

ДИФФУЗИЯ

§ 58. Уравнения гидродинамики для жидкой смеси

Во всем предыдущем изложении предполагалось, что жидкость полностью однородна по своему составу. Если же мы имеем дело со смесью жидкостей или газов, состав которой меняется вдоль ее объема, то уравнения гидродинамики существенно изменяются.

Мы ограничимся рассмотрением смесей с двумя только компонентами. Состав смеси мы будем описывать концентрацией c , определяемой как отношение массы одного из входящих в состав смеси веществ к полной массе жидкости в данном элементе объема.

С течением времени распределение концентрации в жидкости, вообще говоря, меняется. Изменение концентрации происходит двумя путями. Во-первых, при макроскопическом движении жидкости каждый данный ее участок передвигается как целое с неизменным составом. Этим путем осуществляется чисто механическое перемешивание жидкости; хотя состав каждого передвигающегося участка жидкости не меняется, но в каждой данной неподвижной точке пространства концентрация находящейся в этом месте жидкости будет со временем меняться. Если отвлечься от могущих одновременно иметь место процессов теплопроводности и внутреннего трения, то такое изменение концентрации является термодинамически обратимым процессом и не ведет к диссипации энергии.

Во-вторых, изменение состава может происходить путем молекулярного переноса веществ смеси из одного участка жидкости в другой. Выравнивание концентрации путем такого непосредственного изменения состава каждого из участков жидкости называют *диффузией*. Диффузия является процессом необратимым и представляет собой наряду с теплопроводностью и вязкостью один из источников диссипации энергии в жидкой смеси.

Будем обозначать посредством ρ полную плотность жидкости. Уравнение непрерывности для полной массы жидкости сохраняет прежний вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \quad (58,1)$$

Оно означает, что полная масса жидкости в некотором объеме может измениться только путем втекания или вытекания жид-

кости из этого объема. Следует подчеркнуть, что, строго говоря, для жидкой смеси самое понятие скорости должно быть определено заново. Написав уравнение непрерывности в виде (58,1), мы тем самым определили скорость в соответствии с прежним определением как полный импульс единицы массы жидкости.

Не меняется также и уравнение Навье-Стокса (15,5). Выведем теперь остальные гидродинамические уравнения для смесей.

При отсутствии диффузии состав каждого данного элемента жидкости оставался бы неизменным при его передвижении. Это значит, что полная производная $\frac{dc}{dt}$ была бы равна нулю, т. е. имело бы место уравнение

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla c = 0.$$

Это уравнение можно написать, используя (58,1), как

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{v}\rho c) = 0,$$

т. е. в виде уравнения непрерывности для одного из веществ в смеси (ρc есть масса одного из веществ смеси в единице объема). Написанное в интегральном виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho c dV = - \oint \rho c \mathbf{v} d\mathbf{f}$$

оно означает, что изменение количества данного вещества в некотором объеме равно количеству этого вещества, переносимому движущейся жидкостью через поверхность объема.

При наличии диффузии наряду с потоком $\mathbf{v}\rho c$ данного вещества вместе со всей жидкостью имеется еще и другой поток, который приводит к переносу веществ в смеси даже при отсутствии движения жидкости в целом. Пусть \mathbf{i} есть плотность этого диффузионного потока, т. е. количество рассматриваемого вещества, переносимого путем диффузии в единицу времени через единицу поверхности¹⁾. Тогда для изменения количества этого вещества в некотором объеме имеем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho c dV = - \oint \rho c \mathbf{v} d\mathbf{f} - \oint \mathbf{i} d\mathbf{f},$$

или в дифференциальном виде

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} = - \operatorname{div}(\rho c \mathbf{v}) - \operatorname{div} \mathbf{i}. \quad (58,2)$$

¹⁾ Сумма плотностей потоков обоих веществ должна быть равна $\rho \mathbf{v}$. Поэтому если плотность потока одного из них есть $\rho \mathbf{v} c + \mathbf{i}$, то другого: $\rho \mathbf{v}(1 - c) - \mathbf{i}$.

С помощью (58,1) это уравнение непрерывности для одного из веществ в смеси можно написать в виде

$$\rho \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla c \right) = -\operatorname{div} \mathbf{i}. \quad (58,3)$$

Для вывода еще одного уравнения повторим произведенный в § 49 вывод, учитывая, что термодинамические величины жидкости являются теперь функциями также и от концентрации. При вычислении (в § 49) производной

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \rho e \right)$$

с помощью уравнений движения нам приходилось, в частности, преобразовывать члены $\rho \frac{\partial e}{\partial t}$ и $-\mathbf{v}\nabla p$. Это преобразование теперь изменяется в связи с тем, что термодинамические соотношения для энергии и тепловой функции содержат дополнительный член с дифференциалом концентрации:

$$de = T ds + \frac{p}{\rho^2} d\rho + \mu dc,$$

$$dw = T ds + \frac{1}{\rho} dp + \mu dc,$$

где μ — соответствующим образом определенный химический потенциал смеси¹⁾. Соответственно этому в производную $\rho \frac{\partial e}{\partial t}$ войдет теперь дополнительный член $\rho \mu \frac{\partial c}{\partial t}$. Написав второе из термодинамических соотношений в виде

$$dp = \rho dw - \rho T ds - \rho \mu dc,$$

мы видим, что в член $-\mathbf{v}\nabla p$ войдет дополнительный член $\rho \mu \nabla c$. Таким образом, к выражению (49,3) надо прибавить

$$\rho \mu \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla c \right).$$

¹⁾ Из термодинамики известно (см. V, § 85), что для смеси двух веществ:

$$de = T ds - p dV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2,$$

где n_1, n_2 — числа частиц обоих веществ в 1 г смеси, а μ_1, μ_2 — химические потенциалы этих веществ. Числа n_1 и n_2 удовлетворяют соотношению $n_1 m_1 + n_2 m_2 = 1$, где m_1, m_2 — массы частиц обоого рода. Если ввести в качестве переменной концентрацию $c = n_1 m_1$, то мы получим:

$$de = T ds - p dV + \left(\frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_2}{m_2} \right) dc.$$

Сравнивая с приведенным в тексте соотношением, мы видим, что химический потенциал μ , которым мы пользуемся, связан с обычными потенциалами μ_1 и μ_2 посредством

$$\mu = \mu_1/m_1 - \mu_2/m_2.$$

Поэтому к выражению (49,3) надо добавить

$$\rho\mu(\partial c/\partial t + \mathbf{v}\nabla c) = -\mu \operatorname{div} \mathbf{i}.$$

В результате получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \rho e \right) = \\ = -\operatorname{div} \left[\rho \mathbf{v} \left(\frac{v^2}{2} + w \right) - (\mathbf{v}\sigma') + \mathbf{q} \right] + \rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla s \right) - \\ - \sigma'_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \operatorname{div} \mathbf{q} - \mu \operatorname{div} \mathbf{i}. \quad (58,4) \end{aligned}$$

Вместо $-\kappa \nabla T$ мы пишем теперь некоторый поток тепла \mathbf{q} , который может зависеть не только от градиента температуры, но и от градиента концентрации (см. следующий параграф). Сумму двух последних членов с правой стороны равенства напомним в виде

$$\operatorname{div} \mathbf{q} - \mu \operatorname{div} \mathbf{i} = \operatorname{div} (\mathbf{q} - \mu \mathbf{i}) + \mathbf{i} \nabla \mu.$$

Выражение

$$\rho \mathbf{v} \left(\frac{v^2}{2} + w \right) - (\mathbf{v}\sigma') + \mathbf{q},$$

стоящее под знаком div в (58,4), есть, по определению \mathbf{q} , полный поток энергии в жидкости. Первый член есть обратимый поток энергии, связанный просто с перемещением жидкости как целого, а сумма $-(\mathbf{v}\sigma') + \mathbf{q}$ есть необратимый поток. При отсутствии макроскопического движения вязкий поток $(\mathbf{v}\sigma')$ исчезает и тепловой поток есть просто \mathbf{q} .

Уравнение закона сохранения энергии гласит:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \rho e \right) = -\operatorname{div} \left[\rho \mathbf{v} \left(\frac{v^2}{2} + w \right) - (\mathbf{v}\sigma') + \mathbf{q} \right]. \quad (58,5)$$

Вычитая его почленно из (58,4), получим искомое уравнение

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla s \right) = \sigma'_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \operatorname{div} (\mathbf{q} - \mu \mathbf{i}) - \mathbf{i} \nabla \mu, \quad (58,6)$$

обобщающее выведенное ранее уравнение (49,4).

Мы получили, таким образом, полную систему гидродинамических уравнений для жидких смесей. Число уравнений в этой системе на единицу больше, чем в случае чистой жидкости, соответственно тому, что имеется еще одна неизвестная функция — концентрация. Этими уравнениями являются: уравнения непрерывности (58,1), уравнения Навье — Стокса, уравнение непрерывности для одной из компонент смеси (58,2) и уравнение (58,6), определяющее изменение энтропии. Надо, впрочем, отметить, что уравнения (58,2) и (58,6) определяют пока по существу только вид соответствующих гидродинамических уравнений, поскольку в них входят неопределенные величины: потоки \mathbf{i} и \mathbf{q} . Эти урав-

нения делаются определенными лишь при подстановке i и q , выраженных через градиенты температуры и концентрации; соответствующие выражения будут получены в § 59.

Для изменения полной энтропии жидкости вычисление, полностью аналогичное произведенному в § 49 (с использованием (58,6) вместо (49,4)), приводит к результату.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho s dV = - \int \frac{(q - i\mu) \nabla T}{T^2} dV - \int \frac{i \nabla \mu}{T} dV + \dots \quad (58,7)$$

(члены, обусловленные вязкостью, для краткости не выписываем).

§ 59. Коэффициенты диффузии и термодиффузии

Диффузионный поток вещества i и тепловой поток q возникают в результате наличия в жидкости градиентов концентрации и температуры. Не следует при этом думать, что i зависит только от градиента концентрации, а q — только от градиента температуры. Напротив, каждый из этих потоков зависит, вообще говоря, от обоих указанных градиентов.

Если градиенты температуры и концентрации невелики, то можно считать, что i и q являются линейными функциями от $\nabla \mu$ и ∇T (от градиента давления — при заданных $\nabla \mu$ и ∇T — потоки q и i не зависят по той же причине, которая была уже указана для q в § 49). Соответственно этому напомним i и q в виде линейных функций от градиентов μ и T :

$$\begin{aligned} i &= -\alpha \nabla \mu - \beta \nabla T, \\ q &= -\delta \nabla \mu - \gamma \nabla T + \mu i. \end{aligned}$$

Между коэффициентами β и δ существует простое соотношение, являющееся следствием принципа симметрии кинетических коэффициентов. Содержание этого общего принципа заключается в следующем (см. V § 120). Рассмотрим какую-нибудь замкнутую систему и пусть $x_1, x_2 \dots$ — некоторые величины, характеризующие состояние системы. Их равновесные значения определяются тем, что в статистическом равновесии энтропия S всей системы должна иметь максимум, т. е. должно быть $X_a = 0$, где X_a обозначают производные:

$$X_a = - \frac{\partial S}{\partial x_a}. \quad (59,1)$$

Предположим, что система находится в состоянии, близком к равновесному. Это значит, что все x_a лишь мало отличаются от своих равновесных значений, а величины X_a малы. В системе будут происходить процессы, стремящиеся привести ее в состояние равновесия. Величины x_a являются при этом функциями времени, а скорость их изменения определяется производными по