

3. Закон Фика справедлив и для взаимной диффузии различных газов. Однако здесь формула (90.3), вообще говоря, неприменима. Ею можно пользоваться только в тех случаях, когда концентрация рассматриваемого газа очень мала по сравнению с концентрацией другого газа смеси. При выполнении этого условия средняя длина свободного пробега молекул рассматриваемого газа λ определяется столкновениями их только с молекулами другого газа смеси. Взаимные же столкновения между молекулами рассматриваемого газа, ввиду малости его относительной концентрации, роли не играют. Аналогичная ситуация встречается и при *диффузии нейтронов* в графите. Это явление используется для *замедления нейтронов* в ядерных реакторах. Ввиду малости концентрации нейтронов последние ведут себя как молекулы идеального газа, сталкивающиеся время от времени с ядрами атомов графита. Диффузия нейтронов хорошо описывается формулой (90.3). Длина свободного пробега нейтронов в графите порядка сантиметра.

Когда концентрации обоих газов в смеси одного порядка, то при построении теории концентрационной диффузии по методу средней длины свободного пробега надо вводить две средние длины свободного пробега: для молекул первого и второго газов. Эти длины свободного пробега являются характеристиками рассматриваемой смеси газов. Теория получается довольно громоздкой и плохо согласуется с экспериментом. Лучшие результаты дают теории, в которых понятие длины свободного пробега не используется. Мы изложим в § 92 один из вариантов приближенных теорий такого типа, в основе которого лежит *формула Эйнштейна*, выводимая в следующем параграфе.

§ 91. Связь коэффициента диффузии с подвижностью частицы

1. Понятием *подвижности* мы уже пользовались в § 64 при рассмотрении теории броуновского движения. Там это понятие применялось к броуновским частицам, движущимся в жидкости под действием постоянных сил. Но оно применимо и к частицам молекулярных и атомных размеров, например к ионам, движущимся в электролите. На заряженный ион в постоянном электрическом поле действует постоянная сила F , пропорциональная напряженности электрического поля. Кроме того, при движении ион испытывает столкновения с окружающими молекулами и ионами. При отсутствии внешней силы F движение иона было бы *полностью беспорядочным*. При наличии постоянной силы F появляется *преимущественное направление скорости иона*. На беспорядочное тепловое движение накладывается *регулярное движение* в направлении силы F . Скорость этого регулярного движения мы обозначим u . Вектор u есть не что иное, как средняя скорость, с которой перемещается ион:

$\mathbf{u} = \langle \mathbf{v} \rangle$. Если электрическое поле не очень сильное, то установившаяся скорость иона пропорциональна приложенной к нему силе \mathbf{F} . К этому случаю и относится понятие подвижности. *Подвижностью частицы называется коэффициент пропорциональности B между регулярной скоростью \mathbf{u} и силой \mathbf{F} :*

$$\mathbf{u} = B\mathbf{F}. \quad (91.1)$$

Несущественно, что частицами являются ионы. Все сказанное справедливо и для молекул, и для любых других частиц.

2. Допустим теперь, что имеется «газ» каких-то частиц в постоянном и однородном силовом поле. «Газ» настолько разрежен, что силами взаимодействия между его частицами можно полностью пренебречь. Примером такого «газа» может служить совокупность броуновских частиц, взвешенных в жидкости. Другим примером является обычный идеальный газ в силовом поле. Если \mathbf{F} — сила, действующая на частицу «газа» в силовом поле, то потенциальная энергия ее в этом поле будет $\epsilon_p = -Fx$. (Предполагается, что ось X направлена в сторону действующей силы.) Если состояние стационарно, то концентрация частиц «газа» меняется в пространстве в соответствии с формулой Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} = n_0 e^{\frac{Fx}{kT}}. \quad (91.2)$$

Но микропроцессы не прекращаются даже тогда, когда состояние стационарно. Поскольку есть градиент концентрации, в газе происходит диффузия. Диффузионный поток в положительном направлении оси X определяется выражением $\Gamma_{\text{диф}} = -Ddn/dx$. А так как «газ» находится в силовом поле, то существует также и «силовой поток» молекул с плотностью $\Gamma_{\text{сил}} = BFn$. В состоянии равновесия должно быть

$$-D \frac{dn}{dx} + BFn = 0.$$

Подставляя сюда выражение (91.2), получаем после сокращения на n

$$D = kTB. \quad (91.3)$$

Это соотношение между коэффициентом диффузии и подвижностью частицы было установлено Эйнштейном и носит его имя.

§ 92. Концентрационная диффузия в газах

1. Рассмотрим теперь смесь двух различных газов с концентрациями n_1 и n_2 , изменяющимися в направлении оси X . Давление и температура смеси предполагаются постоянными, так что общая концентрация $n = n_1(x) + n_2(x)$ — одна и та же во всем газе. Диффузионные потоки газов определяются выражениями

$$\Gamma_1 = -D_{12} \frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D_{21} \frac{dn_2}{dx},$$