5.5. Диффузия.

5.5.1. Самодиффузия.

Если два различных газа разделены перегородкой, а затем перегородку убрать, то газы начнут перемешиваться (рис. 5.1). Такое взаимопроникновение одного газа в среду другого называется *взаимной* или *концентрационной диффузией газов*.

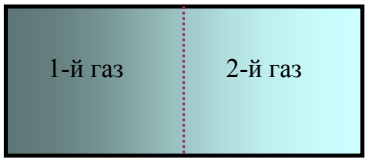

Рис. 5.1.

Однако если по обе стороны сосуда находится одинаковый газ, то диффузия тоже будет происходить, такой процесс называется *самодиффузия*. Макроскопическими измерениями самодиффузию наблюдать нельзя, т.к. из-за тождественности молекул она не может проявиться ни в каком макроскопическом явлении.

Для наблюдения самодиффузии надо как-то “пометить” часть молекул газа, чтобы различать молекулы двух типов. На практике используют смесь изотопов, например, один из них радиоактивный, другой – стабильный. Условно назовем их молекулы “1-го сорта” и “2-го сорта”, тогда при открывании перегородки начнется выравнивание их концентраций. Таким образом, переносимым качеством является в этом случае концентрация рассматриваемого сорта молекул.

Пусть концентрация молекул 1-го сорта $n_1(x)$ и рассмотрим их поток в сторону молекул 2-го сорта. Величина G в уравнении (5.2.9) – это переносимое качество, отнесенное к одной молекуле. В данном случае это доля концентрации, т.к. G должна быть безразмерна, тогда для газа 1-го сорта имеем:

$$G = \frac{n_1}{n_0},$$

где n_0 – равновесная концентрация. Из общего уравнения переноса имеем:

$$j_{n_1} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{n_1}{n_0}\right) = -D\frac{\partial n_1}{\partial x} \qquad (5.5.1)$$

Итак, получаем *уравнение Фика*, описывающее стационарный процесс самодиффузии. Здесь мы ввели определение *коэффициента диффузии* D:

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda, \qquad j_{n_1} = -D\frac{dn_1}{dx}. \qquad (5.5.2)$$

Отметим, что этот же коэффициент уже появлялся в нестационарном уравнении теплопроводности (5.3.13).

Рассмотрим основные следствия из выражения для коэффициента диффузии (5.5.2).

1). Размерность коэффициента диффузии

$$[D] = \frac{см^2}{с}.$$

2). При постоянной температуре $T = const$ средняя скорость молекул также постоянна $\langle v \rangle = const$ и средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению $\lambda \sim 1/p$. Тогда получаем, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению

$$D \sim \frac{1}{p}.$$

3). При постоянном давлении $p = n_0 kT = const$ имеем среднюю длину свободного пробега пропорциональную температуре $\lambda = 1/\sqrt{2}\sigma n_0 \sim T$. Поскольку средняя скорость $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ и тогда зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается соотношением

$$D \sim T^{3/2}.$$

4). При постоянном объеме $V = const$ концентрация молекул также постоянна $n_0 = const$ и тогда

$$D \sim \sqrt{T}.$$

Заметим, что последние две зависимости коэффициента диффузии от температуры справедливы в пренебрежении зависимостью эффективного сечения от температуры.

Примечание 1. *Адольф Ойген Фик — немецкий физик и физиолог*, 1829 – 1901, установивший законы диффузии в 1855 г.

5.5.2. Взаимная диффузия.

Взаимная диффузия появляется в газах, состоящих из различных молекул. Если имеем два различных газа, молекулы которых отличаются динамическими свойствами и характером взаимодействия, то теоретическое описание процесса диффузии этих газов значительно усложняется. Это, в первую очередь, связано в тем, что длины свободного пробега для разных газов различны и зависят от соотношения концентраций газов.

Для определенности молекулы двух газов назовем легкими и тяжелыми молекулами, пусть их концентрации равны n_1 и n_2, соответственно. Условие равновесия, т.е. постоянства давления и температуры по всему объему имеет вид:

$$\begin{gathered} n_1 + n_2 = const \\ T = const \end{gathered} \tag{5.5.3}$$

Ясно, что общее уравнение переноса применимо для каждой из компонент газа, однако длина свободного пробега λ в этом случае должна быть вычислена с учетом столкновений с молекулами как одного сорта, так и другого. Поэтому можно записать уравнения для плотностей потоков 2-х газов одновременно:

$$\begin{gathered} j_{n_1} = -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad j_{n_2} = -D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x}, \\ D_1 = \frac{1}{3}\langle v_1 \rangle \lambda_1, \quad D_2 = \frac{1}{3}\langle v_2 \rangle \lambda_2 \end{gathered} \tag{5.5.4}$$

Очевидно, что в этом случае $j_{n_1} \neq j_{n_2}$ из-за того, что коэффициенты диффузии для двух газов отличаются друг от друга $D_1 \neq D_2$. Вследствие этого диффузионные потоки не компенсируют друг друга, и при этом нарушается постоянство давления по объему газа. Из-за этого (под влиянием разности давлений) в свою очередь наряду с диффузионными потоками возникает *гидродинамический поток*, т.е. происходит движение газа как целого для выравнивания давления.

Пусть v – гидродинамическая скорость потока газа как целого, тогда исходя из того, что давление должно быть постоянно $p = const$, имеем в равновесии, что сумма всех потоков равна нулю:

$$j_{n_1} + j_{n_2} + (n_1 + n_2)v = 0 \tag{5.5.5}$$

Отсюда, учитывая уравнения (5.5.3) и (5.5.4), при этом $dn_1 = -dn_2$, получаем гидродинамическую скорость перетекания газа как целого:

$$v = -\frac{1}{n_1 + n_2}\left(j_{n_1} + j_{n_2}\right) = -\frac{1}{n_1 + n_2}\left(-D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x}\right) = \frac{1}{n_1 + n_2}(D_1 - D_2)\frac{\partial n_1}{\partial x} \tag{5.5.6}$$

Поэтому полный поток первой компоненты j_1 равен сумме диффузионного и гидродинамического потоков:

$$j_1 = j_{n_1} + n_1 v = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}\frac{\partial n_1}{\partial x} = -D_{12}\frac{\partial n_1}{\partial x}, \tag{5.5.7}$$

где введен *коэффициент взаимной диффузии*

$$D_{12} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}. \tag{5.5.8}$$

Полный поток второй компоненты j_2 равен соответственно:

$$j_2 = j_{n_2} + n_2 v = -D_{21}\frac{\partial n_2}{\partial x}. \tag{5.5.9}$$

Очевидно, что коэффициенты взаимной диффузии равны друг другу $D_{12} = D_{21}$. Таким образом, задача определения коэффициента взаимной диффузии сводится к вычислениям средних длин свободных пробегов молекул каждого из газов. Это достаточно громоздкие вычисления.

Задача о диффузии существенно упрощается, если концентрация одного из газов мала. Обычно такой газ называют *диффузантом*, например, газ 1. Газ 2, в рамках которого происходит диффузия газа малой концентрации, называют *матрицей*. Тогда приближенно можно записать

$$D_{12} \approx D_1, \qquad j_1 \approx -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} \tag{5.5.10}$$

Приведем для примера некоторые данные для коэффициента диффузии при температуре $T = 300\ K$ и давлении $p = 760\ мм$ ртутного столба. В таблице 1 приведены значения коэффициента диффузии для нескольких разных газов – диффузантов и газа – матрицы.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии.

Вещество – диффузант	Матрица	Коэффициент диффузии D [$см^2/с$]
Br_2	Ar	0.0861
NH_3	воздух	0.198
O_2	N_2	0.203
Br_2	H_2	0.563
H_2	N_2	0.739

Из таблицы видно, что при уменьшении массы молекул диффузанта коэффициент диффузии растет (поскольку растет средняя скорость). С увеличением массы молекул матрицы коэффициент диффузии уменьшается. Зависимость коэффициента диффузии D от вещества матрицы видна из таблицы 2 ниже.

Таблица 2.

\ Матрица Диффузант \	водород	воздух	углекислый газ
Бензол C_6H_6	0.294	0.0751	0.0527
Этанол C_2H_5OH	0.378	0.1016	0.0685

Из таблицы 2 видно, что коэффициент диффузии для данного диффузанта уменьшается с ростом массы молекул матрицы.

5.5.3. Уравнение диффузии, зависящее от времени.

Если система предоставлена самой себе, то температура и концентрация со временем выравниваются и становятся постоянными. Время, в течение которого происходит достижение равновесия, называется *временем релаксации*. Для простоты рассмотрим снова процесс самодиффузии и получим нестационарное уравнение как в случае с теплопроводностью.

Изменение количества частиц в объеме $dV = dx \cdot \Delta S$ равно (см рис. 5.2):

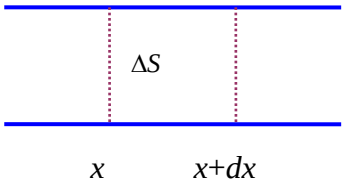

Рис. 5.2.

$$dN_1 = -\left[j_n(x+dx) - j_n(x)\right]\Delta S dt = -\frac{\partial j_n}{\partial x} dV dt \tag{5.5.11}$$

Минус в формуле означает, что число частиц в объеме уменьшается.

$$\frac{dN_1}{dVdt} = \frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial x}\right) \tag{5.5.12}$$

Итак, уравнение диффузии, зависящее от времени, имеет вид:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial x}\right) \tag{5.5.13}$$

Примечание 2. В общем трехмерном случае уравнение нестационарной диффузии записывается в виде:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_{nx}}{\partial x} + \frac{\partial j_{ny}}{\partial y} + \frac{\partial j_{nz}}{\partial z}\right) \qquad \text{или} \qquad \frac{\partial n_1}{\partial t} = -div\,\vec{j}_n$$

Если коэффициент диффузии не зависит от координат (что верно для явления самодиффузии), то можно D вынести за рамки производной и получить следующее *одномерное нестационарное уравнение самодиффузии*:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} \qquad (5.5.14)$$

Если рассматривается взаимная диффузия, то пишем 2 уравнения с коэффициентами $D_{12} = D_{12}(x)$. При этом необходимо учитывать и гидродинамические потоки газов.

Фундаментальное решение уравнения (5.5.14) равно

$$n_1 = \frac{C}{\sqrt{t}} exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad (5.5.15)$$

Это легко проверить, подставив это решение в уравнение (5.5.14). Коэффициент C находится из начальных условий. Зависимость от координаты x есть не что иное, как нормальное распределение Гаусса. В самом деле, вводя обозначения:

$$n_0 = \frac{C}{\sqrt{t}} \qquad \text{и} \qquad \sigma = \sqrt{2Dt},$$

имеем

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \qquad (5.5.16)$$

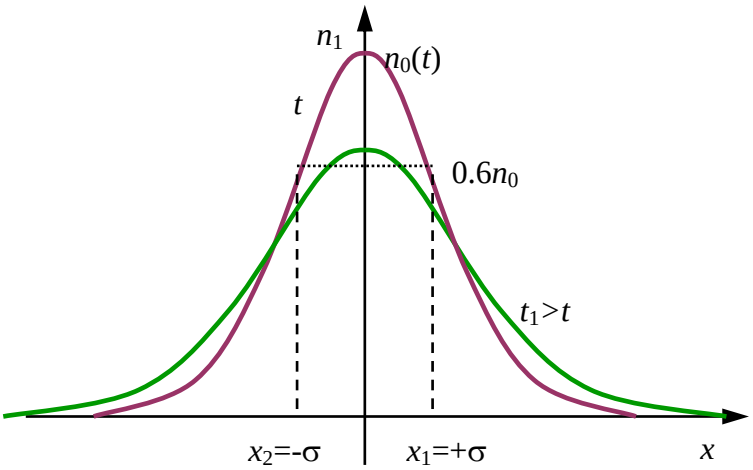

Рис. 5.3.

Получаем «сгусток» концентрации, который со временем «растекается» по пространственной координате (см рис. 5.3). Здесь σ представляет собой расстояние от центра сгустка, на котором концентрация n_1 падает до $0.6n_0$ от максимального значения.

Средний путь, пробегаемой молекулой, растет со временем пропорционально корню из времени, при этом *длина диффузии* равна:

$$l_D = \sigma = \sqrt{2Dt} \qquad (5.5.17)$$

Рост происходит за счет хаотичности случайных блужданий молекул. В связи с этим скорость диффузии падает со временем:

$$v_D = \frac{dl_D}{dt} \sim \frac{1}{\sqrt{t}} \qquad (5.5.18)$$

5.5.4. Термическая диффузия.

Если в объеме V находится смесь газов и в нем создать градиент температуры, то равномерное распределение газа по объему нарушается: обычно в более теплых областях объема увеличивается концентрация легкой компоненты смеси, а в более холодных – тяжелой. Это явление носит название *термической диффузии*.

Тогда при стационарном распределении температур возникает градиент концентраций. Он создает обычную диффузию, а стационарность процесса обмена молекулами обеспечивается термической диффузией. Эти 2 процесса идут в разные стороны.

Природа термической диффузии отличается от явлений переноса, которые обусловлены фактом столкновения молекул между собой. Термодиффузия обуславливается не самим фактом столкновения молекул, а зависимостью частоты столкновений между молекулами от их скорости.

Если силы отталкивания между молекулами записать в виде пропорциональности $F \sim 1/r^m$, то расчет показывает, что при показателе степени $m = 5$ термодиффузия не проявляется. При показателе $m > 5$ горячие области обогащаются более легкими компонентами газа, а при $m < 5$ – наоборот.

5.5.5. Диффузия в твердых телах.

Явления переноса имеют место и в жидкостях, и даже в твердых телах, но механизм этих явлений отличается от механизма в газах. Так, в этом случае (1) не имеет смысла представление о длине свободного пробега и (2) силы взаимодействия очень велики и оказывают постоянное влияние на их движение.

В твердых телах рассматривают три основных механизма диффузии (и самодиффузии):

1. Переход на вакансию. Из своего узла атом переходит в вакантное состояние в соседнем узле. Для этого у атома в узле должна быть достаточно большая энергия колебаний, чтобы покинуть свой узел.
2. Переход атомов в междуузлие, т.е. в пространство между узлами решетки.
3. Обмен атомами в соседних узлах решетки.

Для перехода атома из своего узла необходимо атому сообщить некоторую энергию, позволяющую ему покинуть свое место. Т.е. энергия атома должна быть выше потенциального барьера. Число атомов с такой энергией может быть оценено исходя из распределения Больцмана для концентрации:

$$n \sim exp\left(-\frac{U_a}{T}\right) \tag{5.5.19}$$

где U_a имеет название *энергии активации* диффузии. Для твердых тел энергия активации $\sim 1 эВ$. При этом процесс диффузии также можно описывать уравнениями (5.5.2) и (5.5.13), однако в этом случае коэффициент диффузии зависит от концентрации (5.5.19) и его величина крайне мала. С другой стороны, концентрация и сам коэффициент диффузии резко зависят от температуры.

Явление диффузии используется при создании материалов, в матрицу которых вводятся атомы диффузанта – процесс *допирования*.