Національна академія наук України

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ICMP–03–14U

І.Й.Куриляк, М.В.Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ ІОНІВ ТА МОЛЕКУЛ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ КРІЗЬ МЕМБРАННІ СТРУКТУРИ. І. ВРАХУВАННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ПРОЦЕСІВ

ЛЬВІВ

УДК: УДК 537.311.32:532:541.135.1.

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

Узагальнені рівняння процесів переносу іонів та молекул розчинів електролітів крізь мембранні структури. I. Врахування електромагнітних процесів

І.Й.Куриляк, М.В.Токарчук

Анотація. Одержано узагальнені рівняння переносу іонів та молекул розчину електроліту крізь зворотноосмотичну мембрану, рушійною силою яких є градієнти концентрацій частинок, температури, різниця зовнішнього і осмотичного тисків та діелектричні властивості вихідного розчину, мембрани, фільтрату. Методом нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарєва отримані узагальнені рівняння переносу для іонів та молекул для системи "вихідний розчин електроліту - мембрана - фільтрат" для дифузійної та в'язкої моделей. Враховано електромагнітні процеси переносу шляхом усереднення мікроскопічних рівнянь Максвелла для "вихідний розчин електроліту - мембрана - фільтрат".

Generalized equations for transport of ions and molecules in electrolyte solution through membrane structures. I. Taking electromagnetic processes into account.

I.J.Kurylyak, M.V.Tokarchuk

Abstract. We obtained the generalized transport equations for ions and molecules of electrolyte solution through reverse osmotic membrane, the driving forces for which are gradients of temperature, concentration, difference of the external and osmotic pressures and dielectric properties of solution, membrane and filtrate. Using the method of nonequilibrium statistical operator of D. N. Zubarev we obtained the generalized transport equations for the ions and molecules of the system "solution of electrolyte–membrane–filtrate" in the cases of diffusive and viscous motion. The electromagnetic transfer processes are taken into consideration by means of averaging of Maxwell microscopic equations for the system mentioned above.

Подається в Український фізичний журнал
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2003
Institute for Condensed Matter Physics 2003

1. Вступ

Мембранний зворотноосмотичний процес розділення розчинів електролітів може вивчатися як дифузійний процес, рушійною силою якого є грандієнти концентрації, температури, різниця зовнішнього та осмотичних тисків та діелектричних функцій вихідного розчину електроліту, мембрани, фільтрату. Всі ці фактори в рамках мікроскопічного підходу на основі статистичних методів взаємопов'язані і вибір оптимального режиму розділення вихідного розчину на компоненти значною мірою залежить від їх самоузгодженості. Опис дифузійних процесів переносу частинок розчину електроліту крізь зворотноосмотичну мембрану на основі узагальнених рівнянь дифузії для трифазної системи "вихідний розчин електроліту -мембрана - фільтрат" був запропонований нами у роботах [1,2] і узагальнений на гідродинамічну модель у [3]. При цьому мембрана розглядалась як інерційне, дифузійне середовище. Як показують теоретичні дослідження пористих середовищ, заповнених електролітом, різна геометрія останніх, призводить до зміни їх характеристик, зокрема електропровідності. В реальності мембрани полімерні чи склоподібні є мікропористими матеріалами, через які одні іони розчину дифундують, а інші - ні. В результаті спостерігається селективна електропровідність іонів [4], яка приводить до винекнення приповерхневих електричних полів, внутрімембранних електромагнітних полів, що індукують іонні та дипольні струми в мембранному середовищі. Тобто, на процеси розділення розчинів електролітів через мембранні структури, зокрема селективну іонну електропровідність суттєво впливають електромагнітні процеси, які саме і створюються розділенням іонів розчину на компоненти. Важливо відзначити цілий ряд робіт [5-8], у яких досліджуються коефіцієнти електропровідності іонів при проникненні розчинів у пористе середовище, зокрема роботу [7], де враховуються електромагнітні поля і їх вплив на процеси переносу іонів у порах. Тут одержані макроскопічні рівняння переносу, узгоджені з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітного поля з врахуванням пористості середовища. Подібний підхід макроскопічного опису електродифузії водних розчинів у пористих середовищах з використанням методів нерівноважної термодинаміки і континуальних представлень був запропонований у [9].

У цій роботі ми узагальнимо дифузійну модель [1] та розглянемо в'язку модель зворотноосмотичних процесів, врахувавши вплив власного електромагнітного поля, створюваного іонами при дифузії через мембранні структури.

2. Електро-магнітодинамічний 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 у 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 $\mathbf{d}_\alpha$ в об'ємі $V_1(z<0)$. Будемо припускати, що на поверхні пористої мембрани має місце фізична і хімічна абсорбція іонів електроліту та молекул води, а також присутні іонізовані частинки мембрани. Ці заряджені частинки формують нерухомий "внутрішній і зовнішній шар Гельмгольца", який є настільки тонким (≤ 10 Å), що у межах наведеного підходу не розглядається як окрема фаза, а у вигляді відповідних граничних умов на поверхні мембрани S_w. Адсорбований на поверхні заряд компенсується надлишком вільних іонів у прилеглому об'ємі електроліту. Цей екрануючий приповерхневий шар ще називають "дифузійним". Разом з поверхневим шаром Гельмгольца він формує подвійний електричний шар, у якому спостерігається просторовий розподіл надлишку заряду, мембрана ж сама по собі і електроліт в об'ємі є електронейтральними. Вважаємо, що речовина мембрани є діелектриком, 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:

$$\rho_0(x^N;\Delta P)=\Xi^{-1}(\Delta P)\times \tag{2.1}$$
$$\times\exp\left\{-\beta(H-\Delta PV_1-\sum_k\sum_{l=1}^{3}\int\limits_{V_l}d\mathbf{r}_l\mu_k(\mathbf{r}_l)\hat{n}^k(\mathbf{r}_l))\right\}\ ,$$

де

$$\Xi(\Delta p)=\int d\Gamma_N\exp\left\{-\beta(H-\Delta PV_1-\sum_k\sum_{l=1}^{3}\int\limits_{V_l}d\mathbf{r}_l\mu_k(\mathbf{r}_l)\hat{n}^k(\mathbf{r}_l))\right\} \tag{2.2}$$

– 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, $\beta = (k_Б T)^{-1}$; 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:

$$\Delta P - \sum_k \left(\prod\nolimits_3^k - \prod\nolimits_1^k \right) = 0 \ , \tag{2.3}$$

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

$$\begin{gathered} \Delta P' - \lim_{t\to\infty} \sum_k \left(\prod\nolimits_3^k(t) - \prod\nolimits_1^k(t) \right) > 0 \ , \\ \Delta P' + \lim_{t\to\infty} \sum_k \prod\nolimits_1^k(t) > \lim_{t\to\infty} \sum_k \prod\nolimits_3^k(t) \end{gathered} \tag{2.4}$$

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 переносу 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. Розділення зарядів викликає появу іонних струмів в системі "водний розчин електроліту - мембрана - фільтрат", які у свою чергу породжують електромагнітні поля, що за законами рівнянь Максвелла додатково поляризують систему в цілому. Виникаючі електричне та магнітне поля впливають як на рух іонів, так і молекул води, і очевидно, цей вплив в області пористої мембрани буде суттєвим і специфічним для провідності іонів, диполів, а отже і іонної селективності. В результаті зміни у часі густини заряду іонів та їх потоків у відповідних фазах виникають електромагнітні поля, які задовільняють усередненим рівнянням Максвелла

і в нашому випадку для напруженостей та індукцій електричного та магнітного полів мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} &\nabla \cdot \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}_l)\rangle^t = 0, \\ &\nabla \cdot \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}_l)\rangle^t = \sum_a z_a e \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l)\rangle^t + \sum_\alpha \mathbf{d}_\alpha \cdot \nabla \langle \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t, \\ &\nabla \times \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_l)\rangle^t = -\tfrac{\partial}{\partial t}\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}l)\rangle^t, \\ &\nabla \times \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}_l)\rangle^t = \tfrac{\partial}{\partial t}\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}_l)\rangle^t + \sum_a \tfrac{z_a e}{m_a}\langle \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l)\rangle^t + \sum_\alpha \tfrac{1}{m_\alpha}\mathbf{d}_\alpha \cdot \nabla \langle \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t, \end{aligned} \tag{2.5}$$

при $l = s(1)$- для "фази вихідного розчину електроліту", $l = m(2)$; - для фази "мембрани", з граничними умовами на межі розділення двох фаз

$$\begin{aligned} &\mathbf{n}_1 \cdot (\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}_m)\rangle^t - \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}_s)\rangle^t) = 0, \\ &\mathbf{n}_1 \cdot (\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}_m)\rangle^t - \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}_s)\rangle^t) = Q_1(\mathbf{S}_{w1}; t), \\ &\mathbf{n}_1 \times (\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)\rangle^t - \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_s)\rangle^t) = 0, \\ &\mathbf{n}_1 \times (\langle \mathbf{H}(\mathbf{r}_m)\rangle^t - \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}_s)\rangle^t) = \sum_a Q_a(\mathbf{S}_{w1}; t)\mathbf{v}_a(\mathbf{S}_{w1}; t), \end{aligned} \tag{2.6}$$

при $z_s = z_m = 0$, індекси s і m позначають відповідно фази "вихідного розчину" та "мембрани", де $Q_a(\mathbf{S}_{w1}; t)$ - поверхневий заряд іонів сорту a на межі фаз вихідний розчин - мембрана, $Q_1(\mathbf{S}_{w1}; t) = \sum_a Q_a(\mathbf{S}_{w1}; t)$ - повний поверхневий заряд. Причому із закону збереження заряду випливає:

$$\mathbf{n}_1 \cdot \frac{z_a e}{m_a}\langle \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_s)\rangle^t = \frac{\partial}{\partial t} Q_a(\mathbf{S}_{w1}; t),$$

де $\mathbf{v}_a(\mathbf{r}; t) = \frac{\langle \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})\rangle^t}{m_a \langle \hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t}$ - середня швидкість іонів сорту a, $\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ - мікроскопічна густина імпульсів числа іонів сорту a; $\mathbf{n}_1$ - одиничний вектор направлений перпендикулярно до площини розділення фаз "вихідний розчин - мембрана". Граничні умови на поверхні S_{w1}, отримуються за допомогою інтегрування рівнянь Максвелла по інфінітезимальному об'єму, що оточує малу ділянку S_{w1}. Усереднені рівняння Максвелла (2.5) для фази "фільтрату" отримуємо при $l = h(3)$ з граничними умовами на межі двох фаз: "мембрана - фільтрат":

$$
\begin{array}{l}
\mathbf{n}_2 \cdot (\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}_h)\rangle^t - \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}_m)\rangle^t) = 0, \\
\mathbf{n}_2 \cdot (\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}_h)\rangle^t - \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}_m)\rangle^t) = Q_1(\mathbf{S}_{w2}; t), \\
\mathbf{n}_2 \times (\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_h)\rangle^t - \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)\rangle^t) = 0, \\
\mathbf{n}_2 \times (\langle \mathbf{H}(\mathbf{r}_h)\rangle^t - \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}_m)\rangle^t) = \sum\limits_a Q_a(\mathbf{S}_{w2}; t)\mathbf{v}_a(\mathbf{S}_{w2}; t),
\end{array}
\tag{2.7}
$$

при $z_h = z_m = -L$, індекси h і m позначають відповідно фази "фільтрату" та "мембрани", L - товщина мембрани, де $Q_a(\mathbf{S}_{w2}; t)$ - поверхневий заряд іонів сорту a на межі фаз "мембрана - фільтрат", поверхня $\mathbf{S}_{w2}$; $Q_1(\mathbf{S}_{w2}; t) = \sum\limits_a Q_a(\mathbf{S}_{w2}; t)$ - повний поверхневий заряд. Із закону збереження заряду випливає:

$$
\mathbf{n}_2 \cdot \frac{z_a e}{m_a} \langle \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_h)\rangle^t = \frac{\partial}{\partial t} Q_a(\mathbf{S}_{w2}; t),
$$

де $\mathbf{n}_2$ - одиничний вектор напрямлений перпендикулярно до площини розділення фаз "мембрана - фільтрат".

Таким чином, у дифузійній моделі мембрани вважається, що кожна компонента вихідного розчину електроліту знаходиться під високим тиском $\Delta P = (\tilde{P} - \pi) > 0$ ($\tilde{P}$ – робочий, π – осмотичний тиск) і відповідно до законів дифузії, електро-магнітогідродинамічних 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, пористості, її взаємодії з розчином.

Середні значення $\langle \ldots \rangle^t = \int d\Gamma_N \ldots \rho(x^N; t)$ у (2.5)-(2.7) визначаються нерівноважною функцією розподілу іонів і молекул $\rho(x^N; t)$ у системі "вихідний розчин - мембрана - фільтрат". $\rho(x^N; t)$ задовільняє рівняння Ліувілля

$$
\frac{\partial}{\partial t}\rho(x^N; t) + iL_N \rho(x^N; t) = 0 \ , \tag{2.8}
$$

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

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

(2.9)

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

$$
- \sum_\alpha \sum_{f=1}^{N_\alpha} \sum_k \sum_{i=1}^{N_k} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_f} \tilde{\Phi}_{\alpha k}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_f} + \right.
$$

$$
\left. + \left(\hat{\mathbf{d}}_f \frac{\partial}{\partial \mathbf{d}_f} \Phi_{\alpha k}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i) \right) \frac{\partial}{\partial J_f w_f} \right) \ .
$$

$\mathbf{p}_j$, $\mathbf{p}_f$ – 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:

$$
\Phi_{kk'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i) = \hat{Q}_k(\boldsymbol{\nabla}_j)\hat{Q}_{k'}(\boldsymbol{\nabla}_i)\frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \ ,
$$

$$
\hat{Q}_k(\boldsymbol{\nabla}_j) = \left\{ \begin{array}{cc} z_a e & k = a, b \\ \mathbf{d}_f \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_f}, & k = \alpha, s \end{array} \right.
$$

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

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

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

Середні значення у системах рівнянь Максвелла для трифазної системи "водний розчин електроліту - мембрана - фільтрат" розраховуються за допомогою нерівноважного статистичного оператора

$\rho(x^N;\Delta P';t)$ з вибраним набором параметрів скороченого опису нерівноважних процесів, якими, як правило, вибираються спостережувальні величини. Використавши метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарєва [10], розв'язок рівняння Ліувілля (2.8), можемо записати в загальному вигляді:

$$\rho(x^N;\Delta P';t) = \rho_q(x^N;\Delta P';t) - \tag{2.10}$$
$$- \int\limits_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)} T(t,t')(1-\mathcal{P}_q(t'))iL_N\rho_q(x^N;\Delta P';t')dt' \ ,$$

де

$$T(t,t') = \exp\left\{\int\limits_{t'}^{t}(1-\mathcal{P}_q(t''))iL_N dt''\right\} \tag{2.11}$$

– опеартор еволюції у часі з врахуванням проектування, $\mathcal{P}_q(t)$ – узагальнений проекційний оператор Кавасакі-Гантона, структура якого визначається квазірівноважною функцією розподілу $\rho_q(x^N;\Delta P';t)$, що знаходиться із екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих значеннях параметрів скороченого опису нерівноважних процесів $\langle\hat{x}(\mathbf{r})\rangle^t$ і збереженні умови нормування $\int d\Gamma_N\rho_q(x^N;t) = 1$. Ми розглянемо дві моделі опису процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури: дифузійну та в'язку з врахуванням електромагнітних процесів у системі "водний розчин електроліту - мембрана - фільтрат".

2.1. Дифузійна модель процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури

У дифузійній моделі опису процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури [1] параметрами скороченого опису є середні значення густин числа іонів та молекул $\langle\hat{x}(\mathbf{r})\rangle^t = \{\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t, \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t\}$, і в цьому випадку квазірівноважна функція розподілу $\rho_q(x^N;\Delta P';t)$, що знаходиться із екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих значеннях параметрів скороченого опису нерівноважних процесів $\langle\hat{x}(\mathbf{r})\rangle^t$ і збереженні умови нормування $\int d\Gamma_N\rho_q(x^N;t) = 1$ має вигляд:

$$\rho_q(x^N;\Delta P';t) = \exp\{-\Phi(t) - \sum_{l=1}^{3}\int\limits_{V_l} d\mathbf{r}_l\beta(H - V_1\Delta P' -$$
$$- \sum_a \nu_a(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_a(\mathbf{r}_l) - \sum_\alpha \nu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l))\}, \tag{2.12}$$

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

$$\Phi(t) = \ln\int d\Gamma_N \exp\{-\sum_{l=1}^{3}\int\limits_{V_l} d\mathbf{r}_l\beta(H - V_1\Delta P' -$$
$$- \sum_a \nu_a(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_a(\mathbf{r}_l) - \sum_\alpha \nu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l))\}. \tag{2.13}$$

Термодинамічні параметри $\nu_a(\mathbf{r}_l;t)$, $\nu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)$, визначаються з умов самоузгоджень:

$$\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t = \langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle_q^t, \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t = \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r})\rangle_q^t, \tag{2.14}$$

причому β – обернена температура, а $\nu_a(\mathbf{r};t) = \mu_a(\mathbf{r};t) + z_a e\phi_a(\mathbf{r};t) + \beta^{-1}\ln c_a(\mathbf{r};t)$ - локальний електрохімічний потенціал іонів сорту a; $\phi_a(\mathbf{r};t)$ - локальний електричний потенціал іонів, який визначає локальне електричне поле іонів: $\langle\mathbf{E}_a(\mathbf{r}_l)\rangle^t = -\nabla\cdot\phi_a(\mathbf{r}_l;t)$ у кожній фазі; $\mu_a(\mathbf{r};t)$, $c_a(\mathbf{r};t)$ - локальний хімічний потенціал та концентрація іонів сорту a у відповідній фазі; $\nu_\alpha(\mathbf{r}_l;t) = \mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t) - \mathbf{d}_\alpha\cdot\langle\mathbf{E}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t + \beta^{-1}\ln c_\alpha(\mathbf{r};t)$ - дипольнохімічний потенціал молекул сорту α, $\langle\mathbf{E}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t$ - нерівновноважне електричне поле створюване дипольними молекулами, $\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)$ - локальний хімічний потенціал та $c_\alpha(\mathbf{r};t)$ - середня концентрація молекул сорту α у відповідній фазі. Підставивши $\rho_q(x^N;\Delta P';t)$ (2.12) у (2.10), одержимо нерівноважний статистичний оператор для опису дифузійних процесів:

$$\rho(x^N;\Delta P';t) = \rho_q(x^N;\Delta P';t) -$$
$$\sum_a\sum_{l=1}^{3}\int d\mathbf{r}_l'\int\limits_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')I_n^a(\mathbf{r}_l';t')\beta\nu_a(\mathbf{r}_l';t'))\rho_q(x^N;t')dt' - \tag{2.15}$$
$$\sum_\alpha\sum_{l=1}^{3}\int d\mathbf{r}_l'\int\limits_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')I_n^\alpha(\mathbf{r}_l';t')\beta\nu_\alpha(\mathbf{r}_l';t'))\rho_q(x^N;t')dt',$$

де $I_n^a(\mathbf{r}_l';t')$, $I_n^\alpha(\mathbf{r}_l';t')$ – узагальнені потоки частинок сорту a та α у фазі l і мають наступну структуру:

$$I_n^a(\mathbf{r}_l';t) = (1-\mathcal{P}(t))iL_N\hat{n}_a(\mathbf{r}_l),$$
$$I_n^\alpha(\mathbf{r}_l';t) = (1-\mathcal{P}(t))iL_N\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l). \tag{2.16}$$

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

$$\mathcal{P}(t)\hat{A}(\mathbf{r}) = \langle\hat{A}\rangle_q^t + + \sum_k\sum_l\int d\mathbf{r}_l\frac{\delta\langle\hat{A}(\mathbf{r})\rangle^t}{\delta\langle\hat{n}_k(\mathbf{r}_l)\rangle^t}\left(\hat{n}_k(\mathbf{r}_l) - \langle\hat{n}_k(\mathbf{r}_l)\rangle^t\right) \tag{2.17}$$

і має наступні властивості $\mathcal{P}(t)\cdot\mathcal{P}(t)=\mathcal{P}(t)$, $\mathcal{P}(t)(1-\mathcal{P}(t))=0$. $\mathcal{P}(t)\cdot\hat{x}(\mathbf{r})=\hat{x}(\mathbf{r})$.

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (2.15) ми одержуємо систему рівнянь для опису електро-магнітнодифузійний процесів переносу іонів та молекул розчину електроліту крізь мембранні структури:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{n}_a(\mathbf{r}_l)\rangle^t=-\sum_b\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\nabla\cdot D_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')(2.18)$$

$$(\beta\nabla'\cdot\mu_b(\mathbf{r}_{l'};t')-z_be\beta\langle\mathbf{E}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+c_b^{-1}(\mathbf{r}_{l'};t')\nabla'\cdot c_b(\mathbf{r}_{l'};t'))dt'-$$

$$\sum_{\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\nabla\cdot D_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$$

$$\beta\nabla'\cdot\{\mu_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')-\mathbf{d}_{\alpha'}\cdot\langle\mathbf{E}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+\beta^{-1}\ln c_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')\}dt',$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t=-\sum_b\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\nabla\cdot D_{\alpha b}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')(2.19)$$

$$(\beta\nabla'\cdot\mu_b(\mathbf{r}_{l'};t')-z_be\beta\langle\mathbf{E}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+c_b^{-1}(\mathbf{r}_{l'};t')\nabla'\cdot c_b(\mathbf{r}_{l'};t'))dt'-$$

$$\sum_{\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\nabla\cdot D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$$

$$\beta\nabla'\cdot\{\mu_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')-\mathbf{d}_{\alpha'}\cdot\langle\mathbf{E}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+\beta^{-1}\ln c_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')\}dt',$$

$$\nabla\cdot\langle\mathbf{B}(\mathbf{r}_l)\rangle^t=0,\qquad(2.20)$$

$$\nabla\cdot\langle\mathbf{D}(\mathbf{r}_l)\rangle^t=\sum_a z_ae\langle\hat{n}_a(\mathbf{r}_l)\rangle_q^t+\sum_\alpha\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle_q^t+$$

$$\sum_{ab}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}z_aeW_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')(beta\nabla'\cdot\mu_b(\mathbf{r}_{l'};t')-(2.21)$$

$$z_be\beta\langle\mathbf{E}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+c_b^{-1}(\mathbf{r}_{l'};t')\nabla'\cdot c_b(\mathbf{r}_{l'};t'))dt'+$$

$$\sum_{a\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}z_aeW_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$$

$$\beta\nabla'\cdot\{\mu_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')-\mathbf{d}_{\alpha'}\cdot\langle\mathbf{E}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+\beta^{-1}\ln c_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')\}dt'+$$

$$\sum_{\alpha b}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla W_{\alpha b}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')(\beta\nabla'\cdot\mu_b(\mathbf{r}_{l'};t')-$$

$$z_be\beta\langle\mathbf{E}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+c_b^{-1}(\mathbf{r}_{l'};t')\nabla'\cdot c_b(\mathbf{r}_{l'};t'))dt'+$$

$$\sum_{\alpha\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla W_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$$

$$\beta\nabla'\cdot\{\mu_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')-\mathbf{d}_{\alpha'}\cdot\langle\mathbf{E}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}+\beta^{-1}\ln c_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')\}dt',$$

$$\nabla\times\langle\mathbf{E}(\mathbf{r}_l)\rangle^t=-\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{B}(\mathbf{r}_l)\rangle^t,\qquad(2.22)$$

$$\nabla\times\langle\mathbf{H}(\mathbf{r}_l)\rangle^t=\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{D}(\mathbf{r}_l)\rangle^t+\qquad(2.23)$$

$$\sum_{ab}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_aeD_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')(\beta\nabla'\cdot\mu_b(\mathbf{r}_{l'};t')$$

$$+c_b^{-1}(\mathbf{r}_{l'};t')\nabla'\cdot c_b(\mathbf{r}_{l'};t'))-\sigma_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\beta\langle\mathbf{E}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}\}dt'+$$

$$\sum_{a\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_aeD_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\beta\nabla'\cdot(\mu_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')+$$

$$\beta^{-1}\ln c_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t'))-\sigma_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\nabla'\cdot\langle\mathbf{E}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}\}dt'+$$

$$\sum_{\alpha b}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\{\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla D_{\alpha b}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')(\beta\nabla'\cdot\mu_b(\mathbf{r}_{l'};t')$$

$$+c_b^{-1}(\mathbf{r}_{l'};t')\nabla'\cdot c_b(\mathbf{r}_{l'};t'))-\sigma_{\alpha b}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\beta\langle\mathbf{E}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}\}dt'+$$

$$\sum_{\alpha\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}}d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\{\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$$

$$\beta\nabla'(\mu_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t')+\beta^{-1}\ln c_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'};t'))-\sigma_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\langle\mathbf{E}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}\},$$

де

$$D_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')=$$
$$\langle(1-\mathcal{P}(t))m_a^{-1}\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))m_b^{-1}\hat{\mathbf{p}}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'}\qquad(2.24)$$

- узагальнені коефіцієнти дифузії для іонів сортів a, b;

$$D_{a\alpha}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle(1-\mathcal{P}(t))m_a^{-1}\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))m_\alpha^{-1}\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'} \quad (2.25)$$

- узагальнені взаємні коефіцієнти дифузії для іонів сортів a і молекул сортів α;

$$D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle(1-\mathcal{P}(t))m_\alpha^{-1}\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))m_{\alpha'}^{-1}\hat{\mathbf{p}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'} \quad (2.26)$$

- узагальнені взаємні коефіцієнти дифузії для молекул сортів α, α';

$$\sigma_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = z_a e D_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')z_b e \quad (2.27)$$

- узагальнені коефіцієнти електропровідності для іонів сортів a, b.

$$\sigma_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = z_a e D_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\cdot\mathbf{d}_{\alpha'} \quad (2.28)$$

- узагальнені коефіцієнти іон-дипольної провідності для іонів сортів a та молекул сортів α'.

$$\sigma_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \mathbf{d}_\alpha\cdot D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\cdot\mathbf{d}_{\alpha'} \quad (2.29)$$

- узагальнені коефіцієнти диполь-дипольної провідності для дипольних модекул сортів α та α'. $W_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$, $W_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$, $W_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$- узагальнені ядра переносу, які мають наступну структуру:

$$W_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle\hat{n}_a(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))m_b^{-1}\hat{\mathbf{p}}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'}, \quad (2.30)$$

$$W_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle\hat{n}_a(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))m_{\alpha'}^{-1}\hat{\mathbf{p}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'}. \quad (2.31)$$

$$W_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))m_{\alpha'}^{-1}\hat{\mathbf{p}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'}. \quad (2.32)$$

Як бачимо, в узагальнених дифузійних рівняннях для іонів та молекул (2.18), (2.19) є вклад від нерівноважних електричних полів іонів та дипольних молекул у кожній фазі, які породжуються згідно рівнянь Максвелла (2.20)-(2.23) процесами взаємодифузії, електропровідності іонів $\sigma_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$ взаємодифузії іонів та молекул.

Тобто, формування електричних та магнітних полів у фазах є наслідком нелокальних, немарківських дифузійних процесів, зв'язаних із градієнтами нерівноважних електрохімічних потенціалів іонів та дипольнохімічних потенціалів молекул. В одержаній системі рівнянь переносу (2.18)-(2.23) для опису електро-магнітодифузійних процесів не враховується одна із характерних рис розчинів електролітів, яка зв'язана із орієнтаціними рухами самих молекул розчинника, що зумовлюють обертову дифузію та в'язкість розчину. Вони можуть суттєво впливати на процеси переносу як іонів, так і самих молекул у приповерхневих областях розчин- мембрана (може спостерігатися впорядкування дипольних молекул) та у пористому середовищі мембрани.

2.2. В'язка модель процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури

Для опису такого електро-магнітогідродинамічого стану процесів зворотного осмосу параметрами скороченого опису можуть бути вибрані середні значення густин числа іонів і молекул $\langle\hat{n}_k(\mathbf{r}_l)\rangle^t$,$(k=(a,\alpha))$, їх відповідні густини імпульсів $\langle\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})\rangle^t$, $\langle\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t$, оберальний момент кількості руху $\langle\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t$. Тут

$$\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a}\mathbf{p}_j\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\ , \quad \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{f=1}^{N_\alpha}\mathbf{p}_f\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_f)\ ; \quad (2.33)$$

– густини поступального імпульсу іонів та молекул, $\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r})$ – густина обертального моменту кількості руху молекул

$$\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{f=1}^{N_\alpha}J_f\mathbf{w}_f\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_f). \quad (2.34)$$

При заданих параметрах скороченого опису електро - магнітогідродинамічного стану іонно-молекулярної системи вихідний розчин - мембрана - фільтрат $\langle\hat{x}(\mathbf{r})\rangle^t = \{\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t, \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t, \langle\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})\rangle^t, \langle\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t, \langle\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t\}$, квазірівноважний статистичний оператор має наступну структуру

$$\rho_q(x^N;\Delta P';t) = \exp\{-\Phi(t) - \sum_{l=1}^{3}\int_{V_l}d\mathbf{r}_l\beta(H - V_1\Delta P' - \sum_a\mathbf{v}_a(\mathbf{r}_l;t)\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l) - \sum_\alpha\mathbf{v}_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}_l) \quad (2.35)$$

$$- \sum_a \nu_a(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_a(\mathbf{r}_l) - \sum_\alpha \nu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)$$
$$- \sum_\alpha \mathbf{w}_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}))\},$$

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

$$\Phi(t) = \ln \int d\Gamma_N \exp\{-\sum_{l=1}^{3}\int_{V_l} d\mathbf{r}_l \beta(H - V_1\Delta P' - \sum_a \mathbf{v}_a(\mathbf{r}_l;t)\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l) - \sum_\alpha \mathbf{v}_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}_l) - \sum_a \nu_a(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_a(\mathbf{r}_l) - \sum_\alpha \nu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l) - \sum_\alpha \mathbf{w}_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}))\} \quad (2.36)$$

$\mathbf{w}_\alpha(\mathbf{r}_l;t)$ – середня кутова швидкість молекул α. Термодинамічні параметри $\nu_a(\mathbf{r}_l;t)$, $\nu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)$, $\mathbf{v}_a(\mathbf{r};t)$, $\mathbf{v}_\alpha(\mathbf{r}_l;t)$, $\mathbf{w}_\alpha(\mathbf{r};t)$ визначаються з умов самоузгоджень:

$$\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t = \langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle_q^t, \langle\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})\rangle^t = \langle\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_a)\rangle_q^t,$$
$$\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t = \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r})\rangle_q^t, \langle\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t = \langle\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_\alpha)\rangle_q^t,$$
$$\langle\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t = \langle\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle_q^t,$$

Підставивши (2.35) у (2.10) для нерівноважного статистичного оператора, отримаємо:

$$\rho(x^N;\Delta P';t) = \rho_q(x^N;\Delta P';t) -$$
$$-\sum_a\sum_{l=1}^{3}\int d\mathbf{r}_l' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')I_p^a(\mathbf{r}_l';t')\beta\mathbf{v}_a(\mathbf{r}_l';t'))\rho_q(x^N;t')dt' - \quad (2.37)$$
$$\sum_\alpha\sum_{l=1}^{3}\int d\mathbf{r}_l' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')I_p^\alpha(\mathbf{r}_l';t')\beta\mathbf{v}_\alpha(\mathbf{r}_l';t'))\rho_q(x^N;t')dt' -$$
$$\sum_{l=1}^{3}\sum_\alpha\int d\mathbf{r}_l' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')I_s^\alpha(\mathbf{r}_l';t')\mathbf{w}_\alpha(\mathbf{r}_l';t')\beta\rho_q(x^N;t')dt',$$

де $I_p^a(\mathbf{r}_l';t')$, $I_p^\alpha(\mathbf{r}_l';t')$ – узагальнені потоки імпульсів частинок сорту a та α у фазі l, $I_s^\alpha(\mathbf{r}_l';t)$ – узагальнений потік моменту кількості руху

молекул сорту α у фазі l. Ці узагальнені потоки мають наступну структуру:

$$I_p^a(\mathbf{r}_l';t) = (1-\mathcal{P}(t))iL_N\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l),$$
$$I_p^\alpha(\mathbf{r}_l';t) = (1-\mathcal{P}(t))iL_N\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}_l), \quad (2.38)$$
$$I_s^\alpha(\mathbf{r}_l';t) = (1-\mathcal{P}(t))iL_N\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l).$$

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

$$\mathcal{P}(t)\hat{A}(\mathbf{r}) = \langle\hat{A}\rangle_q^t + \sum_k\sum_l\int d\mathbf{r}_l \frac{\delta\langle\hat{A}(\mathbf{r})\rangle^t}{\delta\langle\hat{\mathbf{p}}_k(\mathbf{r}_l)\rangle^t}\left(\hat{\mathbf{p}}_k(\mathbf{r}_l) - \langle\hat{\mathbf{p}}_k(\mathbf{r}_l)\rangle^t\right) + \sum_k\sum_l\int d\mathbf{r}_l \frac{\delta\langle\hat{A}(\mathbf{r})\rangle^t}{\delta\langle\hat{n}_k(\mathbf{r}_l)\rangle^t}\left(\hat{n}_k(\mathbf{r}_l) - \langle\hat{n}_k(\mathbf{r}_l)\rangle^t\right) + \sum_l\sum_\alpha\int d\mathbf{r}_l \frac{\delta\langle\hat{A}(\mathbf{r})\rangle^t}{\delta\langle\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t}\left(\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l) - \langle\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t\right) \quad (2.39)$$

і має наступні властивості $\mathcal{P}(t)\cdot\mathcal{P}(t) = \mathcal{P}(t)$, $\mathcal{P}(t)(1-\mathcal{P}(t)) = 0$. $\mathcal{P}(t)\cdot\hat{x}(\mathbf{r}) = \hat{x}(\mathbf{r})$, де $\hat{x}(\mathbf{r}) = \{\hat{\mathbf{p}}_k(\mathbf{r}), \hat{n}_k(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r})\}$, де $k = (a,\alpha)$. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (2.35) одержуються узагальнені рівняння переносу для середніх значень $\langle\hat{\mathbf{p}}_k(\mathbf{r})\rangle^t$, $\langle\hat{n}_k(\mathbf{r})\rangle^t$, $\langle\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r})\rangle^t$, які запишемо у матричній формі:

$$\frac{d}{dt}\langle\tilde{x}(\mathbf{r}_l)\rangle^t = \langle\dot{\tilde{x}}(\mathbf{r}_l)\rangle_q^t \quad (2.40)$$
$$+\sum_{l'=1}^{3}\int d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\varphi(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\langle\tilde{F}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}dt' = 0,$$

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

$$\tilde{x}(\mathbf{r}_l) = col(\tilde{n}(\mathbf{r}_l), \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l), \tilde{s}(\mathbf{r}_l)), \quad (2.41)$$
$$\tilde{x}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}) = (\tilde{n}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}), \tilde{\mathbf{p}}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}), \tilde{s}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'})),$$

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

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

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 $\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_l)(\tilde{\mathbf{p}}^{(+)}(\mathbf{r}_{l'}))$, $\tilde{s}(\mathbf{r}_l)$; $\tilde{F}(\mathbf{r}_{l'};t') = col(\beta\tilde{\nu}(\mathbf{r};t'),\beta\tilde{\nu}(\mathbf{r}_l;t'),\beta\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r}'_l;t'),\beta\tilde{\mathbf{w}}(\mathbf{r}'_l;t'))$ - відповідно вектор-стовпчик. $\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$ – матриця ядер переносу, які описують дисипативні процеси взаємної дифузії, в'язкості іонів, трансляційної та обертової в'язкості молекул електроліту в процесі зворотного осмосу системи "вихідний розчин - мембрана - фільтрат" і має наступну структуру:

$$\begin{aligned}&\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \\ &= \sum_{l''=1}^{3}\int d\mathbf{r}_{l''}\langle\tilde{I}(\mathbf{r}_l;t)T(t,t')\cdot\tilde{I}^{(+)}(\mathbf{r}_{l''};t')\rangle_q^{t'} = \\ &= \begin{bmatrix}\tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{0}\\ \tilde{0} & \tilde{\varphi}_{I_pI_p} & \tilde{\varphi}_{I_pI_s}\\ \tilde{0} & \tilde{\varphi}_{I_sI_p} & \tilde{\varphi}_{I_sI_s}\end{bmatrix}_{(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')},\end{aligned} \tag{2.42}$$

де $\tilde{I}(\mathbf{r}_l;t)$ – вектор-стовпчик, а $\tilde{I}(\mathbf{r}_{l'};t')$ – вектор-стрічка узагальнених потоків:

$$\begin{aligned}\tilde{I}(\mathbf{r}_l;t) &= col(\tilde{0},\tilde{I}_p(\mathbf{r}_l;t),\tilde{I}_s(\mathbf{r}_l;t)),\\ \tilde{I}^{(+)}(\mathbf{r}_l;t') &= (\tilde{0}^{(+)},\tilde{I}_p(\mathbf{r}_l;t'),\tilde{I}_s^{(+)}(\mathbf{r}_l;t')).\end{aligned} \tag{2.43}$$

Структура вектор-стовпчиків $\tilde{I}_p(\mathbf{r}_l;t)$, $\tilde{I}_s(\mathbf{r}_l;t)$ і вектор-стрічок $\tilde{I}_p^{(+)}(\mathbf{r}_l;t')$, $\tilde{I}_s^{(+)}(\mathbf{r}_l;t')$ залежить від кількості сортів іонів та молекул розчину. Зокрема, $\tilde{\varphi}_{I_pI_p}$ - матриця ядер переносу, які визначають коефіцієнти трансляційної в'язкості іонів та молекул, а $\tilde{\varphi}_{I_sI_s}$ - матриця ядер переносу, які визначають коефіцієнти обертової в'язкості молекул. Відповідно ядра переносу, які є елементами матриць $\tilde{\varphi}_{I_pI_s}$, $\tilde{\varphi}_{I_sI_p}$ описують дисипативні кореляції між обертовими рухами молекул та трансляційними рухами іонів та молекул. Система рівнянь переносу (2.40) доповнюється системою рівнянь Максвелла усереднених за допомогою нерівноважного статистичного оператора (2.35):

$$\nabla\cdot\langle\mathbf{B}(\mathbf{r}_l)\rangle^t = 0, \tag{2.44}$$

$$\begin{aligned}\nabla\cdot\langle\mathbf{D}(\mathbf{r}_l)\rangle^t &= \sum_a z_a e\langle\hat{n}_a(\mathbf{r}_l)\rangle_q^t + \sum_\alpha \mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle_q^t - \\ &\sum_{ab\alpha}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_a e\nabla\cdot D_{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') +\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla\nabla\cdot D_{\alpha b}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\}\cdot\beta\mathbf{v}_b(\mathbf{r}'_l;t')dt' - \\ &\sum_{a\alpha\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_a e\nabla\cdot D_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') + \\ &\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla\nabla\cdot D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\}\cdot\beta\mathbf{v}_{\alpha'}(\mathbf{r}'_l;t')dt' + \\ &\sum_{a\alpha\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_a e\nabla\cdot M_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') + \\ &\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla\nabla\cdot M_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\}\cdot\beta\mathbf{w}_{\alpha'}(\mathbf{r}'_l;t')dt'\end{aligned} \tag{2.45}$$

$$\nabla\times\langle\mathbf{E}(\mathbf{r}_l)\rangle^t = -\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{B}(\mathbf{r}_l)\rangle^t, \tag{2.46}$$

$$\begin{aligned}\nabla\times\langle\mathbf{H}(\mathbf{r}_l)\rangle^t &= \frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{D}(\mathbf{r}_l)\rangle^t - \\ &\sum_{ab\alpha}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_a eD_{pI_p}^{ab}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') + \\ &\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla D_{pI_p}^{\alpha b}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\}\beta\mathbf{v}_b(\mathbf{r}'_l;t')dt' - \\ &\sum_{a\alpha\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_a eD_{pI_p}^{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') + \\ &\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla D_{pI_p}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\}\beta\mathbf{v}_{\alpha'}(\mathbf{r}'_l;t')dt' + \\ &\sum_{a\alpha\alpha'}\sum_{l'=1}^{3}\int_{V_{l'}} d\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\{z_a eM_{pI_s}^{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') + \\ &\mathbf{d}_\alpha\cdot\nabla M_{pI_s}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\}\beta\mathbf{w}_{\alpha'}(\mathbf{r}'_l;t')dt',\end{aligned} \tag{2.47}$$

де

$$M_{a\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle(1-\mathcal{P}(t))m_a^{-1}\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'}$$

$$M_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle(1-\mathcal{P}(t))m_\alpha^{-1}\hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}_{l'})\rangle_q^{t'}$$

- часові кореляційні функції, які описують дисипативні кореляції між густинами трансляційних імпульсів іонів та молекул і обертовими імпульсами молекул розчину. Узагальнені ядра переносу $D^{ab}_{pI_p}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$, $D^{ab}_{pI_p}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$, $D^{a\alpha'}_{pI_p}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$, $D^{a\alpha'}_{pI_p}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$ є перехресними часовими кореляційними функціями, які у просторово однорідному випадку в границі, коли t прямує до ∞ дають нульовий вклад. Вони описують дисипативні кореляції між густинами імпульсів і узагальненими тензорами в'язких напружень(зокрема, для іонів $I^a_p(\mathbf{r}'_l;t)$=-$\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}'_l}\pi^a(\mathbf{r}'_l;t)$) для іонів та молекул розчину і мають подібну структуру, зокрема:

$$D^{ab}_{pI_p}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')=\langle(1-\mathcal{P}(t))m_a^{-1}\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))iL_N\hat{\mathbf{p}}_b(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}_q$$

Узагальнені ядра переносу $M^{a\alpha'}_{pI_s}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$, $M^{a\alpha'}_{pI_s}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$ є теж перехресними часовими кореляційними функціями, які у просторово однорідному випадку в границі, коли t прямує до ∞ дають нульовий вклад. Вони мають структуру подібну до D_{pI_p}:

$$M^{a\alpha'}_{pI_s}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')=\langle(1-\mathcal{P}(t))m_a^{-1}\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_l)T(t,t')(1-\mathcal{P}(t'))iL_N\hat{\mathbf{s}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\rangle^{t'}_q$$

і описують дисипативні кореляції між густинами імпульсів іонів та молекул і узагальненим обертовим моментом кількості руху молекул розчинника $I^\alpha_s(\mathbf{r}'_l;t)=-\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}'_l}:\pi^\alpha_s(\mathbf{r}'_l;t)$. Ми одержали систему узагальнених рівнянь переносу для іонів та молекул розчину електроліту в системі "вихідний розчин електроліту - мембрана - фільтрат", яка описує в'язкі процеси через ядра переносу (2.42), електромагнітодифузійні процеси через рівняння Максвелла (2.44) - (2.47). Як і у випадку дифузійної моделі, у в'язкій моделі рівняння переносу є незамкнутими, сильно неоднорідними та враховують ефекти пам'яті. В обидвох моделях ми врахували, насамперед, найбільш важливі ефекти пов'язані із електропровідністю іонів та електромагнітними полями в системі "вихідний розчин електроліту - мембрана - фільтрат". Порівнюючи ці моделі, можемо сказати, що в'язка модель більш детальніше описує електромагнітні процеси з точки зору дифузійно-в'язких дисипативних кореляцій іонних та молекулярних потоків крізь мембранні структури, які розглядаються як інерційні, діелектричні пористі системи. Важливо зазначити, що у нашому підході явно розкриті дисипативні (немарківські) вклади у рівняннях Максвелла, які пов'язані з часовими кореляційними функціями потоків іонів та молекул у трифазній системі.

У наступних роботах слабонерівноважні процеси в системі "вихідний розчин електроліту - мембрана -фільтрат" досліджуватимуться з використанням запропонованих дифузійної та в'язкої моделей.

Література

1. Куриляк І.Й., Токарчук М.В. Статистична теорія процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури. I. Дифузійна модель. // УФЖ., 1991, т. 36, No 8., с. 1179-1185.
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, No 9.- с. 819-827.
3. Желем Р.І., Куриляк І.Й., Омелян І.П., Токарчук М.В. Узагальнена гідродинаміка процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури. // УФЖ, 1999, т. 44, No 9, с. 1090-1198.
4. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды.- К.: Наукова думка, 1991,672 с.
5. Sen P.N. Unified model of conductivity and membrane potential of porous media.// Phys.Rev.B, 1989, v.39, No 13, p.9508-9517.
6. Johnson D.L.,Sen P.N. Dependence of the conductivity of a porous medium on electrolyte conductivity.//Phys.Rev.B, 1988, v.37, No 7, p.3502-3510.
7. Pride S. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media.//Phys.Rev.B, 1994, v.50, No 21, p.15678-15696.
8. Revil A., Glover P.W.J. Theory of ionic-surface conduction in porous media.// Phys.Rev.B, 1997, v.55, No 3, p.1757-1773.
9. Солодяк М.Т., Чапля Є.Я., Качур І.Р. Вихідні співвідношення математичної моделі електродифузії водних розчинів солей у пористих середовищах. Львів, 1993, Препринт ЦММ ІППММ- 6 - 93,46с.
10. Зубарев Д.Н. Современные методы статистической теории неравновесных процессов. // В кн. Итоги науки и техники. Современные проблемы математики. - М.: ВИНИТИ, 1980. - **15**. - С. 131-220.

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/)

Іван Йосипович Куриляк
Михайло Васильович Токарчук

Узагальнені рівняння процесів переносу іонів та молекул розчинів електролітів крізь мембранні структури.
I. Врахування електромагнітних процесів

Роботу отримано 12 червня 2003 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