§ 60. Диффузия взвешенных в жидкости частиц

Под влиянием молекулярного движения в жидкости взвешенные в ней частицы совершают беспорядочное *броуновское движение*. Пусть в начальный момент времени в некоторой точке (начале координат) находится одна такая частица. Ее дальнейшее движение можно рассматривать как диффузию, причем роль концентрации играет вероятность нахождения частицы в том или ином элементе объема жидкости. Соответственно для определения этой вероятности можно воспользоваться решением (59,17) уравнения диффузии. Возможность такого рассмотрения связана с тем, что при диффузии в слабых растворах (т. е. при $c \ll 1$, когда только и применимо уравнение диффузии в форме (59,16)) частицы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом, и потому можно рассматривать движение каждой частицы независимо от других.

Пусть $w(r, t)\,dr$ есть вероятность нахождения частицы в момент времени t на расстоянии между r и $r + dr$ от исходной точки. Полагая в (59,17) $M/\rho = 1$ и умножая на элемент объема $4\pi r^2 dr$ шарового слоя, получим:

$$w(r, t)\,dr = \frac{1}{2\sqrt{\pi D^3 t^3}}\, e^{-\frac{r^2}{4Dt}} r^2\, dr. \qquad (60,1)$$

Определим средний квадрат расстояния, на которое частица удалится от исходной точки в течение времени t. Имеем:

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 w(r, t)\, dr. \qquad (60,2)$$

Вычисление с помощью (60,1) дает

$$\overline{r^2} = 6Dt. \qquad (60,3)$$

Таким образом, среднее расстояние, проходимое частицей в течение некоторого интервала времени, пропорционально квадратному корню из этого времени.

Коэффициент диффузии взвешенных в жидкости частиц может быть вычислен по их так называемой *подвижности*.

Предположим, что на эти частицы действует некоторая постоянная внешняя сила $\mathbf{f}$ (например, сила тяжести). В стационарном состоянии сила, действующая на каждую частицу, должна уравновешиваться силой сопротивления, испытываемой движущейся частицей со стороны жидкости. При не слишком больших скоростях сила сопротивления пропорциональна первой степени скорости. Написав ее в виде $\mathbf{v}/b$, где b — постоянная, и приравнивая внешней силе $\mathbf{f}$, получим:

$$\mathbf{v} = b\mathbf{f}, \qquad (60,4)$$

т. е. скорость, приобретаемая частицей под влиянием внешней силы, пропорциональна этой силе. Постоянная b называется *подвижностью* и может быть, в принципе, вычислена с помощью гидродинамических уравнений. Так, для частиц, имеющих форму шариков (радиуса R), сила сопротивления равна $6\pi\eta R v$ (см. (20,14)), а потому подвижность

$$b = \frac{1}{6\pi\eta R}. \tag{60,5}$$

Для частиц не шарообразной формы сила сопротивления зависит от направления движения; она может быть написана в виде $a_{ik}v_k$, где a_{ik} — симметрический тензор (см. (20,15)). При вычислении подвижности надо произвести усреднение по всем ориентациям частицы; если a_1, a_2, a_3 — главные значения симметрического тензора a_{ik}, то мы получим:

$$b = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_3}\right). \tag{60,6}$$

Подвижность b связана с коэффициентом диффузии D простым соотношением. Для его вывода напишем диффузионный поток $\mathbf{i}$, который содержит наряду с обычным членом $-\rho D\nabla c$, связанным с градиентом концентрации (температуру предполагаем постоянной), также и член, связанный со скоростью, приобретаемой частицей под влиянием внешних сил. Этот последний член равен $\rho c\mathbf{v} = \rho c b\mathbf{f}$. Таким образом [1]:

$$\mathbf{i} = -\rho D\nabla c + \rho c b\mathbf{f}. \tag{60,7}$$

Перепишем это выражение в виде

$$\mathbf{i} = -\frac{\rho D}{(\partial\mu/\partial c)_{T,p}}\nabla\mu + \rho c b\mathbf{f},$$

где μ теперь — химический потенциал взвешенных частиц (играющих роль растворенного вещества). Зависимость этого потенциала от концентрации (в слабом растворе) дается выражением

$$\mu = T\ln c + \psi(p, T)$$

(см. V § 87), так что

$$\mathbf{i} = -\frac{\rho D c}{T}\nabla\mu + \rho c b\mathbf{f}.$$

В состоянии термодинамического равновесия диффузия отсутствует и поток $\mathbf{i}$ должен обращаться в нуль. С другой стороны, при наличии внешнего поля условие равновесия требует постоянства вдоль раствора суммы $\mu + U$, где U — потенциальная энергия взвешенной частицы в этом поле. Тогда $\nabla\mu = -\nabla U = -\mathbf{f}$ и из равенства $\mathbf{i} = 0$ получим

$$D = Tb. \tag{60,8}$$

[1]) Здесь c может быть определено как число взвешенных частиц в единице массы жидкости, а $\mathbf{i}$ — как плотность потока числа этих частиц.

Это и есть искомое соотношение между коэффициентом диффузии и подвижностью (*соотношение Эйнштейна*).

Подставляя (60,5) в (60,8), найдем следующее выражение для коэффициента диффузии шарообразных частиц:

$$D = \frac{T}{6\pi\eta R}. \tag{60,9}$$

Наряду с поступательным броуновским движением и поступательной диффузией взвешенных частиц можно рассмотреть их вращательное броуновское движение и диффузию. Аналогично тому как коэффициент поступательной диффузии вычисляется через силу сопротивления, так коэффициент вращательной диффузии может быть выражен через момент сил, действующих на вращающуюся в жидкости частицу.

Задачи

1. Частицы совершают броуновское движение в жидкости, ограниченной с одной стороны плоской стенкой; при попадании на стенку частицы «прилипают» к ней. Определить вреоятность того, что частица, находящаяся в начальный момент времени на расстоянии x_0 от стенки, прилипнет к ней в течение времени t.

Решение. Распределение вероятностей $w(x, t)$ (x — расстояние от стенки) определяется диффузионным уравнением с граничным условием $w = 0$ при $x = 0$ и начальным условием $w = \delta(x - x_0)$ при $t = 0$. Такое решение определяется формулой (52,4), в которой надо теперь писать w вместо T, D вместо χ и положить под знаком интеграла $w_0(x') = \delta(x' - x_0)$. Тогда получим:

$$w(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(x + x_0)^2}{4Dt}\right) \right\}.$$

Вероятность прилипания к стенке в единицу времени определяется значением диффузионного потока $D\,\partial w/\partial x$ при $x = 0$; искомая же вероятность $W(t)$ прилипания в течение времени t равна

$$W(t) = D \int_0^t \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{x=0} dt.$$

Подставляя w, получим:

$$W(t) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

2. Определить порядок величины времени τ, в течение которого взвешенная в жидкости частица поворачивается вокруг своей оси на большой угол.

Решение. Искомое время τ определится как время, в течение которого частица при броуновском движении сместится на расстояние порядка величины своих линейных размеров a. Согласно (60,3) имеем: $\tau \sim a^2/D$, а согласно (60,9) $D \sim T/\eta a$. Таким образом,

$$\tau \sim \frac{\eta a^3}{T}.$$