## Глава 5. Явления переноса

В предыдущих лекциях речь шла, главным образом, о равновесных термодинамических системах. Объектом данной и последующих лекций будут **необратимые** процессы, а лучше сказать, явления, благодаря которым может устанавливаться состояние равновесия в первоначально неравновесных системах. Общим для трех рассматриваемых далее явлений – диффузии, теплопроводности и внутреннего трения – является сглаживание при тепловом движении молекул первоначально имевшихся в объеме системы неоднородностей. Диффузия сглаживает неоднородности в распределении по объему системы составляющих ее компонент. Теплопроводность ведет к выравниванию по объему системы температуры. Внутреннее трение стремится уравнять скорости течения в различных местах потока жидкости или газа. Во всех трех случаях имеет место перенос – вещества при диффузии, теплоты (внутренней энергии) при теплопроводности, импульса от более быстрых участков потока к менее быстрым при вязком трении. По этому признаку, а также ввиду единой молекулярно-кинетической основы все три явления часто объединяются под общим названием **явлений переноса**.

### §26. Диффузия

Если состав системы, например, раствора или смеси газов, различен в различных местах занимаемого системой объема, то благодаря тепловому движению молекул неравномерно распределенное вещество переходит из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией до тех пор, пока состав системы не станет одинаковым по всему ее объему. Этот процесс называется **диффузией.** Существует много важных деталей, которые необходимо учитывать при описании диффузии в реальных условиях. Для получения общего представления об этом процессе достаточно, однако, ограничиться весьма распространенным, но все же частным случаем, когда диффундирующее вещество выступает в качестве малой примеси. Молекулы примеси взаимодействуют с молекулами среды, но их взаимодействием друг с другом можно пренебречь.

Введем прямоугольную систему координат и пусть $c(x,y,z)$ – меняющаяся от точки к точке концентрация примеси в растворе. Как описать перемещение примеси в объеме системы? Ясно, что в каждой точке объема будет происходить некоторый перенос молекул примеси. Этот перенос в каждой точке будет иметь свое направление и интенсивность. Локальной характеристикой переноса (заметим, что концентрация $c(x,y,z)$ – тоже локальная характеристика) будет вектор плотности диффузионного потока $\vec{j}(x,y,z)$. Направление вектора $\vec{j}(x,y,z)$ совпадает с направлением переноса, а его величина равна количеству диффундирующего вещества, переносимого за единицу времени через единичную площадку, ортогональную вектору $\vec{j}(x,y,z)$. Будучи вектором, плотность диффузионного потока $\vec{j}(x,y,z)$ в каждой точке имеет три компоненты: $j_x(x,y,z)$, $j_y(x,y,z)$ $j_z(x,y,z)$. Каждая из них обладает тем же смыслом, что и сам вектор $\vec{j}(x,y,z)$. Так компонента $j_x(x,y,z)$ равна количеству диффундирующего вещества, переносимого за единицу времени через единичную площадку, ортогональную оси $x$.

Существует связь между плотностью диффузионного потока $\vec{j}(x,y,z)$ и концентрацией примеси $c(x,y,z)$. Эта связь устанавливается феноменологическими соотношениями, известными как закон Фика:

$$j_x(x,y,z) = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{y,z}, \quad j_y(x,y,z) = -D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{x,z}, \quad j_z(x,y,z) = -D\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{x,y} \quad (26.1)$$

где $D$ – постоянный коэффициент, называемый коэффициентом диффузии. Закон Фика записан в (26.1) для диффузии в изотропной среде, свойства которой не зависят от направления. Поэтому во всех трех соотношениях (26.1) стоит один и тот же коэффициент диффузии. Значение коэффициента диффузии зависит от свойств среды и природы диффундирующей примеси. Чаще всего это значение определяется опытным путем. Далее будет показано, каким образом можно придти к соотношениям (26.1), рассматривая молекулярный механизм диффузии в газе. В этом случае удается получить и оценочное выражение для коэффициента диффузии $D$.

Частные производные в правых частях соотношений (26.1) представляют собой компоненты вектора, называемого градиентом той функции (поля), на которую действуют частные производные. В математике этот вектор часто обозначается как $\vec{\nabla}c(x,y,z)$, либо как $\mathbf{grad}\,c(x,y,z)$. В терминах градиента закон Фика имеет вид

$$\vec{j}(x,y,z) = -D\vec{\nabla}c(x,y,z). \tag{26.2}$$

Знак минус в (26.1), (26.2) отражает тот очевидный факт, что диффузионный ток направлен в сторону уменьшения концентрации.

Величину диффузионного потока $\vec{j}(x,y,z)$ можно определить как массу растворенного вещества, проходящего за единицу времени через единичную площадку, либо как число молекул этого вещества, проходящих за единицу времени через единичную площадку и т.п. Важно, однако, соответственно определять при этом и концентрацию $c(x,y,z)$ как массу растворенного вещества в единице объема раствора, число молекул растворенного вещества в единице объема раствора и т.п. Тогда коэффициент диффузии $D$ не будет зависеть от способа такого согласованного определения потока и концентрации и будет обладать известной размерностью. Установим ее в системе СИ. Пусть диффузионный поток есть число молекул примеси, проходящих за 1 *сек* через 1 $м^2$, а концентрация есть, соответственно, число молекул примеси в 1 $м^3$. Тогда $[j] = c^{-1}\cdot м^{-2}$, $[c] = м^{-3}$ и согласно (26.1) или (26.2) будет

$$[D] = м^2 \cdot c^{-1}. \tag{26.3}$$

Выравнивание концентрации примеси при диффузии означает, что концентрация меняется со временем. Поэтому к пространственным переменным $x,y,z$, от которых зависит концентрация, а через нее и плотность диффузионного тока, необходимо добавить еще и временную переменную $t$. На основании закона Фика по полю концентрации $c(x,y,z,t)$ определяется поле скорости изменения концентрации $\dfrac{\partial c(x,y,z,t)}{\partial t}$. Выделим в окрестности точки с координатами $x,y,z$ малый объем величиной $\Delta V$. Форма объема не имеет значения, но для наглядности можно представить его в виде параллелепипеда, грани которого параллельны координатным плоскостям. Изменение $\Delta N$ числа молекул примеси в этом объеме за единицу времени находится как разность числа молекул внесенных в него диффузионным потоком за единицу времени и выведенных им же из объема. Рассмотрим пару граней параллелепипеда, параллельных плоскости $x, y$. Пусть $z_1$ – координата точки пересечения ближней к плоскости $x, y$ грани с осью $z$. Обозначим через $\Delta s$ площадь каждой грани, а через $\Delta z$ – расстояние между ними (длину ребра параллелепипеда, параллельного оси $z$). За единицу времени через ближнюю грань в объем $\Delta V$ диффузионный ток внесет число молекул примеси, равное $j_z(x, y, z_1, t)\Delta s$, а через другую грань выведет число молекул $j_z(x, y, z_1 + \Delta z, t)\Delta s$. Разность этих двух количеств, считая $\Delta z$ малой величиной, представим как

$$j_z(x, y, z_1, t)\Delta s - j_z(x, y, z_1 + \Delta z, t)\Delta s = -\frac{\partial j_z(x, y, z, t)}{\partial z}\Delta V, \qquad (26.4)$$

где учтено, что $\Delta z \Delta s = \Delta V$. Аналогичные (26.4) равенства имеют место и для двух других пар параллельных граней. Для изменения $\Delta N$ числа молекул примеси объеме $\Delta V$ за единицу времени будем, таким образом, иметь

$$\Delta N = -\left(\frac{\partial j_x(x, y, z, t)}{\partial x} + \frac{\partial j_y(x, y, z, t)}{\partial y} + \frac{\partial j_z(x, y, z, t)}{\partial z}\right)\Delta V. \qquad (26.5)$$

Отношение $\Delta N/\Delta V$ равно изменению концентрации примеси в объеме $\Delta V$ (в малой окрестности точки $x, y, z$) за единицу времени или, что то же самое, скорости изменения концентрации примеси $\dfrac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t}$. Предположим, что среда однородна и коэффициент диффузии $D$ в соотношениях (26.1) не зависит от пространственных координат. Тогда из (26.5) и (26.1), получим

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial z^2}\right). \qquad (26.6)$$

Соотношение (26.6) есть **уравнение диффузии**. Дифференциальный оператор в его правой части называется оператором Лапласа и обозначается в математике символом $\Delta$. В компактной форме уравнение (26.6) записывается как

$$\frac{\partial c(x,y,z,t)}{\partial t} = D\Delta c(x,y,z,t) \qquad (26.7)$$

Решение уравнения диффузии в общем случае представляет собой сложную задачу математической физики, предполагающую постановку к уравнению начального и граничных условий. Начальное условие есть распределение примеси $c(x,y,z,0)$ в объеме системы в начальный момент времени, принятый в данной записи за ноль. Это распределение необходимо знать, чтобы предсказывать дальнейшее поведение концентрации $c(x,y,z,t)$. Поведение концентрации $c(x,y,z,t)$ зависит и от граничных условий, показывающих, что происходит с молекулами примеси на границе рассматриваемого объема. Поверхность объема может просто ограничивать распространение примеси. Через нее молекулы могут выходить из рассматриваемого объема, либо, наоборот, через нее могут вводиться дополнительные молекулы примеси. Через одни участки поверхности объема молекулы могут вводиться, через другие выводиться и т.п.

Одно качественное свойство диффузии можно, однако, установить, не решая уравнения диффузии, а пользуясь лишь соображениями размерности. Сглаживая неоднородности в распределении примеси по объему системы, диффузия стремится установить некоторое финальное распределение концентрации (однородное в случае закрытой системы при отсутствии внешних полей). Полезной на практике величиной является время $t$, по истечение которого первоначально неоднородное распределение примеси становится подобным финальному (сглаживается) в области с характерным линейным размером $L$. Это время не может зависеть от величины самих концентраций примеси в разных точках системы. Действительно, если все концентрации изменить в некоторое число раз, то во столько же раз по (26.1) изменится диффузионный поток, сглаживающий неоднородности концентрации. Искомое время при этом не изменится. Единственными величинами, от которых оно может зависеть, являются коэффициент диффузии $D$ и размер области $L$. Из этих двух величин можно составить всего одну комбинацию, имеющую размерность времени. Как ясно из (26.3) эта комбинация есть

$$t \sim \frac{L^2}{D}. \qquad (26.8)$$

Формула (26.8) дает качественно ответ и на вопрос, за какое время примесь**, первоначально локализованная** в небольшой области системы, распределится по объему с линейным размером $L$, содержащему данную область внутри себя. Формулу (26.8) можно обратить и оценивать с ее помощью линейный размер объема $L$:

$$L \sim \sqrt{Dt}\,, \qquad (26.9)$$

в пределах которого распределиться за время $t$ примесь, первоначально локализованная в небольшой области этого объема.