

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  $\nabla T$  (от градиента давления — при заданных  $\nabla \mu$  и  $\nabla T$  — 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  $\mu$  и  $T$ :

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

Между коэффициентами  $\beta$  и  $\delta$  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

времени  $\dot{x}_a$ ; представим последние в виде функций от  $X_a$  и разложим эти функции в ряд. С точностью до членов первого порядка имеем:

$$\dot{x}_a = - \sum_b \gamma_{ab} X_b. \quad (59,2)$$

Принцип симметрии кинетических коэффициентов Онсагера утверждает, что величины  $\gamma_{ab}$  (называемые *кинетическими коэффициентами*) симметричны по индексам  $a, b$ :

$$\gamma_{ab} = \gamma_{ba}. \quad (59,3)$$

Скорость изменения энтропии  $S$  равна

$$\dot{S} = - \sum_a X_a \dot{x}_a.$$

Пусть теперь сами величины  $x_a$  различны в разных точках тела, т. е. каждый элемент объема тела должен характеризоваться своими значениями величин  $x_a$ . Другими словами, будем рассматривать  $x_a$  как функции от координат. Тогда в выражении для  $\dot{S}$ , кроме суммирования по  $a$ , надо произвести также и интегрирование по всему объему системы, т. е.

$$\dot{S} = - \int \sum_a X_a \dot{x}_a dV. \quad (59,4)$$

Что касается зависимости между  $X_a$  и  $\dot{x}_a$ , то обычно можно утверждать, что значения  $\dot{x}_a$  в каждой данной точке системы зависят только от значений величин  $X_a$  в этой же точке. Если это условие выполняется, то можно писать связь между  $\dot{x}_a$  и  $X_a$  для каждой точки в системе, и мы возвращаемся к прежним соотношениям.

В данном случае выберем в качестве величин  $\dot{x}_a$  компоненты векторов  $\mathbf{i}$  и  $\mathbf{q} - \mu \mathbf{i}$ . Тогда из сравнения (58,7) с (59,4) видно, что роль величин  $X_a$  будут играть соответственно компоненты векторов  $T^{-1} \nabla \mu$  и  $T^{-2} \nabla T$ . Кинетическими же коэффициентами  $\gamma_{ab}$  будут являться коэффициенты при этих векторах в равенствах

$$\mathbf{i} = -\alpha T \left( \frac{\nabla \mu}{T} \right) - \beta T^2 \left( \frac{\nabla T}{T^2} \right), \quad \mathbf{q} - \mu \mathbf{i} = -\delta T \left( \frac{\nabla \mu}{T} \right) - \gamma T^2 \left( \frac{\nabla T}{T^2} \right).$$

В силу симметрии кинетических коэффициентов должно быть  $\beta T^2 = \delta T$ , т. е.

$$\delta = \beta T.$$

Это и есть искомое соотношение. Мы можем поэтому написать потоки  $\mathbf{i}$  и  $\mathbf{q}$  в виде

$$\mathbf{i} = -\alpha \nabla \mu - \beta \nabla T, \quad \mathbf{q} = -\beta T \nabla \mu - \gamma \nabla T + \mu \mathbf{i} \quad (59,5)$$

всего с тремя независимыми коэффициентами:  $\alpha, \beta, \gamma$ . В выражении для теплового потока удобно исключить градиент  $\nabla \mu$ ,

выразив его через  $i$  и  $\nabla T$ . Сделав это, получим:

$$i = -\alpha \nabla \mu - \beta \nabla T, \quad (59,6)$$

$$q = \left( \mu + \frac{\beta T}{\alpha} \right) i - \kappa \nabla T,$$

где введено обозначение

$$\kappa = \gamma - \frac{\beta^2 T}{\alpha}. \quad (59,7)$$

Если поток вещества  $i$  отсутствует, то говорят о чистой теплопроводности. Для того чтобы было  $i = 0$ ,  $T$  и  $\mu$  должны удовлетворять уравнению  $\alpha \nabla \mu + \beta \nabla T = 0$ , или

$$\alpha d\mu + \beta dT = 0.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к соотношению вида  $f(c, T) = 0$ , не содержащему в явном виде координат (химический потенциал является функцией не только от  $c$ ,  $T$ , но и от давления; в равновесии, однако, давление постоянно вдоль тела, и потому мы полагаем  $p = \text{const}$ ). Это соотношение определяет связь между концентрацией и температурой, которая должна иметь место для отсутствия потока вещества. Далее, при  $i = 0$  имеем из (59,7)  $q = -\kappa \nabla T$ ; таким образом,  $\kappa$  является не чем иным, как теплопроводностью.

Перейдем теперь к обычным переменным  $p$ ,  $T$  и  $c$ . Имеем:

$$\nabla \mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \nabla c + \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c, p} \nabla T + \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{c, T} \nabla p.$$

Последний член можно преобразовать, используя термодинамическое соотношение

$$d\varphi = -s dT + V dp + \mu dc, \quad (59,8)$$

где  $\varphi$  — термодинамический потенциал единицы массы,  $V$  — удельный объем. Имеем:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{c, T} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial c} = \left( \frac{\partial V}{\partial c} \right)_{p, T}.$$

Подставив  $\nabla \mu$  в (59,6) и введя обозначения

$$D = \frac{\alpha}{\rho} \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T}, \quad \frac{\rho k_T D}{T} = \alpha \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c, p} + \beta, \quad (59,9)$$

$$k_p = \rho \left( \frac{\partial V}{\partial c} \right)_{p, T} / \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T}, \quad (59,10)$$

получим следующие выражения:

$$i = -\rho D \left( \nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p \right), \quad (59,11)$$

$$q = \left[ k_T \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} - T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p, c} + \mu \right] i - \kappa \nabla T. \quad (59,12)$$

Коэффициент  $D$  называют *коэффициентом диффузии*; он определяет диффузионный поток при наличии одного только гра-

диента концентрации. Диффузионный же поток, вызываемый градиентом температуры, определяется *коэффициентом термодиффузии*  $k_T D$  (безразмерную же величину  $k_T$  называют *термодиффузионным отношением*). В учете последнего члена в (59,11) может возникнуть необходимость лишь при наличии в жидкости существенного градиента давления, вызванного, например, внешним полем. Величину  $k_p D$  можно назвать *коэффициентом бародиффузии*; мы вернемся еще к этой величине в конце параграфа.

В чистой жидкости диффузионный поток, разумеется, отсутствует. Поэтому ясно, что коэффициенты  $k_T$  и  $k_p$  должны обращаться в нуль на обоих пределах:  $c = 0$  и  $c = 1$ .

Условие возрастания энтропии накладывает определенные ограничения на коэффициенты в формулах (59,6). Подставив эти формулы в выражение (58,7) для скорости изменения энтропии, получим:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho s dV = \int \frac{\kappa (\nabla T)^2}{T^2} dV + \int \frac{i^2}{\alpha T} dV + \dots \quad (59,13)$$

Отсюда видно, что наряду с известным уже нам условием  $\kappa > 0$  должно выполняться также условие  $\alpha > 0$ . Имея в виду, что согласно одному из термодинамических неравенств всегда

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} > 0$$

(см. V, § 96), мы находим, что должен быть положительным коэффициент диффузии:  $D > 0$ . Величины же  $k_T$  и  $k_p$  могут быть как положительными, так и отрицательными.

Мы не станем выписывать громоздких общих уравнений, получающихся при подстановке полученных здесь выражений для  $i$  и  $q$  в уравнения (58,3) и (58,6). Ограничимся лишь случаем, когда нет никакого существенного градиента давления, а концентрация и температура настолько мало меняются в жидкости, что коэффициенты в выражениях (59,11) и (59,12), являющиеся в общем случае функциями от  $c$  и  $T$ , можно считать постоянными. Будем, кроме того, считать, что в жидкости нет никакого макроскопического движения, помимо того, которое может быть вызвано самим наличием градиентов температуры и концентрации. Скорость такого движения будет пропорциональна этим градиентам, и потому в уравнениях (58,3) и (58,6) члены, содержащие скорость, оказываются величинами второго порядка малости и могут быть опущены. Величиной второго порядка является также и член  $i \nabla \mu$  в (58,6). Таким образом, остается

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} i = 0, \quad \rho T \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} (q - \mu i) = 0.$$

Подставим сюда для  $i$  и  $q$  выражения (59,11) и (59,12) (без члена с  $\nabla p$ ), а производную  $\frac{\partial s}{\partial t}$  преобразуем следующим

образом:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{c,p} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial s}{\partial c}\right)_{T,p} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c_p}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c} \frac{\partial c}{\partial t}.$$

Здесь учтено, что согласно (59,8):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial c}\right)_{p,T} = - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial c \partial T} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c}.$$

В результате получим после простого преобразования следующие уравнения:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \Delta c + \frac{k_T}{T} \Delta T \right), \quad (59,14)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k_T}{c_p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} \frac{\partial c}{\partial t} = \chi \Delta T. \quad (59,15)$$

Эта система линейных уравнений определяет распределение температуры и концентрации в жидкости.

В особенности важен случай, когда концентрация смеси мала. При стремлении концентрации к нулю коэффициент диффузии стремится к некоторой конечной постоянной, а коэффициент термодиффузии — к нулю. Поэтому при малых концентрациях  $k_T$  мало, и в уравнении (59,14) можно пренебречь членом  $k_T \nabla T$ . Оно переходит тогда в уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c. \quad (59,16)$$

Граничные условия для уравнения (59,16) в разных случаях различны. На границе с поверхностью тела, не растворимого в жидкости, должна обращаться в нуль нормальная к поверхности компонента диффузионного потока  $\mathbf{i} = -\rho D \nabla c$ ; другими словами, должно быть  $\partial c / \partial n = 0$ . Если же речь идет о диффузии от тела, растворяющегося в жидкости, то вблизи его поверхности быстро устанавливается равновесие, при котором концентрация в примыкающей к поверхности тела жидкости равна концентрации насыщенного раствора  $c_0$ ; диффузия вещества из этого слоя происходит медленнее, чем процесс растворения. Поэтому граничное условие на такой поверхности гласит:  $c = c_0$ . Наконец, если твердая поверхность «поглощает» попадающее на нее диффундирующее вещество, то граничным условием является равенство  $c = 0$  (с таким случаем приходится, например, иметь дело при изучении химических реакций, происходящих на поверхности твердого тела).

Поскольку уравнения чистой диффузии (59, 16) и теплопроводности имеют одинаковый вид, то все выведенные в §§ 51, 52 формулы могут быть непосредственно перенесены на случай диффузии простой заменой  $T$  на  $c$  и  $\chi$  на  $D$ . Граничному условию теплоизолированной поверхности соответствует при диффу-

зии условие на нерастворимой твердой поверхности; поверхности же, поддерживаемой при постоянной температуре, соответствует диффузия от поверхности растворяющегося в жидкости тела.

В частности, по аналогии с формулой (51,5) можно написать следующее решение уравнения диффузии:

$$c(\gamma, t) = \frac{M}{8\rho(\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}. \quad (59,17)$$

Оно определяет распределение растворенного вещества в произвольный момент времени, если в начальный момент  $t=0$  все вещество было сконцентрировано в бесконечно малом элементе объема жидкости в начале координат ( $M$  — полное количество растворенного вещества).

К сказанному в этом параграфе надо сделать важное замечание. Выражения (59,5) или (59,11—12) представляют собой первые не исчезающие члены разложения потоков по производным от термодинамических величин. Как известно из кинетической теории (см. X, §§ 5, 6, 14), такое разложение является, с микроскопической точки зрения, разложением (для газов) по степеням  $l/L$  отношения длины свободного пробега молекул газа  $l$  к характерной пространственной длине задачи  $L$ . Учет членов с производными высших порядков означал бы учет величин более высокого порядка по указанному отношению. Следующими после написанных в (59,5) членов, которые можно образовать из производных от скалярных величин  $\mu$  и  $T$ , были бы члены с производными третьего порядка:  $\text{grad } \Delta\mu$  и  $\text{grad } \Delta T$ ; эти члены заведомо малы по сравнению с уже учтенными в отношении  $(l/L)^2$ .

Но выражения для потоков могут содержать в себе также и члены с производными скорости. С помощью производных первого порядка,  $\partial v_i / \partial x_k$ , можно образовать лишь тензорные величины; это — вязкий тензор напряжений, входящий в состав тензора плотности потока импульса. Величины же векторного характера можно составить из производных второго порядка. Так, в векторе плотности диффузионного потока появятся члены

$$\mathbf{i}' = \rho\lambda_1 \Delta \mathbf{v} + \rho\lambda_2 \nabla \text{div } \mathbf{v}. \quad (59,18)$$

Требование, чтобы эти члены были малы по сравнению с уже фигурирующими в формулах (59,11—12), приводит к дополнительным условиям применимости последних. Так, для того чтобы имело смысл оставлять в (59,11) член с  $\nabla p$  и в то же время опустить члены (59,18), должно выполняться условие

$$\frac{D}{\rho} \frac{p_2 - p_1}{L} \gg \lambda \frac{U}{L^2},$$

где  $p_2 - p_1$  — характерный перепад давлений на длине  $L$ , а  $U$  — характерный перепад скорости (в этой оценке положено  $k_p \sim 1$  —

см. задачу). Согласно кинетической теории,  $D$  и  $\lambda$  выражаются через характеристики теплового движения молекул газа. Уже из соображений размерности очевидно, что  $\lambda/D \sim l/v_T$ , где  $v_T$  — средняя тепловая скорость молекул. Учтя также, что давление газа  $p \sim \rho v_T^2$ , приходим к условию

$$p_2 - p_1 \gg \rho v_T U \frac{l}{L}. \quad (59,19)$$

Это условие отнюдь не выполняется автоматически. Напротив, в важном случае стационарных течений с малыми числами Рейнольдса в диффузионном потоке члены с  $\nabla p$  и с  $\Delta v$  оказываются одинакового порядка величины (Ю. М. Каган, 1962). Действительно, для такого движения градиент давления связан с производными скорости уравнением (20,1)

$$\frac{1}{\rho} \nabla p = \nu \Delta v \quad (59,20)$$

(принимая, что при движении газа его можно считать несжимаемым). Кинематическая вязкость оценивается как  $\nu \sim v_T l$  и потому из этого уравнения находим:

$$p_2 - p_1 \sim \frac{\rho \nu U}{L} \sim \rho v_T U \frac{l}{L}$$

— вместо неравенства в (59,19). Поскольку  $\Delta v$  прямо выражается через  $\nabla p$  согласно (20,1), то необходимость одновременного учета членов с  $\nabla p$  и  $\Delta v$  означает, что бародиффузионный коэффициент  $k_p$  заменяется «эффективным» коэффициентом

$$(k_p)_{\text{эфф}} = k_p - \frac{p \lambda_1}{\rho \nu D}. \quad (59,21)$$

Обратим внимание на то, что этот коэффициент оказывается в результате кинетической величиной, а не чисто термодинамической, каковой является согласно (59,10) коэффициент  $k_p$ .

### Задача

Определить коэффициент бародиффузии для смеси двух идеальных газов. Решение. Для удельного объема имеем:

$$V = \frac{kT}{p} (n_1 + n_2)$$

(обозначения — см. примечание на стр. 321), а химические потенциалы имеют вид (см. V §93)

$$\mu_1 = f_1(p, T) + T \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \mu_2 = f_2(p, T) + T \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Числа  $n_1$ ,  $n_2$  выражаются через концентрацию газа  $l$  согласно  $n_1 m_1 = c$ ,  $n_2 m_2 = 1 - c$ . Вычисление по формуле (59,10) дает

$$k_p = (m_2 - m_1) c (1 - c) \left[ \frac{1 - c}{m_2} + \frac{c}{m_1} \right].$$