}{|\mathbf{d}_f|}$ – одиничний вектор, що описує просторові орієнтації молекул; $\tilde{\Phi}_{ak}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ ($k = b, \alpha, s$) – парні потенціали взаємодії іонів сорту a з іонами інших сортів, молекулами α та з молекулами s мембрани; $\tilde{\Phi}_{\alpha k}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i)$ ($k = b, \alpha', s$) – парні потенціали взаємодії молекул α з іонами a , молекулами α' та молекулами s мембрани. Парні потенціали взаємодії $\tilde{\Phi}_{kk'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ складаються з далекодіючої частини $\Phi_{kk'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ потенціальної енергії міжчастинкової взаємодії та $\varphi_{k,k'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ – короткодіючої частини. У випадку іонно-дипольної моделі розчину $\Phi_{kk'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ може бути записана у вигляді:

$$\begin{aligned} \Phi_{kk'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i) &= \hat{Q}_k(\nabla_j) \hat{Q}_{k'}(\nabla_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \\ \hat{Q}_k(\nabla_j) &= \begin{cases} z_a e & k = a, b \\ \mathbf{d}_f \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_f} & k = \alpha, s \end{cases} \end{aligned}$$

z_a – валентність іонів сорту a , e – заряд електрона. Короткодіюча частина потенціальної енергії міжчастинкової взаємодії $\varphi_{k,k'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ може бути змодельована потенціалом Ленарда-Джонса

$$\varphi_{kk'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i) = \varphi_{kk'}^{(0)} \left\{ \left(\frac{\sigma_{kk'}}{|\mathbf{r}_{ji}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{kk'}}{|\mathbf{r}_{ji}|} \right)^6 \right\},$$

$\varphi_{kk'}^{(0)}$ – глибина потенціальної ями, $\sigma_{kk'}$ – відстань максимального зближення частинок сортів k і k' .

При заданих параметрах скороченого опису гідродинамічного стану іонно-молекулярної системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат $\langle \hat{B}(\mathbf{r}) \rangle^t = \{ \langle \hat{n}^{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle^t \}$, розв'язок рівняння Ліувіля (2.10), використавши метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева [16,17], запишемо у вигляді:

$$\rho(x^N; \Delta P'; t) = \rho_q(x^N; \Delta P'; t) - \quad (2.12)$$

$$- \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') (1 - \mathcal{P}_q(t')) iL_N \rho_q(x^N; \Delta P'; t') dt' ,$$

де

$$T(t, t') = \exp \left\{ \int_{t'}^t (1 - \mathcal{P}_q(t'')) iL_N dt'' \right\} \quad (2.13)$$

– оператор еволюції у часі з врахуванням проектування, $\mathcal{P}_q(t)$ – узагальнений проєкційний оператор Кавасаки-Гантона, структура якого визначається квазірівноважною функцією розподілу $\rho_q(x^N; \Delta P'; t)$, що знаходиться із екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих значеннях параметрів $\langle \hat{B}(\mathbf{r}) \rangle^t$ і збереженні умови нормування $\int d\Gamma_N \rho_q(x^N; t) = 1$:

$$\rho_q(x^N; \Delta P'; t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \beta(\mathbf{r}_l; t) \times \right. \\ \left. \left(\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) - V_1 \Delta P' - \mathbf{v}(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l) - \sum_k \nu_k(\mathbf{r}_l; t) \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) - \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha}(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \mathbf{E}_{\alpha}(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l) \right) \right\}, \quad (2.14)$$

де $\Phi(t)$ – функціонал Массье-Планка

$$\Phi(t) = \ln \int d\Gamma_N \exp \left\{ - \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \beta(\mathbf{r}_l; t) \left(\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) - \right. \right. \\ \left. \left. V_1 \Delta P' - \mathbf{v}(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l) - \sum_k \nu_k(\mathbf{r}_l; t) \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) - \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha}(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \mathbf{E}_{\alpha}(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l) \right) \right\} \quad (2.15)$$

$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ – середня гідродинамічна швидкість компонент, $\mathbf{w}_{\alpha}(\mathbf{r}_l; t)$ – середня кутова швидкість молекул α . Термодинамічні параметри $\beta(\mathbf{r}; t)$, $\nu_k(\mathbf{r}_l; t)$, $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{w}_{\alpha}(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{E}_{\alpha}(\mathbf{r}; t)$ визначаються з умов самоузгоджень:

$$\langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle_q^t,$$

$$\langle \hat{n}^k(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{n}^k(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad (2.16) \\ \langle \hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad \langle \dots \rangle_q^t = \int d\Gamma_N \dots \rho_q(x^N; t),$$

причому $\beta(\mathbf{r}; t)$ – обернена локальна температура, а $\mathbf{E}_{\alpha}(\mathbf{r}; t)$ – локальне внутрішнє електричне поле, створюване дипольними молекулами.

Розкриємо дію операторів iL_N , $(1 - \mathcal{P}_q(t'))$ на квазірівноважну функцію розподілу в (2.12), тоді отримуємо:

$$\rho_q(x^N; \Delta P'; t) = \rho_q(x^N; \Delta P'; t) + \\ + \sum_{l=1}^3 \int d\mathbf{r}'_l \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') (I_{\varepsilon}(\mathbf{r}'_l; t') \beta(\mathbf{r}'_l; t') - \\ - I_p(\mathbf{r}'_l; t') \beta(\mathbf{r}'_l; t') \mathbf{v}(\mathbf{r}'_l; t')) \rho_q(x^N; t') dt' - \\ - \sum_{l=1}^3 \sum_k \int d\mathbf{r}'_l \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') I_n^k(\mathbf{r}'_l; t') \times \\ \times \beta(\mathbf{r}'_l; t') \mathbf{v}_k(\mathbf{r}'_l; t') \rho_q(x^N; t') dt' - \sum_{l=1}^3 \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r}'_l \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') \times \\ \times (I_s^{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t') \mathbf{w}_{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t') + I_d^{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t') \mathbf{E}_{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t')) \beta(\mathbf{r}'_l; t') \rho_q(x^N; t') dt', \quad (2.17)$$

де $I_{\varepsilon}(\mathbf{r}'_l; t)$, $I_p(\mathbf{r}'_l; t)$ – узагальнений потік енергії та імпульсу частинок у фазі l , $I_n^k(\mathbf{r}'_l; t)$ – узагальнений дифузійний потік частинок сорту α у фазі l , $I_s^{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t)$ – узагальнений потік моменту кількості руху, а $I_d^{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t)$ – узагальнений потік дипольного моменту молекул сорту α у фазі l . Ці узагальнені потоки мають наступну структуру:

$$I_{\varepsilon}(\mathbf{r}'_l; t) = (1 - \mathcal{P}(t)) iL_N \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l), \\ I_p(\mathbf{r}'_l; t) = (1 - \mathcal{P}(t)) iL_N \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l), \\ I_n^k(\mathbf{r}'_l; t) = (1 - \mathcal{P}(t)) iL_N \hat{n}^k(\mathbf{r}_l), \\ I_s^{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t) = (1 - \mathcal{P}(t)) iL_N \hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l), \\ I_d^{\alpha}(\mathbf{r}'_l; t) = (1 - \mathcal{P}(t)) iL_N \hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l). \quad (2.18)$$

У їх структуру входить проєкційний оператор Морі, який діє на динамічні змінні:

$$\mathcal{P}(t) - \hat{A}(\mathbf{r}) = \langle \hat{A} \rangle_q^t + \sum_l \int d\mathbf{r}_l \frac{\delta \langle \hat{A}(\mathbf{r}) \rangle^t}{\delta \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) \rangle^t} (\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) - \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) \rangle^t) +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_l \int d\mathbf{r}_l \frac{\delta \langle \hat{A}(\mathbf{r}) \rangle^t}{\delta \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l) \rangle^t} (\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l) - \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l) \rangle^t) + \\
& + \sum_l \sum_k \int d\mathbf{r}_l \frac{\delta \langle \hat{A}(\mathbf{r}) \rangle^t}{\delta \langle \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) \rangle^t} (\hat{n}^k(\mathbf{r}_l) - \langle \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) \rangle^t) + \\
& + \sum_l \sum_\alpha \int d\mathbf{r}_l \frac{\delta \langle \hat{A}(\mathbf{r}) \rangle^t}{\delta \langle \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l) \rangle^t} (\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l) - \langle \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l) \rangle^t) + \\
& + \sum_l \sum_\alpha \int d\mathbf{r}_l \frac{\delta \langle \hat{A}(\mathbf{r}) \rangle^t}{\delta \langle \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}) - \langle \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t)
\end{aligned} \tag{2.19}$$

і має наступні властивості $\mathcal{P}(t) \cdot \mathcal{P}(t) = \mathcal{P}(t)$, $\mathcal{P}(t)(1 - \mathcal{P}(t)) = 0$. $\mathcal{P}(t) \cdot \hat{\mathbf{x}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{x}}(\mathbf{r})$, де $\hat{\mathbf{x}}(\mathbf{r}) = \{\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \hat{n}^k(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r})\}$. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (2.17) можна отримати узагальнені рівняння перенесення для середніх значень $\langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}^k(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t$. Така система рівнянь є сильно нелінійною і може описувати нерівноважні стани як близькі, так і далекі від рівноважних. У випадку слабонерівноважних процесів, які характеризуються лінійними наближеннями за градієнтами від термодинамічних параметрів $\beta(\mathbf{r}; t)$, $\mu_k(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{w}_\alpha(\mathbf{r}; t)$, $\mathbf{E}_\alpha(\mathbf{r}; t)$, рівняння переносу є лінійними і дають змогу досліджувати як зміну у часі середніх значень $\langle \hat{x}_j(\mathbf{r}; t) \rangle$, так і рівноважні часові кореляційні функції $\langle \hat{x}_j(\mathbf{r}; t) \hat{x}_l(\mathbf{r}'; 0) \rangle_0$. Такі рівняння ми розглянемо у наступному розділі.

3. Рівняння молекулярної гідродинаміки процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури

Будемо розглядати нерівноважний гідродинамічний стан системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат, коли градієнти термодинамічних параметрів $\beta(\mathbf{r}_l; t)$, $\mu_k(\mathbf{r}_l; t)$, $\mathbf{v}(\mathbf{r}_l; t)$, $\mathbf{w}_\alpha(\mathbf{r}_l; t)$, $\mathbf{E}_\alpha(\mathbf{r}_l; t)$ повільно змінюються у просторі та часі у кожній l -фазі. У цьому випадку для опису процесів переносу достатньо лінійних рівнянь гідродинаміки. Для отримання такого наближення у квазірівноважній функції розподілу (2.14) необхідно обмежитися її лінійною залежністю за відхиленнями $\delta\beta(\mathbf{r}_l; t)$, $\delta(\beta\mathbf{v})(\mathbf{r}_l; t)$, $\delta(\beta\nu_k)(\mathbf{r}_l; t)$, $\delta(\beta\mathbf{w}_\alpha)(\mathbf{r}_l; t)$, $\delta(\beta\mathbf{E}_\alpha)(\mathbf{r}_l; t)$ термодинамічних параметрів від їх рівно-

важних значень. Тоді для $\rho_q(x^N; t)$ знайдемо:

$$\begin{aligned}
\rho_q(x^N; t) = \rho_0(x^N) & \left(1 - \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l (\delta\beta(\mathbf{r}_l; t) \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) - \right. \\
& - \delta(\beta\mathbf{v})(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l) + \sum_k \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \delta(\beta\nu_k)(\mathbf{r}_l; t) \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) + \\
& \left. + \sum_\alpha \sum_{l=1}^3 \int_{V_l} d\mathbf{r}_l (\delta(\beta\mathbf{w}_\alpha)(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l) + \delta(\beta\mathbf{E}_\alpha)(\mathbf{r}_l; t) \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}_l)) \right).
\end{aligned} \tag{3.1}$$

За допомогою умов самоузгоджень (2.16) визначимо термодинамічні параметри у виразі (3.1), в результаті чого отримаємо:

$$\begin{aligned}
\rho_q(x^N; t) = \rho_0(x^N) & \left(1 + \sum_{l'=1}^3 \int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_l d\mathbf{r}_{l'} \langle \delta \hat{h}(\mathbf{r}_l) \rangle^t \Phi_{hh}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \hat{h}(\mathbf{r}_{l'}) + \right. \\
& + \sum_{k,k'} \sum_{l,l'} \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_{l'} \langle \delta n^k(\mathbf{r}_l) \rangle^t \left[\tilde{\Phi}_{nn}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \right]_{k,k'} \hat{n}^{k'}(\mathbf{r}_{l'}) + \\
& + \sum_{l,l'=1}^3 \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_{l'} \langle \delta \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l) \rangle^t \Phi_{pp}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_{l'}) + \\
& + \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{l,l'=1}^3 \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_{l'} \langle \delta \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l) \rangle^t \left[\tilde{\Phi}_{ss}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \right]_{\alpha,\alpha'} \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_{l'}) + \\
& \left. + \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{l,l'=1}^3 \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_{l'} \langle \delta \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}_l) \rangle^t \left[\tilde{\Phi}_{dd}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \right]_{\alpha,\alpha'} \hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}_{l'}) \right),
\end{aligned} \tag{3.2}$$

де $\delta \hat{x}(\mathbf{r}) = \hat{x}(\mathbf{r}) - \langle \hat{x}(\mathbf{r}) \rangle_0$; функція $\Phi_{hh}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ обернена до функції $\Phi_{hh}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ і визначається співвідношенням:

$$\sum_{l''} \int d\mathbf{r}_{l''} \Phi_{hh}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l''}) \Phi_{hh}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) = \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}) \delta_{ll'},$$

динамічна змінна $\hat{h}(\mathbf{r}_l)$ є узагальненою ентропією

$$\hat{h}(\mathbf{r}_l) = \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) - \sum_{\substack{l',l'' \\ k,k'}} \int d\mathbf{r}_{l'} \int d\mathbf{r}_{l''} \langle \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}_l) \hat{n}^k(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0 \left[\tilde{\Phi}_{nn}^{-1}(\mathbf{r}_{l'}, \mathbf{r}_{l''}) \right]_{kk'} \hat{n}^{k'}(\mathbf{r}_{l''}), \tag{3.3}$$

$[\tilde{\Phi}_{nn}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})]_{kk'}$ – елементи матриці $\tilde{\Phi}_{nn}^{-1}$, оберненої до матриці $\tilde{\Phi}_{nn}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ рівноважних структурних функцій розподілу просторово-неоднорідної системи:

$$\tilde{\Phi}_{nn}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) = \begin{bmatrix} \Phi_{nn}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) & \Phi_{nn}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) & \Phi_{nn}^{\alpha b}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \\ \Phi_{nn}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) & \Phi_{nn}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) & \Phi_{nn}^{\alpha b}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \\ \Phi_{nn}^{b\alpha}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) & \Phi_{nn}^{b\alpha}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) & \Phi_{nn}^{bb}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

для випадку трисортної системи молекул та іонів, $\Phi_{nn}^{k,k'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) = \langle \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) \hat{h}^{k'}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0$, $\langle \dots \rangle_0 = \int d\Gamma_N \dots \rho_0(x^N; \Delta P)$. Відповідно функції $\Phi_{pp}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$, $[\tilde{\Phi}_{ss}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})]_{\alpha,\alpha'}$, $[\tilde{\Phi}_{dd}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})]_{\alpha,\alpha'}$ знаходяться з інтегральних співвідношень:

$$\begin{aligned} \sum_{l''} \int d\mathbf{r}_{l''} \Phi_{pp}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l''}) \Phi_{pp}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) &= \delta_{ll'} \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}), \\ \sum_{l''} \sum_{\alpha''} \int d\mathbf{r}_{l''} [\tilde{\Phi}_{ss}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l''})]_{\alpha\alpha''} \Phi_{ss}^{\alpha''\alpha'}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ll'} \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}), \\ \sum_{l''} \sum_{\alpha''} \int d\mathbf{r}_{l''} [\tilde{\Phi}_{ss}^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l''})]_{\alpha\alpha''} \Phi_{dd}^{\alpha''\alpha'}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ll'} \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}), \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \Phi_{pp}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) &= \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_{l''}), \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0, \\ \Phi_{ss}^{\alpha''\alpha'}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) &= \langle \hat{\mathbf{s}}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l''}) \hat{\mathbf{s}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0, \\ \Phi_{dd}^{\alpha''\alpha'}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}) &= \langle \hat{\mathbf{d}}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l''}) \hat{\mathbf{d}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

– рівноважні кореляційні функції просторово-неоднорідної системи вихідний розчин – мембрана – фільтрат. Тут важливим моментом є те, що при розрахунку рівноважних кореляційних функцій $\Phi_{hh}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'})$, $\tilde{\Phi}_{nn}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ (3.4) та (3.5) через взаємодію частинок та структурні функції розподілу $f_1^k(\mathbf{r}_l)$, $f_2^{k,k'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ вихідного розчину $V_1(z < 0)$, мембрани $V_2(0 \leq z \leq h)$ та фільтрату $V_3(z > h)$ проявляється просторова неоднорідність системи. Саме таким чином вона проявлятиметься й у рівняннях гідродинаміки. Підставивши (3.2) у (2.12) (чи (2.17) з відповідними умовами самоузгодження та проєкційними операторами), отримаємо нерівноважний статистичний оператор, за допомогою якого можна вивести замкнуті рівняння молекулярної гідродинаміки для середніх значень густин кількості

частинок кожного сорту $\langle \hat{n}^k(\mathbf{r}_l) \rangle^t$, їх повного імпульсу $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, повної ентальпії $\langle \hat{h}(\mathbf{r}_l) \rangle^t$, а також густин обертального моменту кількості руху $\hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l)$ і дипольного моменту $\hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l)$ полярних молекул розчину трифазної системи вихідний розчин – мембрана – фільтрат. Таку систему рівнянь представимо у матричній формі:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \delta \tilde{x}(\mathbf{r}_l) \rangle^t - \sum_{l'=1}^3 \int d\mathbf{r}_{l'} i \tilde{\Omega}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \langle \delta \tilde{x}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle^t + \\ + \sum_{l'=1}^3 \int d\mathbf{r}_{l'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \varphi(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t') \langle \delta \tilde{x}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle^{t'} dt' = 0, \end{aligned} \quad (3.6)$$

де $i \tilde{\Omega}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ – частотна матриця у просторово-неоднорідному випадку

$$\begin{aligned} i \tilde{\Omega}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) &= \sum_{l''} \int d\mathbf{r}_{l''} \langle \dot{\tilde{x}}(\mathbf{r}_l) \cdot \tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l''}) \rangle_0 \langle \tilde{x}(\mathbf{r}_{l''}) \cdot \tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0^{-1} = \\ &= \begin{bmatrix} \tilde{0} & \tilde{\Omega}_{np} & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{\Omega}_{pn} & 0 & \Omega_{ph} & 0 & \tilde{\Omega}_{pd} \\ 0 & \Omega_{np} & 0 & \tilde{\Omega}_{hs} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\Omega}_{sh} & 0 & \tilde{\Omega}_{sd} \\ 0 & \tilde{\Omega}_{dp} & 0 & \tilde{\Omega}_{ds} & 0 \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$\tilde{x}(\mathbf{r}_l)$ – вектор-стовпчик, а $\tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'})$ – вектор-стрічка, які перемножуються за правилом скалярного добутку:

$$\begin{aligned} \tilde{x}(\mathbf{r}_l) &= \text{col}(\tilde{n}(\mathbf{r}_l), \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l), \hat{h}(\mathbf{r}_l), \tilde{s}(\mathbf{r}_l), \tilde{d}(\mathbf{r}_l)), \\ \tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}) &= (\tilde{n}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}), \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_{l'}), \hat{h}(\mathbf{r}_{l'}), \tilde{s}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}), \tilde{d}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'})), \end{aligned} \quad (3.8)$$

де $\tilde{n}(\mathbf{r}_l)$, $\tilde{s}(\mathbf{r}_l)$, $\tilde{d}(\mathbf{r}_l)$ – вектор-стовпчики, а $\tilde{n}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'})$, $\tilde{s}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'})$, $\tilde{d}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'})$ – вектор-стрічки, відповідно. Для випадку трисортної системи позитивно і негативно заряджених іонів та молекул α

$$\tilde{n}(\mathbf{r}_l) = \text{col}(\tilde{n}^+(\mathbf{r}_l), \tilde{n}^-(\mathbf{r}_l), \tilde{n}^{\alpha}(\mathbf{r}_l)) \quad \text{і} \quad \tilde{s}(\mathbf{r}_l) = \hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l), \quad \tilde{d}(\mathbf{r}_l) = \hat{\mathbf{d}}_{\alpha}(\mathbf{r}_l).$$

При більшій кількості компонент іонів та молекул в електроліті це необхідно врахувати як у $\tilde{n}(\mathbf{r}_l)(\tilde{n}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}))$, так і у $\tilde{s}(\mathbf{r}_l)$, $\tilde{d}(\mathbf{r}_l)$, $\dot{\tilde{x}}(\mathbf{r}_l) = iL_N \tilde{x}(\mathbf{r}_l)$. $\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$ – матриця ядер перенесення, які описують дисипативні процеси дифузії, взаємної дифузії, в'язкості, те-

плопровідності іонів, молекул електроліту в процесі зворотного осмосу системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат.

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t') &= \\ &= \sum_{l''=1}^3 \int d\mathbf{r}_{l''} \langle \tilde{I}(\mathbf{r}_l) T_0(t, t') \cdot \tilde{I}^{(+)}(\mathbf{r}_{l''}) \rangle_0 \langle \tilde{x}(\mathbf{r}_{l''}) \cdot \tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0^{-1} = \\ &= \begin{bmatrix} \tilde{\varphi}_{nn} & \tilde{\varphi}_{np} & \tilde{\varphi}_{nh} & \tilde{\varphi}_{ns} & \tilde{\varphi}_{nd} \\ \tilde{\varphi}_{pn} & \tilde{\varphi}_{pp} & \tilde{\varphi}_{ph} & \tilde{\varphi}_{ps} & \tilde{\varphi}_{pd} \\ \tilde{\varphi}_{hn} & \tilde{\varphi}_{hp} & \tilde{\varphi}_{hh} & \tilde{\varphi}_{hs} & \tilde{\varphi}_{hd} \\ \tilde{\varphi}_{sn} & \tilde{\varphi}_{sp} & \tilde{\varphi}_{sh} & \tilde{\varphi}_{ss} & \tilde{\varphi}_{sd} \\ \tilde{\varphi}_{dn} & \tilde{\varphi}_{dp} & \tilde{\varphi}_{dh} & \tilde{\varphi}_{ds} & \tilde{\varphi}_{dd} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

де $\tilde{I}(\mathbf{r}_l)$ – вектор-стовпчик, а $\tilde{I}(\mathbf{r}_{l'})$ – вектор-стрічка узагальнених потоків:

$$\tilde{I}(\mathbf{r}_l) = \text{col}(\tilde{I}_n(\mathbf{r}_l), I_p(\mathbf{r}_l), I_h(\mathbf{r}_l), \tilde{I}_s(\mathbf{r}_l), \tilde{I}_d(\mathbf{r}_l)), \quad (3.10)$$

$$\tilde{I}^{(+)}(\mathbf{r}_l) = (\tilde{I}_n^{(+)}(\mathbf{r}_l), I_p(\mathbf{r}_l), I_h(\mathbf{r}_l), \tilde{I}_s^{(+)}(\mathbf{r}_l), \tilde{I}_d^{(+)}(\mathbf{r}_l)).$$

Структура вектор-стовпчиків $\tilde{I}_n(\mathbf{r}_l)$, $\tilde{I}_s(\mathbf{r}_l)$, $\tilde{I}_d(\mathbf{r}_l)$ і вектор-стрічок $\tilde{I}_n^{(+)}(\mathbf{r}_l)$, $\tilde{I}_s^{(+)}(\mathbf{r}_l)$, $\tilde{I}_d^{(+)}(\mathbf{r}_l)$ залежить від кількості сортів іонів та молекул розчину. Загалом

$$I_x(\mathbf{r}_l) = (1 - \mathcal{P}_0) \dot{\hat{x}}(\mathbf{r}_l), \quad (3.11)$$

\mathcal{P}_0 – проекційний оператор Морі, побудований на динамічних змінних $\hat{x}(\mathbf{r}_l)$,

$$\mathcal{P}_0 \hat{A} = \langle \hat{A} \rangle_0 + \sum_{l, l'=1}^3 \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_{l'} \langle \dots \tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_l) \rangle_0 \langle \tilde{x}(\mathbf{r}_l) \tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}) \rangle_0^{-1} \tilde{x}(\mathbf{r}_{l'}) \quad (3.12)$$

і має властивості $\mathcal{P}_0 \mathcal{P}_0 = \mathcal{P}_0$, $\mathcal{P}_0 \tilde{x}(\mathbf{r}_l) = \tilde{x}(\mathbf{r}_l)$, $(1 - \mathcal{P}_0) \mathcal{P}_0 = 0$. Він входить в оператор еволюції $T_0(t, t') = \exp\{(t' - t)(1 - \mathcal{P}_0) i L_N\}$. Зі структури (3.9) бачимо, що матриця ядер перенесення $\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$ описує динамічні кореляції між дисипативними потоками (3.10) для іонів, молекул розчину у трифазній системі. Зокрема, $\tilde{\varphi}_{nn}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$ описують дифузійні процеси між іонами, молекулами в процесі зворотного осмосу електроліту крізь мембрану. Динамічні кореляції між в'язкими потоками частинок розчину електроліту у фазах вихідний розчин - мембрана - фільтрат визначаються функцією $\varphi_{pp}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$. Функція $\varphi_{hh}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$ пов'язана з процесами перенесення енергії, а $\varphi_{ss}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$ описують процеси в'язкості полярних молекул, зумовлені обертовими рухами, врахування яких

надзвичайно важливе у приповерхневій області вихідний розчин - мембрана. Тісно пов'язані з цими процесами є зміни функцій $\varphi_{dd}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t')$, які описують діелектричні релаксаційні процеси для полярних молекул розчину у трьох фазах. Врахування динаміки таких процесів є надзвичайно важливим моментом, оскільки діелектричні властивості розчину змінюються в процесі зворотного осмосу і самі ж на нього впливають внаслідок мембранного розділення заряджених та полярних компонент електроліту.

Система рівнянь переносу (3.6) дає змогу отримати систему рівнянь для часових кореляційних функцій густин кількості частинок кожного сорту $\hat{n}^k(\mathbf{r}_l)$, їх повного імпульсу $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l)$, повної ентальпії $\hat{h}(\mathbf{r}_l)$, густин обертального моменту кількості руху $\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l)$ і дипольного моменту $\hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}_l)$ полярних молекул розчину електроліту трифазної системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат. Така система має таку ж структуру, що й (3.6):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t) - \sum_{l''=1}^3 \int d\mathbf{r}_{l''} i \tilde{\Omega}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}) \tilde{\Phi}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}; t) + \\ + \sum_{l''=1}^3 \int d\mathbf{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l''}; t, t') \tilde{\Phi}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}; t') dt' = 0, \end{aligned} \quad (3.13)$$

де $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t)$ – матриця часових кореляційних функцій з елементами:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t) &= \langle \tilde{x}(\mathbf{r}_l; t) \cdot \tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}; 0) \rangle_0 = \\ &= \begin{bmatrix} \tilde{\Phi}_{nn} & \tilde{\Phi}_{np} & \tilde{\Phi}_{nh} & \tilde{\Phi}_{ns} & \tilde{\Phi}_{nd} \\ \tilde{\Phi}_{pn} & \tilde{\Phi}_{pp} & \tilde{\Phi}_{ph} & \tilde{\Phi}_{ps} & \tilde{\Phi}_{pd} \\ \tilde{\Phi}_{hn} & \tilde{\Phi}_{hp} & \tilde{\Phi}_{hh} & \tilde{\Phi}_{hs} & \tilde{\Phi}_{hd} \\ \tilde{\Phi}_{sn} & \tilde{\Phi}_{sp} & \tilde{\Phi}_{sh} & \tilde{\Phi}_{ss} & \tilde{\Phi}_{sd} \\ \tilde{\Phi}_{dn} & \tilde{\Phi}_{dp} & \tilde{\Phi}_{dh} & \tilde{\Phi}_{ds} & \tilde{\Phi}_{dd} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t)}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

зокрема для трисортної системи позитивно та негативно заряджених іонів і молекул α матриця $\tilde{\Phi}_{nn}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t)$ має вигляд:

$$\tilde{\Phi}_{nn}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t) = \begin{bmatrix} \Phi_{nn}^{++} & \Phi_{nn}^{+-} & \Phi_{nn}^{+\alpha} \\ \Phi_{nn}^{-+} & \Phi_{nn}^{--} & \Phi_{nn}^{-\alpha} \\ \Phi_{nn}^{\alpha+} & \Phi_{nn}^{\alpha-} & \Phi_{nn}^{\alpha\alpha} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t)}, \quad (3.15)$$

елементи якої описують просторово-часові зміни парціальних густин іонів та молекул розчину у трифазній системі вихідний розчин

- мембрана - фільтрат. Важливим моментом є те, що часові кореляційні функції $\Phi_{nn}^{kk'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t)$ (3.15) можна визначати експериментально за розсіюванням нейтронів. Такі дослідження дали б цікаву інформацію як про поведінку кожної часової кореляційної функції у відповідній фазі, так і у приповерхневому шарі вихідний розчин - мембрана. Це сприяло б вивченню процесів взаємодії у приповерхневому шарі, поведінки іонів та полярних молекул, що важливо з точки зору прогнозування селективного зворотноосмотичного очищення водних розчинів. Очевидно, важливе значення мав би розвиток методу молекулярної динаміки для розрахунку як цих функцій, так і всіх інших функцій матриці (3.14). У випадку однофазних полярних рідин такі методи добре розвинуті [18,19].

Система рівнянь перенесення (3.6) дає змогу детально проаналізувати можливі процеси зворотного осмосу розчинів електролітів крізь мембрани, зокрема в кожній з фаз. Передусім її можна суттєво спростити при розгляді ізотермічних процесів (відсутність процесів перенесення енергії) та при абсолютному розділенні поступальних і обертальних рухів для молекул, що можливе для випадку слабкої диполь-дипольної взаємодії. Крім того, можна припустити, що статичні та дисипативні кореляції між флуктуаціями повного імпульсу іонів і молекул $\delta\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l)$ і густиною дипольного моменту $\delta\hat{\mathbf{d}}_\alpha(\mathbf{r}_l)$ молекул слабо впливають на дифузійні та в'язкі процеси в системі. Тоді частотна матриця $i\tilde{\Omega}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ та матриця ядер перенесення $\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'})$ будуть мати у першій фазі (вихідний розчин) та при переході з нього у фазу мембрани наступний вигляд:

$$i\tilde{\Omega}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_{1(2)}) = i \begin{bmatrix} \tilde{0} & \tilde{\Omega}_{np} & \tilde{0} & \tilde{0} \\ \tilde{\Omega}_{pn} & \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} \\ \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} \\ \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_{1(2)})}, \quad (3.16)$$

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_{1(2)}; t, t') = \begin{bmatrix} \tilde{\varphi}_{nn} & \tilde{\varphi}_{np} & \tilde{0} & \tilde{\varphi}_{nd} \\ \tilde{\varphi}_{pn} & \tilde{\varphi}_{pp} & \tilde{0} & \tilde{0} \\ \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{\varphi}_{ss} & \tilde{\varphi}_{sd} \\ \tilde{\varphi}_{dn} & \tilde{0} & \tilde{\varphi}_{ds} & \tilde{\varphi}_{dd} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_{1(2)}; t, t')}. \quad (3.17)$$

Отже у першій фазі і при переході з першої у другу фазу процеси переносу іонів та молекул розчину пов'язані з взаємною дифузією кожної компоненти, повною в'язкістю φ_{pp} та обертовою в'язкістю $\varphi_{ss}^{\alpha\alpha}$ і діелектричною релаксацією молекул, а також перехресними дисипативними кореляціями між ними. У другій фазі - мембрані

- і при переході з неї у третю фазу - фільтрат - можна знехтувати в'язкими процесами, тоді матриця ядер перенесення матиме вигляд:

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_{2(3)}; t, t') = \begin{bmatrix} \tilde{\varphi}_{nn} & \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{\varphi}_{nd} \\ \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} \\ \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0} \\ \tilde{\varphi}_{dn} & \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{\varphi}_{dd} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_{2(3)}; t, t')} \quad (3.18)$$

і процеси перенесення іонів та молекул описуються дифузією, діелектричною релаксацією молекул. Оскільки мембрана не пропускає значну частину іонів з розчину першої фази, то в матрицях $\tilde{\varphi}_{nd}$, $\tilde{\varphi}_{dn}$ (3.18) можна не враховувати дисипативні кореляції між потоками іонів та молекул і залишити лише $\varphi_{nd}^{\alpha\alpha}$, $\varphi_{dn}^{\alpha\alpha}$ для молекул. У третій фазі - фільтраті - структура частотної матриці $i\tilde{\Omega}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}'_3)$ така ж, як і у першій фазі (3.16), (3.17), однак, оскільки концентрація іонів у фільтраті набагато менша, ніж у вихідному розчині, то в матрицях $\tilde{\varphi}_{nd}$, $\tilde{\varphi}_{dn}$ та $\tilde{\varphi}_{np}$, $\tilde{\varphi}_{pn}$ перехресних дисипативних кореляцій можна знехтувати вкладом від іонної підсистеми. Система рівнянь переносу з частотними матрицями і матрицями ядер переносу (3.16)-(3.18) для трифазної системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат значно спрощена, однак залишається сильно неоднорідною. Важливо зазначити, що на відміну від рівнянь перенесення, отриманих на основі напівфеноменологічних теорій [3-8] і статистичних [1,2,9] у системі рівнянь переносу (3.6) з (3.16)-(3.18) враховується діелектрична релаксація молекул розчинника однієї з рушійних сил зворотноосмотичних процесів розділення розчинів на компоненти. У зв'язку з цим стає актуальною проблема теоретичного дослідження вибіркової селективності мембрани стосовно різних сортів іонів, що пов'язано із зарядженістю мембрани, а отже ускладненням діелектричних процесів у системі. Такі дослідження потребують детального теоретичного вивчення ядер перенесення (3.17), (3.18) у відповідних фазах та комп'ютерного експерименту [12], які сподіваємось провести у наступних роботах.

Література

1. Куриляк І.Й., Токарчук М.В. // УФЖ.- 1991.- **36**, №8.- С. 1179-1185.
2. Юхновський І.Р., Желем Р.І., Омелян І.П., Сов'як Є.М., Токарчук М.В. // УФЖ.- 1996.- **41**, №9.- С. 819-827.
3. Лонсдейл Х.К. // В кн.: Технологические процессы с применением мембран.-М.: Мир, 1976.- С. 130-159.

4. Рейд Ч.Е. // В кн.: Технологические процессы с применением мембран.- М.: Мир, 1976.- С. 115-130.
5. Scatchard G. // J.Phys.Chem.- 1964.- **68**, №5.- Р. 1056-1061.
6. Takeshi G., Shingo T., Atsuko Y.N. // Water.Res.- 1981.- **15**, №12.- Р. 1305-1311.
7. Sourirajan S. Reverse osmosis.- London: Logos, 1979.
8. Дытнерский Ю.Л. Обратный осмос и ультрафильтрация.- М.:Химия, 1978.
9. Петрина Д.Я., Герасименко В.И., Малышев П.В., Пылявский А.И. // Докл.АН УССР, сер.А.- 1980.- №2.- С. 75-78.
10. Герасименко В.И., Малышев П.В., Сташенко М.А. Процесс протекания растворителя через неоднородную пористую среду как краевая задача в области с мелкозернистой структурой.- Киев, 1982.- 20с.-(Препринт АН УССР; ИТФ, ИТФ-82-60Р).
11. Малышев П.В., Герасименко В.И., Яновицкий О.Э. Диффузия вещества в неоднородной среде как краевая задача в области с мелкозернистой структурой.-Киев, 1982.- 19с.-(Препринт АН УССР; ИТФ, ИТФ-82-81Р).
12. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды.- К.: Наукова думка, 1991.
13. Антонченко В.Я. Микроскопическая теория воды в порах мембран. К.: Наукова думка, 1983.
14. Токарчук М.В., Омелян І.П., Желем Р.І. // Фіз. конд. сист.- 1993.- №2.- С. 102-110.
15. Юхновский И.Р., Курьяк И.И. Электролиты.- К.: Наукова думка, 1988.
16. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. - М.: Наука, 1971.
17. Зубарев Д.Н. // В кн. Итоги науки и техники. Современные проблемы математики.- М.: ВИНТИ, 1980.- **15**.- С. 131-220.
18. Омелян І.П., Желем Р.І., Токарчук М.В. // УФЖ. - 1997. - **42**, №6. - С. 684-692.
19. Omelyan I.P. // Mol. Phys. - 1996. - **87**, №6. - Р. 1273-1283.

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/>)

Ростислав Іванович Желем
Іван Йосипович Куриляк
Ігор Петрович Омелян
Михайло Васильович Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНА ГІДРОДИНАМІКА ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ РОЗЧИНІВ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ КРИЗЬ МЕМБРАННІ СТРУКТУРИ

Роботу отримано 7 грудня 1998 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені