

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ОПИСУ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОДИФУЗІЇ РАДІОНУКЛІДІВ У ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛАХ

Запропоновано модель кількісного опису дифузії радіоактивних домішок у паливовмісних матеріалах з урахуванням процесів електролітичної дисоціації і електродифузії (у випадку заряджених домішок) у взаємозв'язку з тепловими та електромагнітними процесами.

Вступ. Екологічні проблеми, пов'язані зі значними локальними забрудненнями земної поверхні в результаті техногенної діяльності людини, зокрема, зумовлені наслідками Чорнобильської аварії [4, 8, 9, 20–23, 25], вимагають вивчення міграції радіонуклідів, які можуть вимиватись лавоподібними паливовмісними матеріалами на забруднених територіях. У літературі відомо ряд робіт, присвячених вивченню процесів дифузії як нейтральних, так і заряджених частинок у різних середовищах (особливо пористих) [18, 19, 24, 26, 27–29]. Однак у цих роботах не розглядають дифузію заряджених частинок з урахуванням процесів дисоціації (хімічних реакцій). Тому виникає необхідність кількісного опису процесів міграції екологічно шкідливих заряджених частинок у пористих середовищах.

У цій роботі запропоновано математичну модель опису механотермоелектродифузії домішок, у тому числі водних розчинів солей, в пористих середовищах, яка враховує адвекційно-дисперсійне перенесення забруднень у ґрунті та дифузію радіоактивних домішок у паливовмісних матеріалах, а також процеси дисперсії, сорбції, електролітичної дисоціації у взаємозв'язку з тепловими та електромагнітними процесами.

1. Термодинамічні основи моделі. Параметри термодинамічного стану. Рівняння стану. Розглядаються розчини солей радіоактивних елементів, які, як правило, є сильними електролітами [6] і у слабкому розчині можуть повністю розпадатися на додатно (катиони) і від'ємно (аніони) заряджені частинки [6, 12, 14, 15]. Вважатимемо, що розглядуване середовище є багатоконпонентним і поровий розчин співпадає за своїм складом з вихідним електролітом, а частинки, що утворюють скелет, є одними з компонент середовища. При макроскопічному описі кожній компоненті ставиться у відповідність континуум M_i , $i = 1, \dots, 4$, а тілу в цілому – континуум центрів мас M_c . Основними процесами, що протікають в тілі, вважатимемо процеси теплопровідності, електропровідності, дифузії та електролітичної дисоціації. Механічні процеси характеризуються рухом точок континууму M_c . Тіло вкладене в тривимірний евклідов простір, віднесений до прямолінійної декартової системи координат.

При розгляді елемента тіла як нерівноважної термодинамічної системи приймається гіпотеза локальної термодинамічної рівноваги [2, 11, 15, 18, 19], яка зводиться до таких припущень. Для кожного довільно вибраного фізично малого елемента системи вважаються правильними співвідношення рівноважної термодинаміки і його стан окреслюється спряженими термодинамічними параметрами рівноважного стану:

$$T \leftrightarrow s, \quad P \leftrightarrow V, \quad \mu'_i \leftrightarrow C_i, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (1)$$

де T – абсолютна температура; s – питома ентропія; P – тиск; $V = V_*/m$ – питома об'єм із розрахунку на одиницю маси; μ'_i – хімічний потенціал i -ї компоненти, $C_i = m_i/m$ – масова концентрація; m_i і $m = \sum_{i=1}^4 m_i$ – маса i -ї компоненти та сумарна маса області об'єму V_* .

Зауважимо, що з означення концентрації випливає умова їх нормування

$$\sum_{i=1}^4 C_i = 1. \quad (2)$$

За вихідний (початковий) стан вибраної термодинамічної системи приймаємо рівноважний стан системи при відсутності зовнішніх дій, в якому введені вище параметри (1) мають такі значення:

$$T_0 \leftrightarrow s_0 = 0, \quad P_0 \leftrightarrow V_0 = 1/\rho_0, \quad \mu'_i \leftrightarrow C_i. \quad (3)$$

Квазістатичний перехід з деякого вихідного термодинамічного стану в інфінітесимально близький викликає зміну питомої внутрішньої енергії $u(s, V, \{C_i\})$ фізично малого елемента системи, яка визначається рівнянням Гіббса [5]

$$du = Tds - PdV + \sum_{i=1}^4 \mu'_i dC_i. \quad (4)$$

При описі змін стану системи, пов'язаних із протіканням процесів електродифузії, хімічної реакції (дисоціації) і дією електромагнітного поля, замість маси катіонів і аніонів, за макроскопічні параметри стану зручніше використати такі величини: просторово розподілений електричний заряд Ω і ступінь повноти реакції Ξ . Беручи до уваги закон Фарадея [6, 15], а також принцип де Донде [6, 10], зв'язок між вказаними вище параметрами виразимо такими співвідношеннями:

$$C_1 = k_1\Omega + v_1\Xi, \quad C_2 = k_2\Omega + v_2\Xi, \quad C_3 = C + v_3\Xi, \quad C_4 \equiv C_w. \quad (5)$$

Тут C і C_w – концентрації нейтральної солі і води; k_1 і k_2 – електрохімічні еквіваленти катіонів і аніонів відповідно; v_i – масовий стехіометричний коефіцієнт i -ї компоненти, $i = 1, 2, 3$. Зауважимо при цьому, що стехіометричні коефіцієнти задовольняють умову [10, 15]

$$v_1 + v_2 + v_3 = 0, \quad (6)$$

яка є наслідком закону збереження маси при хімічних реакціях.

Враховуючи співвідношення (6), запишемо умову нормування концентрацій (2) для параметрів (5):

$$C_w + C + (k_1 + k_2)\Omega = 1. \quad (7)$$

Підставивши співвідношення (5) в рівняння Гіббса (4), отримаємо

$$du = Tds - PdV + \mu'_3 dC + \mu'_4 dC_w + \phi' d\Omega + A' d\Xi. \quad (8)$$

Тут $\phi' = k_1\mu'_1 + k_2\mu'_2$ – електрохімічний потенціал катіонів і аніонів; $A' = v_1\mu'_1 + v_2\mu'_2 + v_3\mu'_3$ – спорідненість хімічної реакції.

У співвідношенні (8) параметри під знаком диференціала є залежними. Вони зв'язані умовою (7), з урахуванням якої рівняння Гіббса (8) набуде такого вигляду:

$$du = Tds - PdV + \mu dC + \phi d\Omega + Ad\Xi, \quad (9)$$

де ϕ – відносний електрохімічний потенціал:

$$\phi = \phi' - (k_1 + k_2)\mu'_4 = k_1(\mu'_1 - \mu'_4) + k_2(\mu'_2 - \mu'_4), \quad (10)$$

μ – відносний хімічний потенціал нейтральної солі:

$$\mu = \mu'_3 - \mu'_4. \quad (11)$$

При цьому

$$A \equiv A' = v_1(\mu'_1 - \mu'_3) + v_2(\mu'_2 - \mu'_3). \quad (12)$$

Слід зазначити, що з практичної точки зору функція $u(s, V, C, \Omega, \Xi)$ як термодинамічний потенціал не є зручною, оскільки одна з її незалежних змінних – ентропія s – безпосередньо, подібно до величин T , P і V , не може бути вимірною [1, 3]. Тому за незалежні змінні, замість s і V , доцільно вибирати T та V або T та P і розглядати відповідний для цих змінних термодинамічний потенціал.

Виберемо за незалежні змінні температуру T і питомий об'єм V , при яких ключові рівняння можна сформулювати відносно теплового і геометричного параметрів. Для цього введемо у розгляд питому енергію Гельмгольца

$$f = u - Ts. \quad (13)$$

Використавши (13), із співвідношення (9) отримаємо

$$df = -sdT - PdV + \mu dC + \varphi d\Omega + Ad\Xi. \quad (14)$$

Враховувавши, що df є повним диференціалом, із формули (14), як наслідок, отримаємо узагальнені рівняння стану [5]:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial f}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial f}{\partial C}, \quad \varphi = \frac{\partial f}{\partial \Omega}, \quad A = \frac{\partial f}{\partial \Xi}. \quad (15)$$

Прийнявши відповідні умови гладкості розглядуваних параметрів і використавши при цьому рівність змішаних похідних, за допомогою рівнянь (15) запишемо співвідношення Максвелла

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}, \quad \frac{\partial s}{\partial C} = -\frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad \frac{\partial s}{\partial \Omega} = -\frac{\partial \varphi}{\partial T}, \quad \frac{\partial s}{\partial \Xi} = -\frac{\partial A}{\partial T}, \quad \frac{\partial P}{\partial C} = -\frac{\partial \mu}{\partial V}, \\ \frac{\partial P}{\partial \Omega} = -\frac{\partial \varphi}{\partial V}, \quad \frac{\partial P}{\partial \Xi} = -\frac{\partial A}{\partial V}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \Omega} = \frac{\partial \varphi}{\partial C}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \Xi} = \frac{\partial A}{\partial C}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \Xi} = \frac{\partial A}{\partial \Omega}. \end{aligned} \quad (16)$$

Вигляд рівнянь стану (15) конкретизуватимемо на основі наявних у термомеханіці таких характеристик матеріалу для ізотропного тіла [1, 3]:

– питомої теплоємності за сталого об'єму

$$c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_V; \quad (17)$$

– ізотермічного модуля пружності

$$K_T = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} \right)_T; \quad (18)$$

– термічного коефіцієнта тиску

$$\gamma_T = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{P_0} \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial V}. \quad (19)$$

При цьому вважатимемо, що характеристики матеріалу (17)–(19) є функціями вибраних параметрів стану T, V, C, Ω, Ξ .

З рівності змішаних похідних для функцій s і P , які також вважаємо повними диференціалами, отримаємо додаткові співвідношення, що пов'язують введені рівностями (17)–(19) характеристики c_V, K_T, γ_T :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_V}{\partial V} = P_0 T \frac{\partial \gamma_T}{\partial T}, \quad \frac{\partial c_V}{\partial C} = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial c_V}{\partial \Omega} = -T \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial c_V}{\partial \Xi} = -T \frac{\partial^2 A}{\partial T^2}, \\ P_0 \frac{\partial \gamma_T}{\partial V} = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial K_T}{\partial T}, \quad P_0 \frac{\partial \gamma_T}{\partial C} = -\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial V}, \quad P_0 \frac{\partial \gamma_T}{\partial \Omega} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial V}, \\ P_0 \frac{\partial \gamma_T}{\partial \Xi} = -\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}, \quad \frac{1}{V_0} \frac{\partial K_T}{\partial C} = \frac{\partial^2 \mu}{\partial V^2}, \quad \frac{1}{V_0} \frac{\partial K_T}{\partial \Omega} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial V^2}, \quad \frac{1}{V_0} \frac{\partial K_T}{\partial \Xi} = \frac{\partial^2 A}{\partial V^2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Виходячи з відомих літературних даних [12–14], запишемо вирази для хімічних потенціалів компонент

$$\mu'_i = -T \left[c_{iV} \ln \frac{M_i T}{M T_q} + \frac{R}{M_i} \ln \frac{M_i V}{M C_i V_q} \right], \quad (21)$$

де c_{iV} – питома теплоємність при сталому об'ємі i -ї компоненти; $T_q \equiv \Lambda/M$, $V_q \equiv V_\mu/(g_0 M)$ – квантовотермодинамічні температура та об'єм; $\Lambda \equiv \frac{2\pi\hbar^2 N_A^2}{R} \left(\frac{N_A}{g_0 V_\mu} \right)^{2/3}$ – квантовотермодинамічна стала;

$$\frac{1}{M} \equiv \sum_{i=1}^4 \frac{C_i}{M_i}, \quad (22)$$

M – ефективна молярна маса суміші, M_i – молярна маса i -ї компоненти; N_A – число Авогадро; R – універсальна газова стала; V_μ – об'єм одного моля ідеального газу при нормальних умовах; \hbar – стала Планка; g_0 – статистична вага атома в нормальному стані, що залежить від його орбітального моменту L і спіну S .

Враховуючи співвідношення (5), вирази (21) для хімічних потенціалів кожної з компонент запишемо через вибрані незалежні параметри C , Ω , Ξ та C_w :

$$\begin{aligned} \mu'_j &= -T \left[c_{jV} \ln \frac{M_j T}{\Lambda} + \frac{R}{M_j} \ln \frac{g_0 M_j V}{V_\mu (k_j \Omega + v_j \Xi)} \right], \quad j = 1, 2, \\ \mu'_3 &= -T \left[c_{3V} \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_3} \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu (C + v_3 \Xi)} \right], \\ \mu'_4 &= -T \left[c_{4V} \ln \frac{M_4 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_4} \ln \frac{g_0 M_4 V}{V_\mu C_w} \right]. \end{aligned}$$

При цьому формула (22) для ефективної молярної маси суміші набуде вигляду

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_4} + \frac{1}{\tilde{M}_3} (C + k\Omega + v\Xi),$$

де

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tilde{M}_i} &\equiv \frac{1}{M_i} - \frac{1}{M_4}, \quad i = 1, 2, 3, \quad k \equiv \tilde{M}_3 \left(\frac{k_1}{\tilde{M}_1} + \frac{k_2}{\tilde{M}_2} \right), \\ v &\equiv \tilde{M}_3 \left[\left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_3} \right) v_1 + \left(\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_3} \right) v_2 \right]. \end{aligned}$$

Запишемо тепер вирази термодинамічних потенціалів μ , ϕ і A через незалежні змінні C , Ω , Ξ , C_w . Виходячи з формул (10)–(12), матимемо

$$\begin{aligned} \mu &= T \left[c_{4V} \ln \frac{M_4 T}{\Lambda} - c_{3V} \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_4} \ln \frac{g_0 M_4 V}{V_\mu C_w} - \frac{R}{M_3} \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu (C + v_3 \Xi)} \right], \\ \phi &= T \left\{ (k_1 + k_2) \left[c_{4V} \ln \frac{M_4 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_4} \ln \frac{g_0 M_4 V}{V_\mu C_w} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \alpha_1 \left[c_{1V} \ln \frac{M_1 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_1} \ln \frac{g_0 M_1 V}{V_\mu (k_1 \Omega + v_1 \Xi)} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \alpha_2 \left[c_{2V} \ln \frac{M_2 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_2} \ln \frac{g_0 M_2 V}{V_\mu (k_2 \Omega + v_2 \Xi)} \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A = T \left\{ (v_1 + v_2) \left[c_{3V} \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_3} \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu (C + v_3 \Xi)} \right] - \right. \\
- v_1 \left[c_{1V} \ln \frac{M_1 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_1} \ln \frac{g_0 M_1 V}{V_\mu (k_1 \Omega + v_1 \Xi)} \right] - \\
\left. - v_2 \left[c_{2V} \ln \frac{M_2 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_2} \ln \frac{g_0 M_2 V}{V_\mu (k_2 \Omega + v_2 \Xi)} \right] \right\}. \quad (23)
\end{aligned}$$

З урахуванням залежностей (23), співвідношення (16)–(19) подамо у вигляді

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V &= \frac{c_V}{T}, & \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= P_0 \gamma_T, & \frac{\partial s}{\partial V} &= P_0 \gamma_T, & \frac{\partial P}{\partial V} &= -\frac{K_T}{V_0}, \\
\frac{\partial s}{\partial C} &= c_{3V} \left(1 + \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} \right) - c_{4V} \left(1 + \ln \frac{M_4 T}{\Lambda} \right) + \\
&+ R \left[\frac{1}{M_3} \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu (C + v_3 \Xi)} - \frac{1}{M_4} \ln \frac{g_0 M_4 V}{V_\mu C_w} \right], & \frac{\partial P}{\partial C} &= \frac{RT}{\tilde{M}_3 V}, \\
\frac{\partial s}{\partial \Omega} &= k_1 \left[c_{1V} \left(1 + \ln \frac{M_1 T}{\Lambda} \right) + \frac{R}{M_1} \ln \frac{g_0 M_1 V}{V_\mu (k_1 \Omega + v_1 \Xi)} \right] + k_2 \left[c_{2V} \left(1 + \ln \frac{M_2 T}{\Lambda} \right) + \right. \\
&+ \left. \frac{R}{M_2} \ln \frac{g_0 M_2 V}{V_\mu (k_2 \Omega + v_2 \Xi)} \right] - (k_1 + k_2) \left[c_{4V} \left(1 + \ln \frac{M_4 T}{\Lambda} \right) + \right. \\
&+ \left. \frac{R}{M_4} \ln \frac{g_0 M_4 V}{V_\mu C_w} \right], & \frac{\partial P}{\partial \Omega} &= k \frac{RT}{\tilde{M}_3 V}, \\
\frac{\partial s}{\partial \Xi} &= v_1 \left[c_{1V} \left(1 + \ln \frac{M_1 T}{\Lambda} \right) + \frac{R}{M_1} \ln \frac{g_0 M_1 V}{V_\mu (k_1 \Omega + v_1 \Xi)} \right] + v_2 \left[c_{2V} \left(1 + \ln \frac{M_2 T}{\Lambda} \right) + \right. \\
&+ \left. \frac{R}{M_2} \ln \frac{g_0 M_2 V}{V_\mu (k_2 \Omega + v_2 \Xi)} \right] - (v_1 + v_2) \left[c_{3V} \left(1 + \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} \right) + \right. \\
&+ \left. \frac{R}{M_3} \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu (C + v_3 \Xi)} \right], & \frac{\partial P}{\partial \Xi} &= v \frac{RT}{\tilde{M}_3 V}. \quad (24)
\end{aligned}$$

Зауважимо, що решта співвідношень із (16) задовольняються тотожно.

Рівняння (20), які окреслюють характеристики матеріалу c_V , γ_T , K_T , запишемо так:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_V}{\partial V} &= P_0 T \frac{\partial \gamma_T}{\partial T}, & \frac{\partial c_V}{\partial C} &= c_{3V} - c_{4V}, \\
\frac{\partial c_V}{\partial \Omega} &= k_1 (c_{1V} - c_{4V}) + k_2 (c_{2V} - c_{4V}), \\
\frac{\partial c_V}{\partial \Xi} &= v_1 (c_{1V} - c_{3V}) + v_2 (c_{2V} - c_{3V}), \\
\frac{\partial \gamma_T}{\partial V} &= -\frac{1}{P_0 V_0} \frac{\partial K_T}{\partial T}, & \frac{\partial \gamma_T}{\partial C} &= \frac{R}{P_0 \tilde{M}_3 V}, & \frac{\partial \gamma_T}{\partial \Omega} &= \frac{kR}{P_0 \tilde{M}_3 V}, \\
\frac{\partial \gamma_T}{\partial \Xi} &= \frac{vR}{P_0 \tilde{M}_3 V}, & \frac{\partial K_T}{\partial C} &= \frac{V_0 RT}{\tilde{M}_3 V^2}, & \frac{\partial K_T}{\partial \Omega} &= \frac{V_0 k RT}{\tilde{M}_3 V^2}, & \frac{\partial K_T}{\partial \Xi} &= \frac{V_0 v RT}{\tilde{M}_3 V^2}.
\end{aligned}$$

Інтегруючи ці співвідношення відносно вибраних параметрів стану T , V , C , Ω і Ξ з урахуванням початкового термодинамічного стану (3), приїдемо до таких виразів для характеристик матеріалу c_V , γ_T , K_T :

$$\begin{aligned}
c_V(T, V, C, \Omega, \Xi) &= c_{0V}(T) + P_0 T \frac{\partial \gamma_{0T}(T)}{\partial T} (V - V_0) - \\
&- \frac{T}{V_0} \int_{V_0}^V dV \int_{V_0}^V dV \frac{\partial^2 K_{TV}(T, V)}{\partial T^2} + c_{1V} [k_1(\Omega - \Omega_0) + v_1(\Xi - \Xi_0)] + \\
&+ c_{2V} [k_2(\Omega - \Omega_0) + v_2(\Xi - \Xi_0)] + c_{3V} [C - C_0 + v_3(\Xi - \Xi_0)] - \\
&- c_{4V} [C - C_0 + (k_1 + k_2)(\Omega - \Omega_0)], \\
\gamma_T(T, V, C, \Omega, \Xi) &= \gamma_{0T}(T) - \frac{1}{P_0 V_0} \int_{V_0}^V \frac{\partial K_{TV}(T, V)}{\partial T} dV + \\
&+ \frac{R}{P_0 M_3 V} [C - C_0 + k(\Omega - \Omega_0) + v(\Xi - \Xi_0)], \\
K_T(T, V, C, \Omega, \Xi) &= K_{TV}(T, V) + \frac{V_0 R T}{M_3 V^2} [C - C_0 + k(\Omega - \Omega_0) + v(\Xi - \Xi_0)].
\end{aligned} \tag{25}$$

Прінтегруємо систему рівнянь (24) відносно вибраних параметрів стану T , V , C , Ω і Ξ . Враховуючи при цьому початкові умови (3), а також залежності (25), в кінцевому результаті отримаємо такі вирази для ентропії s і тиску P (як функцій параметрів T , V , C , Ω , Ξ):

$$\begin{aligned}
s(T, V, C, \Omega, \Xi) &= \int_{T_0}^T \frac{c_{0V}(T)}{T} dT + P_0 (V - V_0) \gamma_{0T}(T) - \\
&- \frac{1}{V_0} \int_{V_0}^V dV \int_{V_0}^V dV \frac{\partial K_{TV}(T, V)}{\partial T} + \left[c_{1V} \left(1 + \ln \frac{M_1 T}{\Lambda} \right) + \right. \\
&+ \left. \frac{R}{M_1} \left(1 + \ln \frac{g_0 M_1 V}{V_\mu} \right) \right] \cdot [k_1(\Omega - \Omega_0) + v_1(\Xi - \Xi_0)] + \\
&+ \left[c_{2V} \left(1 + \ln \frac{M_2 T}{\Lambda} \right) + \frac{R}{M_2} \left(1 + \ln \frac{g_0 M_2 V}{V_\mu} \right) \right] \cdot [k_2(\Omega - \Omega_0) + \\
&+ v_2(\Xi - \Xi_0)] + \left[c_{3V} \left(1 + \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} \right) + \frac{R}{M_3} \left(1 + \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu} \right) \right] \times \\
&\times [C - C_0 + v_3(\Xi - \Xi_0)] - \left[c_{4V} \left(1 + \ln \frac{M_4 T}{\Lambda} \right) + \right. \\
&+ \left. \frac{R}{M_4} \ln \frac{g_0 M_4 V}{V_\mu C_w} \right] [C - C_0 + (k_1 + k_2)(\Omega - \Omega_0)] - \\
&- R \left\{ \frac{1}{M_1} [(k_1 \Omega + v_1 \Xi) \ln (k_1 \Omega + v_1 \Xi) - (k_1 \Omega_0 + v_1 \Xi_0) \times \right. \\
&\times \ln (k_1 \Omega_0 + v_1 \Xi_0)] + \frac{1}{M_2} [(k_2 \Omega + v_2 \Xi) \ln (k_2 \Omega + v_2 \Xi) - \\
&- (k_2 \Omega_0 + v_2 \Xi_0) \ln (k_2 \Omega_0 + v_2 \Xi_0)] + \\
&+ \left. \frac{1}{M_3} [(C + v_3 \Xi) \ln (C + v_3 \Xi) - (C_0 + v_3 \Xi_0) \ln (C_0 + v_3 \Xi_0)] \right\},
\end{aligned}$$

$$P(T, V, C, \Omega, \Xi) = P_0 \left[1 + \int_{T_0}^T \gamma_{0T}(T) dT \right] - \frac{1}{V_0} \int_{V_0}^V dV K_{TV}(T, V) + \frac{RT}{\tilde{M}_3 V} [C - C_0 + k(\Omega - \Omega_0) + v(\Xi - \Xi_0)]. \quad (26)$$

Таким чином, отримано вирази (26) для ентропії s і тиску P , які залежать від параметрів стану T, V, C, Ω, Ξ , що, на відміну від ентропії s , можуть бути експериментально виміряні. Зауважимо, що при виведенні співвідношень (26) не накладалось ніяких обмежень на інтервали зміни температури (T_0, T), питомого об'єму (V_0, V), масової концентрації (C_0, C), питомого електричного заряду (Ω_0, Ω) та ступеня повноти реакції (Ξ_0, Ξ).

Вирази для питомої енергії Гельмгольца та внутрішньої енергії отримано, врахувавши у залежностях (13) і (15) співвідношення (23), (25), (26).

Аналогічно до вищенаведених, можемо записати відповідні залежності, якщо за незалежні змінні вибрати температуру T , тиск P , концентрацію нейтральної солі C , питомий (із розрахунку на одиницю маси) електричний заряд Ω та ступінь повноти реакції Ξ , а за термодинамічний потенціал – потенціал Гіббса $g = u - Ts + PV$ [2, 5, 15].

Отримані вирази термодинамічних потенціалів («рівняння стану») необхідні для побудови вихідних рівнянь математичної моделі механотермоелектродифузії водних розчинів солей.

2. Балансові та кінетичні рівняння. Для опису термомеханічної поведінки матеріального середовища скористаємося підходом Ейлера [17]. Нехай деформівне середовище займає об'єм V_* , обмежений гладкою поверхнею Σ , і в початковий момент часу $t = 0$ перебуває в природному (ненавантаженому) стані. Введемо в розгляд прямокутну декартову систему координат (x_1, x_2, x_3) . Довільній точці M з координатами x_α , $\alpha = 1, 2, 3$, ставимо у відповідність радіус-вектор \mathbf{r} . Рух середовища визначаємо шляхом задання поля швидкостей тіла в просторі у кожний момент часу, тобто $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$.

Приймаємо, що всі величини ψ , які описують рух середовища у вибраному об'ємі V_* (густина ρ , тиск P , температура T та інші) є функціями змінних Ейлера \mathbf{r} і t , тобто $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$, де $\psi = \{T, V, C, \Omega, \Xi\}$.

При протіканні в тілі нерівноважних процесів параметри локального термодинамічного стану повинні задовольняти балансові співвідношення, які відповідають законам збереження маси, електричного заряду, енергії в кожній точці середовища, рівнянням Максвелла для електромагнітного поля, кінетичним рівнянням, що встановлюють зв'язок між макроскопічними потоками і відповідними їм термодинамічними силами для нерівноважних процесів. Крім вказаних співвідношень, повинні виконуватись записані умови суцільності, а також граничні умови.

Загальна форма локальних балансових рівнянь будується на основі фізичного принципу – зміна в часі будь-якої польової величини, визначеної в точках простору, розподіленої у фіксованому об'ємі, викликається потоком цієї величини через його поверхню та наявністю її джерел чи стоків у внутрішній області.

Закон збереження маси речовини, яку означають інтегралом

$$m = \int_{V_*} \rho(\mathbf{r}, t) dV_*,$$

має вигляд [2, 7, 17]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (27)$$

Тут і надалі $\frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial\psi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\psi$ – повна похідна, $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ – локальна похідна, зумовлена зміною поля $\psi(\mathbf{r}, t)$ за часом, $\mathbf{v} \cdot \nabla\psi$ – конвективна складова, зумовлена неоднорідністю поля ψ , ∇ – оператор Гамільтона.

Закон збереження маси (27) можна сформулювати також для кожної з компонент. Так, швидкість зміни маси i -ї компоненти при наявності хімічної реакції (з урахуванням принципу де Донде) задається рівнянням [6, 15]

$$\frac{\partial\rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = \rho v_i I. \quad (28)$$

Тут $\rho_i \equiv m_i/V_*$ – густина i -ї компоненти, \mathbf{v}_i – її швидкість; $I \equiv d\xi/dt$ – віднесена до одиниці об'єму швидкість електролітичної дисоціації (хімічної реакції).

Знайдемо умови, при яких рівняння (27), (28) є несуперечливими. Використовуючи підсумовування за індексом i в рівняннях (28) та враховуючи умову нормування (6) стехіометричних коефіцієнтів, а також пов'язуючи

сумарну густину ρ з густиною компонент ρ_i рівністю $\rho = \sum_{i=1}^4 \rho_i$ та означаючи швидкість \mathbf{v} як швидкість центра мас континууму M_c , що вводиться

залежністю $\rho\mathbf{v} = \sum_{i=1}^4 \rho_i \mathbf{v}_i$, як наслідок отримаємо рівняння (27).

Концентрацію i -ї компоненти можна ввести і таким чином:

$$C_i = \frac{\rho_i}{\rho}. \quad (29)$$

Підставляючи співвідношення (29) в формулу (28) та використовуючи означення повної похідної і формулу (27), отримуємо таке рівняння балансу концентрації i -ї компоненти, $i = 1, \dots, 4$:

$$\rho \frac{dC_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \rho v_i I, \quad (30)$$

де

$$\mathbf{J}_i = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (31)$$

– дифузійний потік i -ї компоненти відносно центра мас.

З означення (31) як наслідок випливає умова нормування дифузійних потоків

$$\sum_{i=1}^4 \mathbf{J}_i = 0. \quad (32)$$

У п. 1., замість маси катіонів і аніонів, введено просторово розподілений електричний заряд Ω , потік якого характеризується густиною електричного струму провідності \mathbf{J}_Ω . Згідно з законом Фарадея потік струму провідності пов'язаний з потоками катіонів і аніонів співвідношенням [15]

$$\mathbf{J}_1 = k_1 \mathbf{J}_\Omega, \quad \mathbf{J}_2 = k_2 \mathbf{J}_\Omega. \quad (33)$$

Тоді умову (32) нормування потоків можна переписати так:

$$(k_1 + k_2) \mathbf{J}_\Omega + \mathbf{J} + \mathbf{J}_4 = 0, \quad (34)$$

де $\mathbf{J} \equiv \mathbf{J}_3$ – дифузійний потік нейтральної солі.

Підставляючи подання (5) у формули (30), отримуємо наступні рівняння балансу концентрації нейтральної солі C , електричного заряду Ω і ступеня повноти дисоціації ξ :

$$\rho \frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad \rho \frac{d\Omega}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\Omega, \quad \frac{d\xi}{dt} = I. \quad (35)$$

Для матеріальної системи в електромагнітному полі умова збереження імпульсу в розглядуваному випадку може бути записана у формі рівняння руху

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \rho\Omega\mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}. \quad (36)$$

Тут $\rho\Omega\mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}$ – сила Лоренца, віднесена до одиниці об'єму тіла; $\mathbf{j} = \mathbf{J}_\Omega + \rho\Omega\mathbf{v}$ – густина повного електричного струму, символом « \times » позначено векторний добуток відповідних величин.

Напруженості електричного \mathbf{E} та магнітного \mathbf{H} полів, а також їх індукції \mathbf{D} і \mathbf{B} повинні задовольняти рівняння Максвелла для повільно рухомих середовищ [2, 15, 16]:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j}, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho\Omega. \quad (37)$$

Матеріальні співвідношення (рівняння стану) між індукціями та напруженостями електричного і магнітного полів для розглядуваного випадку мають вигляд

$$\mathbf{D} = \varepsilon\varepsilon_0\mathbf{E} + \frac{\varepsilon\mu - 1}{c_0^2}\mathbf{v} \times \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mu\mu_0\mathbf{H} - \frac{\varepsilon\mu - 1}{c_0^2}\mathbf{v} \times \mathbf{E},$$

де ε_0 і μ_0 – відповідно електрична і магнітна сталі, ε і μ – відповідно електрична і магнітна проникності середовища, $c_0 = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$ – швидкість світла у вакуумі.

Подіявши на перше рівняння системи (37) оператором дивергенції і врахувавши останнє рівняння цієї системи, а також те, що $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) \equiv 0$, одержимо рівняння збереження електричного заряду у формі

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\Omega) + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0,$$

тотожній термодинамічній формі рівняння збереження електричного заряду (друге з рівнянь системи (35)).

Помноживши рівняння збереження імпульсу (36) скалярно на \mathbf{v} , отримаємо закон збереження кінетичної енергії

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) = -\mathbf{v} \cdot \nabla P + \rho\Omega\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{j} \times \mathbf{B}. \quad (38)$$

Перше з рівнянь (37) скалярно помножимо на \mathbf{E} , а друге – відповідно на \mathbf{H} . Віднявши від першого друге, а також використавши співвідношення $\nabla \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{a} - \mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{b}$, одержимо рівняння Пойнтінга (рівняння балансу електромагнітної енергії):

$$\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) - \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}. \quad (39)$$

Закон збереження повної питомої енергії системи запишемо у вигляді [2]

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\mathcal{E}. \quad (40)$$

Швидкість зміни густини повної енергії $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}$ складається зі швидкості зміни внутрішньої $\frac{\partial(\rho U)}{\partial t}$ і кінетичної $\frac{\partial(\rho v^2/2)}{\partial t}$ енергій, а також швидкості зміни густини енергії електромагнітного поля $\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$. Враховуючи співвідношення (39), для $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}$ отримаємо залежність

$$\frac{\partial \mathbb{E}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho U + \frac{\rho}{2} \mathbf{v}^2 \right) - \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) - \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}. \quad (41)$$

Аналогічно, повний потік енергії $\mathbb{J}_{\mathbb{E}}$ складається з конвективної складової $\rho \left(U + \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \right) \mathbf{v}$, потоку тепла \mathbf{J}_Q , потоку енергії електромагнітного поля $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$, потоку енергії $P\mathbf{v}$, зумовленого механічною роботою, що виконується системою, потоку енергії $\sum_{i=1}^4 \mu'_i \mathbf{J}_i$, викликаного дифузиею в полі хімічних потенціалів. Враховуючи співвідношення (33) і (34), а також означення (10) і (11), останній потік подамо наступним чином:

$$\sum_{i=1}^4 \mu'_i \mathbf{J}_i = \mu \mathbf{J} + \phi \mathbf{J}_{\Omega}.$$

Отже,

$$\mathbb{J}_{\mathbb{E}} = \rho \left(U + \frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) \mathbf{v} + \mathbf{J}_Q + \mathbf{E} \times \mathbf{H} + P\mathbf{v} + \mu \mathbf{J} + \phi \mathbf{J}_{\Omega}. \quad (42)$$

З урахуванням формул (41) і (42) закон збереження повної питомої енергії (40) зводиться до такого рівняння:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(U + \frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + P\mathbf{v} + \mu \mathbf{J} + \phi \mathbf{J}_{\Omega}) + \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}. \quad (43)$$

Тут також використано формулу

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi) + \nabla \cdot (\rho \psi \mathbf{v}) = \rho \frac{d\psi}{dt},$$

яка безпосередньо впливає з означення повної похідної за часом і рівняння (27).

Підставляючи у співвідношення (43) рівняння балансу кінетичної енергії (38), отримаємо таке рівняння балансу внутрішньої енергії:

$$\rho \frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + \mu \mathbf{J} + \phi \mathbf{J}_{\Omega}) - P\mathbf{V} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{J}_{\Omega} \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (44)$$

Враховуючи співвідношення (35), а також залежність $\rho \frac{dV}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{v}$, рівняння Гіббса (9) для рухомого елемента системи запишемо у вигляді

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left(\rho \frac{dU}{dt} + P\mathbf{V} \cdot \mathbf{v} + \mu \nabla \cdot \mathbf{J} + \phi \nabla \cdot \mathbf{J}_{\Omega} - \rho A I \right). \quad (45)$$

Підставляючи у (45) співвідношення (44), отримаємо таке рівняння балансу ентропії:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_S + \frac{1}{T} \sigma_S, \quad (46)$$

де

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \mathbf{J}_Q \quad (47)$$

– потік ентропії, а

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \mathbf{X}_Q + \mathbf{J} \cdot \mathbf{X}_C + \mathbf{J}_{\Omega} \cdot \mathbf{X}_{\Omega} + I \cdot X_A \quad (48)$$

– її виробництво. Тут введено такі позначення:

$$\mathbf{X}_Q = -\frac{1}{T} \nabla T \quad (49)$$

– термодинамічна сила, спряжена з потоком тепла;

$$\mathbf{X}_C = -\nabla \mu \quad (50)$$

– термодинамічна сила, спряжена з дифузійним потоком нейтральної солі;

$$\mathbf{X}_{\Omega} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} - \nabla \phi \quad (51)$$

– термодинамічна сила, спряжена з електричним струмом;

$$X_A = -\rho A \quad (52)$$

– скалярна термодинамічна сила (швидкість дисоціації), спряжена до скалярного потоку I .

З рівняння (46) випливає, що наявність термодинамічних потоків зумовлена неоднорідністю термодинамічного стану тіла. Характеристики неоднорідності термодинамічного стану – термодинамічні сили, є причиною виникнення потоків і визначають їх інтенсивність в тілі.

Таким чином, маємо три векторних та один скалярний термодинамічних потоки і стільки ж спряжених до них термодинамічних сил. Виходячи з основних принципів теорії Онзагера, приймемо лінійний зв'язок між ними. При цьому згідно з принципом Кюрі [2, 10] вважатимемо, що векторні і скалярні величини не є зв'язані між собою:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_Q &= \lambda_Q \mathbf{X}_Q + \lambda_{QC} \mathbf{X}_C + \lambda_{Q\Omega} \mathbf{X}_\Omega, & \mathbf{J} &= \lambda_{CQ} \mathbf{X}_Q + \lambda_C \mathbf{X}_C + \lambda_{C\Omega} \mathbf{X}_\Omega, \\ \mathbf{J}_\Omega &= \lambda_{\Omega Q} \mathbf{X}_Q + \lambda_{\Omega C} \mathbf{X}_C + \lambda \mathbf{X}_\Omega, & I &= LX_A. \end{aligned} \quad (53)$$

Тут λ – коефіцієнт електропровідності, а λ_Q і λ_C – величини, які виражаються через коефіцієнти теплопровідності і дифузії відповідно; коефіцієнти з подвійними індексами характеризують взаємодію потоків полів різної фізичної природи.

Надалі обмежимося випадком малої концентрації радіоактивних домішок. У такому наближенні будемо вважати, що потік електричного струму не взаємодіє з потоком нейтральної солі, а також, що ці потоки не взаємодіють з тепловим потоком. Математично це означає, що феноменологічні коефіцієнти з подвійною індексацією дорівнюють нулеві. Підставляючи у співвідношення (53) означення термодинамічних сил (49)–(52), отримаємо для цього наближення такі співвідношення між термодинамічними потоками і силами:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_Q &= -\lambda_Q T^{-1} \nabla T, & \mathbf{J} &= -\lambda_C \nabla \mu, \\ \mathbf{J}_\Omega &= \lambda (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} - \nabla \varphi), & I &= -\rho LA. \end{aligned} \quad (54)$$

Виразимо термодинамічні сили через вибрані незалежні змінні T , V , Ω , Ξ і C . Для цього рівняння стану (23) підставляємо у співвідношення (49)–(52). При цьому отримаємо

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_Q &= -\nabla \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \\ \mathbf{X}_C &= \left(c_{3V} - c_{4V} - \frac{\mu}{T} \right) \nabla T + \frac{RT}{\tilde{M}_3} \frac{\nabla V}{V} + \frac{RT}{M_3} \frac{\nabla C + v_3 \nabla \Xi}{C + v_3 \Xi}, \\ \mathbf{X}_\Omega &= \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} + \left[k_1 c_{1V} + k_2 c_{2V} - (k_1 + k_2) c_{4V} - \frac{\varphi}{T} \right] \nabla T + \frac{kRT}{\tilde{M}_3} \frac{\nabla V}{V} - \\ &\quad - RT \left(\frac{k_1}{M_1} \frac{k_1 \nabla \Omega + v_1 \nabla \Xi}{k_1 \Omega + v_1 \Xi} + \frac{k_2}{M_2} \frac{k_2 \nabla \Omega + v_2 \nabla \Xi}{k_2 \Omega + v_2 \Xi} \right), \\ X_A &= -\rho T \left\{ (v_1 + v_2) \left[c_{3V} \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_3} \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu (C + v_3 \Xi)} \right] - \right. \\ &\quad - v_1 \left[c_{1V} \ln \frac{M_1 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_1} \ln \frac{g_0 M_1 V}{V_\mu (k_1 \Omega + v_1 \Xi)} \right] - \\ &\quad \left. - v_2 \left[c_{2V} \ln \frac{M_2 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_2} \ln \frac{g_0 M_2 V}{V_\mu (k_2 \Omega + v_2 \Xi)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (55)$$

Тоді співвідношення (48) для ентропії запишемо у вигляді

$$\sigma_S = \lambda_Q \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 + \lambda_C \mathbf{X}_C^2 + \lambda \mathbf{X}_\Omega^2 + L X_A^2, \quad (56)$$

де вирази для \mathbf{X}_C , \mathbf{X}_Ω та X_A задаються формулами (55).

Перейдемо тепер до ключових рівнянь. Підставляючи співвідношення (54), (55) у систему рівнянь (35), отримуємо систему рівнянь, що описують концентрацію нейтральної солі, електричний заряд та ступінь повноти дисоціації. Щоб отримати рівняння, яке описує теплові процеси в цій моделі, вираз для ентропії (26) підставляємо в рівняння (46) і враховуємо формули (47)–(56). У такий спосіб отримуємо наступну систему рівнянь на ключові функції, яка описує у взаємозв'язку процеси теплопровідності, дифузії, електропровідності та електролітичної дисоціації:

$$\begin{aligned} \rho c_V(T) \frac{dT}{dt} &= \frac{\lambda_Q}{T} \Delta T + W, \\ \rho \frac{dC}{dt} &= \lambda_C \nabla \left[\frac{RT}{M_3} \frac{\nabla C + v_3 \nabla \Xi}{C + v_3 \Xi} + \frac{RT}{M_3} \frac{\nabla V}{V} + \left(c_{3V} - c_{4V} - \frac{\mu}{T} \right) \nabla T \right], \\ \rho \frac{d\Omega}{dt} &= -\lambda \nabla \left\{ \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} + \left[k_1 c_{1V} + k_2 c_{2V} - (k_1 + k_2) c_{4V} - \frac{\Phi}{T} \right] \nabla T + \right. \\ &\quad \left. + \frac{kRT}{M_3} \frac{\nabla V}{V} - RT \left(\frac{k_1}{M_1} \frac{k_1 \nabla \Omega + v_1 \nabla \Xi}{k_1 \Omega + v_1 \Xi} + \frac{k_2}{M_2} \frac{k_2 \nabla \Omega + v_2 \nabla \Xi}{k_2 \Omega + v_2 \Xi} \right) \right\}, \\ \frac{d\Xi}{dt} &= -\rho L T \left\{ (v_1 + v_2) \left[c_{3V} \ln \frac{M_3 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_3} \ln \frac{g_0 M_3 V}{V_\mu (C + v_3 \Xi)} \right] - \right. \\ &\quad \left. - v_1 \left[c_{1V} \ln \frac{M_1 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_1} \ln \frac{g_0 M_1 V}{V_\mu (k_1 \Omega + v_1 \Xi)} \right] - \right. \\ &\quad \left. - v_2 \left[c_{2V} \ln \frac{M_2 T}{\Lambda} + \frac{R}{M_2} \ln \frac{g_0 M_2 V}{V_\mu (k_2 \Omega + v_2 \Xi)} \right] \right\}. \quad (57) \end{aligned}$$

Тут Δ – оператор Лапласа,

$$W = \sigma_S - \lambda_Q \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 - \rho T \frac{ds_*}{dt}, \quad s_* = s - \int_{T_0}^T \frac{c_V(T)}{T} dT. \quad (58)$$

Система нелінійних рівнянь (57), (58) разом з рівняннями збереження повної маси (27), законом збереження імпульсу (36), а також рівняннями Максвелла (37), що окреслюють параметри електромагнітного поля, утворюють замкнену систему рівнянь механотермодифузії водних розчинів солей у пористих середовищах.

Таким чином, запропонована модель описує дифузію заряджених домішок (параметр C) з урахуванням електролітичної дисоціації (параметр Ξ) у взаємозв'язку з тепловим (параметр T) та електромагнітними (параметри Ω , \mathbf{E} , \mathbf{H}) процесами.

Висновки. Запропоновано необхідну для опису дифузії радіонуклідів у лавоподібних паливовмісних матеріалах математичну модель, яка дозволяє прогнозувати рівень і закономірності поширення шкідливих домішок в конкретних зонах забруднення.

Встановлено ряд характерних закономірностей міграції забруднень у лавоподібних паливовмісних матеріалах, основними з яких є:

– заряджені частинки виникають внаслідок електролітичної дисоціації нейтральної солі. Проте вони практично не впливають на процес дифузії заряджених частинок. Але ці частинки можуть виникати і внаслідок інших фізичних процесів, що відбуваються в природі, зокрема, при розпаді радіонуклідів;

– процес електродифузії можна описати з використанням двох характерних часів дифузії: відповідно для нейтральних і заряджених частинок. При цьому дифузія заряджених частинок відбувається набагато швидше, ніж нейтральних, що дає можливість спростити вихідну модель;

– у подальшому для отримання даних для практичних рекомендацій стосовно розробки засобів контролю за поширенням забруднень необхідно провести комплекс як теоретичних, так і експериментальних досліджень закономірностей дифузійних, теплових і електромагнітних процесів в конкретних геометричних областях середовища за наявності заряджених і незаряджених домішок різного хімічного складу, а також досліджень щодо встановлення характеристик матеріалу.

Робота виконана за часткової фінансової підтримки НАН України (науково-технічний проект НТП/333, № держреєстрації 0108U004467).

1. Базаров И. П. Термодинамика. – Москва: Высш. шк., 1983. – 344 с.
2. Бурак Я. Й., Галапац Б. П., Гнідець Б. М. Фізико-механічні процеси в електропровідних полях. – Київ: Наук. думка, 1978. – 232 с.
3. Гачкевич О., Солодяк М. Математична модель термомеханіки ідеальної рідини // Фіз.-мат. моделювання та інформ. технології. – 2006. – Вип. 4. – С. 25–38.
4. Гачкевич О., Солодяк М., Івасько Р., Міщенко В. До питання математичного моделювання процесу електродифузії радіонуклідів у лавоподібних паливовмісних матеріалах // Обчисл. математика і мат. проблеми механіки / Під заг. ред. В. Л. Макарова, І. О. Луковського, Р. М. Кушніра. – Львів: ІППММ НАН України, 2009. – С. 267–269.
5. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. – Москва: Наука, 1982. – 584 с.
6. Глинка Н. Л. Общая химия. – Ленинград: Химия, 1984. – 704 с.
7. Гроот де С. П., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – Москва: Мир, 1964. – 456 с.
8. Долін В. В., Бондаренко Г. М., Соботович Є. В. Дифузійний механізм міграції ^{137}Cs і ^{90}Sr паливних випадань ЧАЕС // Доп. АН України. Сер. Б. – 1990. – № 12. – С. 6–9.
9. Криницький А. П., Симановська І. Я., Стихарь О. Л. Некоторые аспекты макрокомпонентного и радионуклидного составов воды объекта «Укрытие» // Проблемы Чернобыля. – 2000. – Вип. 6. – С. 21–24.
10. Мюнстер А. Химическая термодинамика. – Москва: Мир, 1974. – 304 с.
11. Подстригач Я. С., Бурак Я. И., Кондрат В. Ф. Магнитотермоупругость электропроводных тел. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
12. Солодяк М. Т. Математична модель термодифузії в слабких розчинах електrolітів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – 35, № 1. – С. 55–60.
13. Солодяк М. Т. Термодинамічні потенціали для багатоконпонентних твердих розчинів. I // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2000. – 43, № 1. – С. 173–179.
14. Солодяк М. Т. Термодинамічні функції суміші ідеальних газів у рівноважному стані // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 1997. – 40, № 3. – С. 134–140.
15. Солодяк М. Т., Чапля Є. Я., Качур І. Р. Вихідні співвідношення математичної моделі електродифузії водних розчинів солей у пористих середовищах. – Львів, 1993. – 46 с. – (Препр. / АН України. ЦММ ІППММ, № 6–93.)
16. Тамм И. Е. Основы теории электричества. – Москва: Наука, 1976. – 616 с.
17. Улітко А. Т., Мольченко Л. В., Ковальчук В. Ф. Магнітопружність при динамічному навантаженні. – Київ: Либідь, 1974. – 156 с.
18. Чапля Є. Я. Модель теплового переносу в аерованому шарі ґрунту з урахуванням гравітаційно рухомої води. – Львів, 1993. – 30 с. – (Препр. / АН України, ЦММ ІППММ; № 1–93.)
19. Чапля Є. Я., Чернуха О. Ю., Гончарук В. Є., Торський А. Р. Процеси переносу розпадної речовини в гетерогенних середовищах. – Львів: Євровіт, 2010. – 261 с.
20. Челюканов В. В., Савельев В. А. Некоторые аспекты радиационной обстановки на территориях Российской Федерации, Украины и Республики Беларусь в 1991 г. // Метеорология и гидрология. – 1992. – № 3. – С. 114–116.
21. Щербин В. Н., Криницький А. П., Стихарь О. Л. Определение ^{235}U в водотоках объекта «Укрытие». – Чернобыль, 1999. – 8 с. – (Препр. / НАН України, МНТЦ «Укриття»; № 1–99).

22. Юхновський І. Р., Кобрин О. Є., Токаревський В. В. та ін. Проблеми взаємодії води з паливовмісними масами в об'єкті «Укриття» ЧАЕС // Журн. фіз. досліджень. – 1997. – **1**, № 2. – С. 169–180.
23. Baryakhtar V., Gonchar V., Zhidkov A. Radiation damages and self-sputtering of high-radioactive dielectrics: spontaneous emission of submicronic dust particles // *Conden. Matter. Phys.* – 2002. – **5**, No. 3 (31). – P. 449–471.
24. Bear J. Dynamics of fluids in porous media. – New York: Elsevier, 1972. – 764 p.
25. Bogatov S. A., Borovoi A. A., Lagunencko A. S., Pazukhin E. M., Strizhov V. F., Khvoshchinskii V A. Formation and spread of Chernobyl lavas // *Radiochemistry.* – 2008. – **50**, No. 6. – P. 650–654.
Те саме: Богатов С. А., Боровой А. А., Лагуненко А. С., Пазухин Э. М., Стрижов В. Ф., Хвоцинский В. А. Образование и растекание чернобыльских лав // *Радиохимия.* – 2008. – **50**, № 6. – С. 565–568.
26. Galloway W. E., Hobday D. K. Terrigenous clastic depositional systems: Applications to petroleum, coal, and uranium exploration. – New York: Springer-Verlag, 1983. – xv + 423 p.
27. *Groundwater models: Scientific and regulatory applications.* – Washington: Nat. Acad. Press, 1990. – 295 p.
28. Hachkevych O., Solodyak M., Bozhenko B., Szymura S. Mathematical model for thermomechanical behavior of an ideal liquid // *Optimization of production processes* / Ed. M. Gajek. – Opole: OWPO, 2008. – P. 41–49.
29. Freese R. A., Cherry J. A. *Groundwater.* – Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1979. – 604 p.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ЛАВООБРАЗНЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ

Предложена модель количественного описания диффузии радиоактивных примесей в лавообразных топливосодержащих материалах при учете процессов электролитической диссоциации и электродиффузии (в случае заряженных примесей) во взаимосвязи с тепловыми и электромагнитными процессами.

MATHEMATICAL DESCRIPTIVE MODEL FOR RADIO NUCLIDE ELECTRODIFFUSION IN AVALANCHE-TYPE FUEL CONTAINING MATERIALS

A model to describe quantitatively diffusion of radioactive impurities in fuel containing materials with regard for the processes of electrolytic dissociation and electrodiffusion (in the case of charged impurities) in connection with thermal and electromagnetic processes is proposed.

¹ Нац. ун-т «Львів. політехніка», Львів,

² Ін-т прикл. проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України, Львів

³ Політехніка Опольська, Опольце, Польща

Одержано
21.12.10