

Лекция 12

Теплопроводность. Диффузия. Перекрестные эффекты

Теплопроводность, диффузия, перекрестные эффекты.
Диффузия. Общие понятия. Физические механизмы в газах, жидкостях, твердых телах. Закон Фика. Обобщенный закон Фика. Самодиффузия. Диффузия в бинарной системе. Производство энтропии, связанное с диффузией. Термодинамические множители. Характеристические скорости и системы отсчета. Проверка соотношений взаимности Онзагера. Неизотермическая диффузия. Переопределение потоков и сил. Термодиффузия и диффузионная теплопроводность. Двухкомпонентная система. Коэффициент Соре. Коэффициент Дюфура. Теплота переноса. Стационарное состояние и однородное перемешивание.

В моделях для многокомпонентных сред содержатся поток тепла и диффузионные потоки компонентов

$$\mathbf{J}_k \equiv \rho_k \mathbf{w}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}), \quad \mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v}$$

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0, \quad \rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$$

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k, \quad \sigma_k = \sum_{i=1}^r m_k v_{ki} \Phi_i$$

$$\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sigma_k,$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

При условии $\mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v} = 0$ ($\mathbf{J}_k = 0$) Нам не требуется никаких условий для потока массы, не требуется никаких знаний о диффузии

В адиабатических условиях при изучении быстропротекающих процессов потоком тепла можно пренебречь

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho (g_k + s_k T) \frac{dC_k}{dt} - \alpha_T T \frac{dp^e}{dt}$$

$$\rho C_v \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho h_k \frac{dC_k}{dt} - \alpha_T T K \frac{d\gamma}{dt}$$

С теплопроводностью Вы знакомы из курса теплофизики

1. Диффузия. Общие понятия.

Слово «диффузия» происходит от латинского слова *diffusio*, что в переводе означает «распространение», «растекание».

Имеется множество определений этого явления. Например:

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентраций в системе;

Диффузия – самопроизвольное взаимное проникновение соприкасающихся различных веществ одно в другое;

Диффузия – процесс установления внутри фаз равновесного распределения концентраций, возникающий в результате беспорядочных блужданий элементов системы.

Блуждания обусловлены тепловым движением атомов и молекул (молекулярная диффузия), а также более крупных частиц, взвешенных в газе или жидкости (броуновское движение).

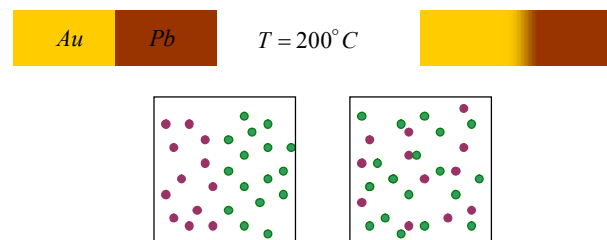
Одновременно с диффузионным переносом частиц посторонних веществ (примесей), неравномерно распределенных в какой-либо среде, происходит самодиффузия - случайное перемещение частиц самой среды, химический состав которой при этом не изменяется.

Иное определение: **Самодиффузия** – процесс выравнивания изотопного состава

Это явление имеет очень широкое распространение, и описание этого явления возможно с разных позиций – с точки зрения микроскопической структуры вещества и с макроскопической точки зрения, когда внутренняя структура вещества (системы) явно не учитывается и не анализируется.

Диффундировать могут молекулы газов, жидкостей и твердых тел.

Первым опытом наблюдения диффузии в твердых телах был опыт английского металлурга Аустена



Что заставляет молекулы газов, жидкостей, вообще частицы разных сортов, перемешиваться?

Перемешивание – результат теплового движения частиц

Стремление к беспорядку – следствие второго закона термодинамики. Второй закон позволяет предсказать направление процессов в зависимости от условий, в которых они происходят.

2. Физические механизмы диффузии в разных средах

Механизмы диффузионных перемещений молекул в средах в различных агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом – существенно различаются.

Диффузия в газах осуществляется в процессе беспорядочного движения молекул и определяется длиной свободного пробега $\langle \lambda \rangle$

Диффузия в газах непосредственно связана с другими явлениями переноса – теплопроводностью и внутренним трением (вязкостью). Например, как правило

Коэффициент диффузии в газах = коэффициенту температуропроводности

В соответствии с кинетической теорией
$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{3} \sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0 \quad (1)$$

$\langle v \rangle$ - средняя скорость молекул

σ - их эффективный диаметр

n_0 - число молекул в единице объема

$$D \sim p^{-1} \quad (2)$$

К-т диффузии
зависит от
температуры:

$$D \sim T^{1/2} \text{ при } V = \text{const}$$

$$D \sim T^{3/2} \text{ при } p = \text{const} \quad (3)$$

В случае взаимной диффузии под σ можно понимать средний диаметр молекул

D увеличивается с уменьшением молекулярного веса

Порядок изменения
при нормальном
давлении и $T=0^\circ\text{C}$:

см²/с

бром в аргоне - $D = 0,0861$ бром в метане $D = 0,156$

Кислород в азоте $D = 0,203$ Бензол в

Водород в азоте $D = 0,739$ воздухе $D = 0,0751$

Диффузия в жидкостях

Тепловое движение в жидкости не имеет такого простого характера, как в газах. Каждая молекула (атом) в жидкости значительную часть времени пребывает в некоторой области пространства, колеблясь около своего временного положения равновесия. По истечении своего среднего времени пребывания в данном месте молекула может совершить скачок на расстояние порядка среднего расстояния между соседними частицами. Такое представление хорошо согласуется с закономерностями самодиффузии простых одноатомных жидкостей. В жидкостях со сложными молекулами большую роль играет геометрия и ориентация относительно соседей. В случае крупных частиц механизм диффузии напоминает движение шарика в вязкой жидкости.

Для мелких частиц:
$$D \approx D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad D_0 \sim 1-10^{-4} \text{ см}^2/\text{с} \quad (4)$$

Для диффузии крупных частиц
$$D \sim \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

η - вязкость растворителя, r - радиус частиц

Порядок изменения
при нормальном
давлении:

CuSO_4 в водном растворе ($T=17^\circ\text{C}$) $0,23 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{сутки}$

HCl $2,12 \cdot 10^3$

AgCl в расплаве KCl , LiCl $3,98$

нафталин в бензоле ($T=7,6^\circ\text{C}$) $1,03 \cdot 10^3$

Диффузия в твердых телах

Также имеет своей причиной тепловые движения частиц. Однако, если в газах основной вид теплового движения действительно совпадает с блужданиями, то в твердых телах основной вид теплового движения – колебания около положения равновесия, что не совпадает с блужданиями. Газы перемещаются в твердых телах в виде атомов или ионов по междоузлиям кристаллической решетки или по вакантным местам.

Во многих случаях для совершения элементарного акта перехода частице приходится преодолевать энергетический барьер, так что выполняется соотношение

$$D \approx D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

Основу для статистического представления о диффузии в твердых телах дал А.Эйнштейн, показав, что коэффициент диффузии выражается через величину «элементарного акта» блуждания δ и время, приходящееся на одно блуждание

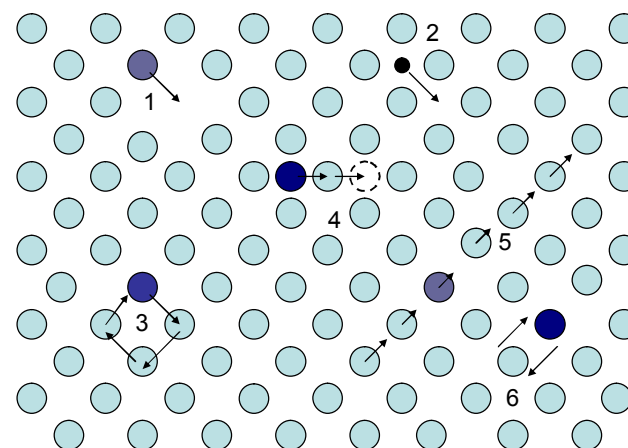
$$D = k\delta^2/\tau \quad (7)$$

Коэффициент k зависит от числа последовательных положений, которые может занимать диффундирующая частица

В кристалле δ связана с параметрами решетки

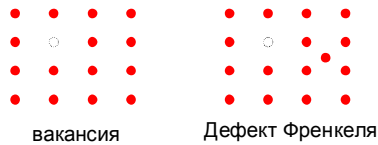
Величина D в твердых телах зависит от структуры кристалла, наличия примесей, неоднородностей и механизма диффузии

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДИФфузии В КРИСТАЛЛАХ



1. вакансионный; 2. простой межузельный; 3. циклический обменный;
4. межузельный механизм вытеснения; 5. краудсионный; 6. простой обменный

Самодиффузия, т.е. диффузия молекул, из которых состоит сама кристаллическая матрица, протекает с помощью дефектов. На рисунке показаны вакансии и дефект Френкеля, перемещению которых обязан процесс самодиффузии в твердых материалах. **Дефект Френкеля** – это вакансия, образовавшаяся в результате перемещения атома в междоузельное положение



Механизм процесса самодиффузии молекул **жидкости** в значительной степени подобен диффузии в кристаллах, поскольку подавляющее большинство молекул находится в «квазикристаллической клетке» окружающих частиц

Большой вклад в процесс самодиффузии вносит перемещение протяженных дефектов – **дислокаций**. С термодинамической точки зрения идеальных кристаллических решеток не существует: даже в совершенных кристаллах всегда существует некоторая равновесная концентрация дефектов, и всегда протекают процессы диффузионного перемещения молекул.

Любой дефект повышает энергию кристалла, т.е. образование дефекта есть энергетически невыгодный процесс. Однако при любой температуре установление термодинамического равновесия предполагает некоторое, определяемое распределением Максвелла-Больцмана, заселение энергетически невыгодных состояний.

Второе (кроме дефектов) важное **отличие** механизма перемещения частиц в конденсированной фазе **от диффузии в газе** носит название **"клеточный эффект"**. Это отличие с очевидностью следует из рассмотренных на рисунках механизмов. Действительно, если две молекулы в газе могут прореагировать между собой только в течение достаточно короткого времени контакта в ходе их столкновения, то **в конденсированной фазе две молекулы, встретившиеся в «клетке» матрицы, долгое время остаются в соседних узлах квазикристаллической решетки**. Значительное время ожидания следующего скачка может «использоваться» молекулами для протекания реакции.

Диффузионные закономерности могут быть использованы не только для описания процессов физического перемещения молекул. Они могут описывать также другие процессы движения частиц. В качестве примера можно привести эстафетный механизм перемещения радикальных центров. Другой пример - процесс перемещения протонов в кристаллах воды и других веществ, образующих водородные связи. Необычно высокая электропроводность таких кристаллов объясняется эстафетным переносом протона от одной молекулы воды к другой по направлению водородной связи.

- Броуновское движение коллоидных частиц;
- Эволюция Галактик;
- Миграция микроорганизмов, белков;
- Расселение особей

3. Законы Фика

Первый закон Фика (1855 г.) выражает экспериментально наблюдаемую пропорциональность между градиентом концентрации частиц какого-либо сорта и соответствующим диффузионным потоком (характеристика движения частиц):

$$j_A = -D_A \nabla n_A \quad (8)$$

$[j_A] = \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ – диффузионный поток

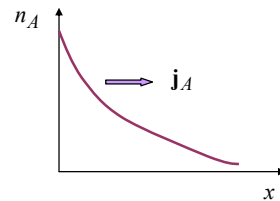
n_A, n_B – число частиц (штук, атомов, молей) сорта A, B в единице объема

D_A – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$

Относительные молярные концентрации:

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (9)$$

$$y_A + y_B = 1$$



В 1855 г. Адольфу Фику было 26 лет. Он был не физиком, и не химиком, а физиологом (ассистентом профессора анатомии в Цюрихе)! Он был просто человеком высокой научной культуры. В 1856 г. он опубликовал книгу под названием «Medical Physics».

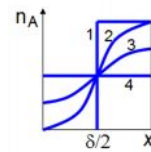
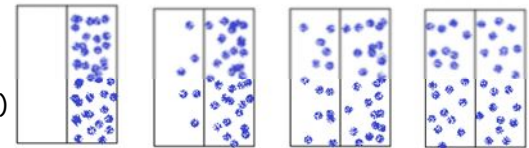
3. Законы Фика

Второй закон Фика связывает пространственное и временное изменение концентрации и устанавливается из первого закона при учете закона сохранения вещества.

Например, если в одномерном кристалле примесь была каким-либо способом размещена так, что в одной части кристалла $n_A = 0$, а в другой его части $n_A = n_{A0}$, то **в некоторых условиях** за вполне определенное время в этом кристалле должно установиться однородное распределение концентрации примеси.

$$j_A = -D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial n_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j_A$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} \right); \quad (10)$$



$$t = 0: \quad n_A = \begin{cases} 0, & 0 \leq x < \delta/2; \\ n_{A0}, & \delta/2 \leq x \leq \delta. \end{cases} \quad (11)$$

$$D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \delta \quad (12)$$

$X_A = \frac{\partial n_A}{\partial x}$ – сила, приводящая к перераспределению концентрации элемента

4. Диффузия и конвекция

При заданной температуре и постоянном давлении возникающая скорость транспорта (диффузии) пропорциональна только градиенту концентраций

Первый закон Фика $\mathbf{j}_A = -D_M \nabla n_A$ (13)

В газах и жидкостях наблюдается т.н. вихревая или **турбулентная диффузия** – возникает дополнительный перенос вещества в потоке, связанный с перемешиванием макроскопических объемов жидкости

$$\mathbf{j}_A = -(D_M + D_T)\nabla n_A \quad (14)$$

В подвижной среде в общем случае для описания процессов перемешивания, кроме диффузии, требуется учитывать еще и конвекцию.

Второй закон Фика $\rho \frac{dn_A}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_A, \quad \frac{d...}{dt} = \frac{\partial ...}{\partial t} + \mathbf{v}_m \cdot \nabla ...$ (15)

включает среднюю молярную скорость

$$\mathbf{v}_m(n_A + n_B) = \mathbf{v}_A n_A + \mathbf{v}_B n_B$$

или

$$\mathbf{v}_m = \mathbf{v}_A y_A + \mathbf{v}_B y_B \quad (16)$$

В этом случае говорят, что для описания диффузии используется система отсчета частиц

Простейшие задачи – вполне аналогичны задачам теплопроводности

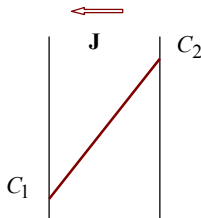
$$\cancel{\rho \frac{\partial C}{\partial t}} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$0 = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

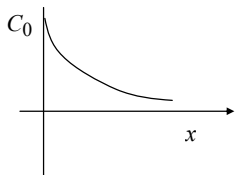
$$x=0:C=C_1; \quad x=h:C=C_2$$

$$C = Ax + B$$

$$C_1 = A \cdot 0 + B; \quad C_2 = A \cdot h + B$$



Если $\sqrt{Dt_*} \ll h$, задачу о насыщении пластины можно сформулировать как для бесконечной области



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

$$x = 0 : C = C_0$$

$$x \rightarrow \infty : \partial C / \partial x = 0$$

$$t = 0 : C = C_0$$

Решение имеет вид:

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$erfc(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy$$


Во многих ситуациях удобнее перейти от мольных концентраций к массовым, или от числа молей к парциальным плотностям, от мольных потоков – к массовым. В этом случае диффузия описывается в системе отсчета центра масс. Тогда первый и второй законы Фика выглядят следующим образом:

$$n_A = \frac{\rho_A}{m_A}, \quad n_B = \frac{\rho_B}{m_B}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_A &= -D_A \rho \nabla C_A \quad \text{кг/(м}^2\text{с)} \\ \rho \frac{dC_A}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_A \end{aligned} \quad (17)$$

Одномерное уравнение в «подвижной» среде

$$\rho \left(\frac{\partial C_A}{\partial t} + V \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (18)$$



конвекция

диффузия

Для жидкостей и газов часто справедливо приближение $D_p \approx const$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (19)$$

Оба способа описания диффузии эквивалентны

Обобщенный закон Фика
$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{l=1} D_{kl} \nabla C_l \quad (20)$$

D_{kl} - парциальные коэффициенты диффузии

$$\sum_{k=1}^n C_k = 1 \quad (21)$$

В частном случае трехкомпонентной системы имеем:

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1$$

$$\mathbf{J}_1 = -\rho[D_{11}\nabla C_1 + D_{12}\nabla C_2],$$

$$\mathbf{J}_2 = -\rho[D_{21}\nabla C_1 + D_{22}\nabla C_2],$$

В общем случае:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{J}_1 = -\rho[D_{11}\nabla C_1 + D_{12}\nabla C_2 + ... + D_{1n}\nabla C_n] \\ \mathbf{J}_1 = -\rho[D_{21}\nabla C_1 + D_{22}\nabla C_2 + ... + D_{2n}\nabla C_n] \\ \\ \mathbf{J}_n = -\rho[D_{n1}\nabla C_1 + D_{n2}\nabla C_2 + ... + D_{nn}\nabla C_n] \end{array} \right. \quad \left(\begin{array}{cccc} D_{11} & D_{12} & & D_{1n-1} \\ D_{21} & D_{22} & & D_{2n-1} \\ ... & ... & & ... \\ D_{(n-1)1} & D_{(n-1)2} & & D_{(n-1)(n-1)} \end{array} \right)$$

Уравнения баланса
компонентов:

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k$$

$$\longrightarrow \rho \frac{dC_k}{dt} = \rho \left(\frac{\partial C_k}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_k \right) = \sum_{l=1}^{n-1} \nabla \cdot [\rho D_{kl} \nabla C_l] \quad (22)$$

Частные варианты:

1) В «неподвижной» среде:

$$\rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = \sum_{l=1}^{n-1} \nabla \cdot [\rho D_{kl} \nabla C_l] \quad (23)$$

Если $\rho = \text{const}$:

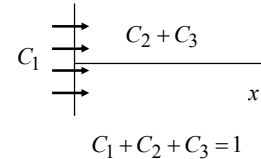
$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \sum_{l=1}^{n-1} \nabla \cdot [D_{kl} \nabla C_l]$$

2) Все частицы движутся с одной скоростью – «нет явления диффузии» (это можно **показать строго**)

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_k = 0 \quad (24)$$

(пример – газ, движущийся с большой скоростью; собственно диффузией можно пренебречь). Это и будет гидродинамическое приближение.

Простейшая задача о насыщении бинарной смеси (сплава) третьим компонентом

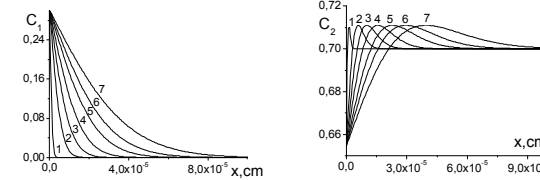


$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2},$$

$$x = 0: C_1 = C_{10}; \quad \mathbf{J}_2 = -D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x} = 0$$

$$x \rightarrow \infty: \mathbf{J}_2 = 0; \quad t = 0: C_1 = 0; C_2 = 0,5$$



$$D_{11} = 2,5 \cdot 10^{-8}, D_{12} = 10^{-8}, D_{21} = 7,0 \cdot 10^{-9}, D_{22} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$$

Коэффициенты диффузии выбраны таким образом, чтобы проиллюстрировать «нелинейный характер» взаимодействия потоков.

$$t = 1, 2, 5 \cdot 10^{-5}; 2, 5 \cdot 10^{-4}; 3, 1, 5 \cdot 10^{-3}; 4, 3, 5 \cdot 10^{-3}; 5, 7, 5 \cdot 10^{-3}; \\ 6, 1, 25 \cdot 10^{-2}; 7, 2, 25 \cdot 10^{-2} \text{ с}$$

5. Термодинамическая теория диффузии

Уравнение Гиббса

$$dg = -sdT + \gamma dp^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (25)$$

$$g = u - p^e \gamma - Ts \quad g = g(T, p^e, C_k) \quad (26)$$

Из (25) при условии $T = \text{const}, p = \text{const}$:

$$(dg)_{T,p} = \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (27)$$

Так как $g = \sum_{k=1}^n g_k C_k$: $dg = \sum_{k=1}^n (g_k dC_k + C_k dg_k)$ подставим в (27)

$$\sum_{k=1}^n C_k dg_k = 0, T = \text{const}; p = \text{const} \quad (28)$$

Получим соотношение
Гиббса-Дюгема:

$$\sum_{k=1}^n C_k dg_k = 0, T = \text{const}; p = \text{const} \quad (29)$$

В уравнениях баланса для компонентов
нам нужно найти диффузионный поток
компонента

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k, \quad (30)$$

Воспользуемся теорией Онзагера и вторым законом термодинамики.

Воспользуемся уравнениями:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s$$

Следует из основной
формы уравнения Гиббса

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \rho \frac{dC_k}{dt}$$

Если система не обменивается энергией с окружающей средой и не совершает никакой работы, то

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \rho \frac{dC_k}{dt}$$

Производные концентраций найдем из уравнений баланса для компонентов

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} (-\nabla \cdot \mathbf{J}_k) \quad (31)$$

Простые преобразования:

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right) = \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) + \frac{g_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k \longrightarrow \frac{g_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \nabla \cdot \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right) - \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right)$$

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sum_{k=1}^n \left[\nabla \cdot \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right) - \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right]$$

Сравниваем с
уравнением баланса
энтропии

$$\mathbf{J}_s = - \sum_{k=1}^n \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right); \quad \sigma_s = \sum_{k=1}^n \left[- \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right] \quad (32)$$

Т.о., мы нашли производство энтропии, связанное только с явлением диффузии:

В соответствии со вторым законом термодинамики производство энтропии – величина неотрицательная. Тогда в соответствии с теорией Онзагера, для этого достаточно

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{j=1}^n L_{kj} \nabla \left(\frac{g_j}{T} \right) \quad (33)$$

$$\mathbf{X}_j = - \nabla \left(\frac{g_j}{T} \right) \quad \text{обобщенные термодинамические силы}$$

В соответствии с теорией Онзагера:

$$L_{kk} \geq 0; \quad \|L_{ki}\| \geq 0; \quad \begin{array}{l} \text{Все главные миноры матрицы} \\ \text{феноменологических коэффициентов} \\ \text{также неотрицательны} \end{array}$$

Эти соотношения справедливы для любых сред – газов, жидкостей и твердых тел

Если температура – постоянная величина, то ее можно вынести из-под знака производной

Найдем коэффициенты $\beta_i^{(j)}$: $g_j = g_{j0} + RTm_j^{-1} \ln C_j \gamma_j$ Л.6

$$\begin{aligned} \beta_i^{(j)} &= \left(\frac{\partial g_j}{\partial C_i} \right)_{C_i \neq i} = \frac{RT}{m_j} \frac{\partial}{\partial C_i} \ln(C_j \gamma_j) = \frac{RT}{m_j} \frac{\partial}{\partial C_i} [\ln(C_j) + \ln(\gamma_j)] = \\ &= \frac{RT}{m_j} \left[\frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial C_i} + \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial C_i} \right] = \frac{RT}{m_j C_j} \left[\delta_{ji} + \frac{C_j}{C_i} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_i} \right] = \frac{RT}{m_j C_j} g_{ji} \quad (38) \end{aligned}$$

$$g_{ji} = \delta_{ji} + \frac{C_j}{C_i} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_i} \quad \text{– термодинамические множители} \quad (39)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial C_i} = \delta_{ji} = \begin{cases} 1, j = i; \\ 0, j \neq i. \end{cases} \quad (40)$$

Зная зависимость химических потенциалов от состава, можем рассчитать термодинамические множители явно. Различные теории имеются в статистической физике и теории растворов: идеальные, регулярные растворы, раствор Ван-Лаара; теория Вагнера, квазихимические модели и др.

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T} \nabla g_j \quad (34)$$

$$(dg)_{T,p} = \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (27) \Rightarrow g_k = g_k(C_j) \Rightarrow (dg)_{T,p} = \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j \quad (35)$$

Это – тоже
соотношения
Максвелла!!!

$$\beta_j^{(k)} = \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial C_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_j \partial C_k} \right) = \left(\frac{\partial g_j}{\partial C_k} \right) = \beta_k^{(j)} \quad (36)$$

$$\text{Вместо (36):} \quad \nabla g_k = \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} \nabla C_l \quad \text{и} \quad \nabla g_j = \sum_{i=1}^n \beta_i^{(j)} \nabla C_i \quad \text{подставляем в (34)}$$

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T} \sum_{i=1}^n \beta_i^{(j)} \nabla C_i = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{T} \left(\sum_{j=1}^n \beta_i^{(j)} L_{kj} \right) \nabla C_i \quad (37)$$

Теперь нам осталось учесть, что из n потоков независимы n-1, и из n концентраций также независимы только n-1

Строгие выкладки приводят к соотношениям обобщенного закона Фика. В отличие от него имеются ограничения на величины и знаки коэффициентов. Более того, появляется возможность рассчитать перекрестные коэффициенты.

Примеры:

Бинарная система

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0 \quad C_1 + C_2 = 1$$

$$\sigma_s = \mathbf{J}_1 \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2 \mathbf{X}_2 = \mathbf{J}_2 (\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1) = \mathbf{J}_1 (\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) \quad (41)$$

$$\mathbf{X}_1 = - \frac{\nabla g_1}{T}; \quad \mathbf{X}_2 = - \frac{\nabla g_2}{T} \quad (42)$$

$$\text{Из соотношения Гиббса-Дюгема:} \quad C_1 \nabla g_1 + C_2 \nabla g_2 = 0 \Rightarrow \nabla g_2 = - \frac{C_1}{C_2} \nabla g_1$$

$$\mathbf{J}_1 = - \frac{L_{11}}{T} (\nabla g_1 - \nabla g_2) = - \frac{L_{11}}{T} \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \nabla g_1 \quad (43)$$

Если речь идет об идеальном растворе, то

$$g_1 = g_{10} + RTm_1^{-1} \ln C_1, \quad \gamma_1 = 1; \quad C_1 \ll C_2$$

и

$$\mathbf{J}_1 \approx - \frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \nabla C_1 = - \rho D_1 \nabla C_1 \quad (44)$$

Если C_1 – концентрация изотопа C_2 , то (44) будет уравнением для самодиффузии, и соответствующий коэффициент – коэффициент самодиффузии.

Самодиффузия

Действительно, самодиффузию можно исследовать в смеси двух изотопов, которую можно рассматривать как смесь идеальных газов, для которых справедливо

$$g_i = RTm_i^{-1} \ln C_i \quad \Longrightarrow$$

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{T} L_{ii} \frac{\partial g_i}{\partial C_i} \nabla C_i = -\frac{RL_{ii}}{C_i m_i} \nabla C_i$$

В силу первого закона Фика

$$\mathbf{J}_i = -D_i^* \rho \nabla C_i, \quad i=1,2 \quad \Longrightarrow$$

$$D_i^* = \frac{RL_{ii}}{C_i m_i \rho} \quad \text{и} \quad \frac{D_i^* C_i m_i \rho}{R} = L_{ii} \quad (45)$$

Если газ неидеальный

$$g_i = RTm_i^{-1} \ln(C_i \gamma_i) + g_{i0}$$

$$\mathbf{J}_i = -\frac{RL_{ii}}{m_i C_i} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \nabla C_i = -\rho D_{ii} \nabla C_i, \quad D_{ii} = D_i^* g_{ii}$$

$$g_{ii} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \quad - \text{термодинамический множитель}$$

Диффузия играет важную роль в различных областях науки и техники, в процессах, происходящих в живой и неживой природе. Она оказывает влияние на протекание или определяет механизм и кинетику химических реакций, а также многих физ.-хим. процессов и явлений: мембранных, испарения, конденсации, кристаллизации, растворения, набухания, горения, каталитических, хроматографических, люминесцентных, электрических и оптических в полупроводниках, замедления нейтронов в ядерных реакторах и т. д. Большое значение имеет диффузия при образовании на границах фаз двойного электрического слоя, диффузиофорезе и электрофорезе, в электрохимических методах анализа и процессах, в фотографических процессах для быстрого получения позитивного изображения и др. Диффузия служит основой многих распространенных технических операций: спекания порошков, химико-термической обработки металлов (например, азотирования и цементации сталей), гомогенизации сплавов, металлизации и сварки материалов, дублирования кожи и меха, крашения волокон. Диффузия - одна из стадий многочисленных химико-технологических процессов; представления о диффузионном переносе вещества используют при моделировании структуры потоков в химических реакторах и др. Роль диффузии существенно возросла в связи с необходимостью создания материалов с заранее заданными свойствами для развивающихся областей техники (ядерной энергетики, космонавтики, радиационных и плазмохимических процессов и т. п.). Знание законов, управляющих диффузией, позволяет предупреждать нежелательные изменения в изделиях, происходящие под влиянием высоких нагрузок и температур, облучения и т. д. Закономерностям диффузии подчиняются процессы физико-химической миграции элементов в земных недрах и во Вселенной, а также процессы жизнедеятельности клеток и тканей растений и живых организмов.

При описании диффузии в твердых средах имеются особенности. Но уже выписанных соотношений достаточно для решения ряда практически полезных задач.

Характеристические скорости и системы отсчета

Массовый поток $\mathbf{J}_k = \rho_k \mathbf{w}_k, \quad [\mathbf{J}_k] = \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

Мольный поток $\mathbf{j}_k = n_k \mathbf{w}_k, \quad [\mathbf{j}_k] = \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

Диффузионные скорости также можно определить по-разному. $\mathbf{w}_k = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}^\alpha$
по отношению к выбранной системе отсчета

\mathbf{v}^α - характеристическая скорость

Уже знаем два вида скоростей:

Скорость центра масс $\mathbf{v}^\alpha = \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n C_k \mathbf{v}_k, \quad \sum_{k=1}^n C_k = 1, \quad C_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (1)$

Средняя скорость «частиц» $\mathbf{v}^\alpha = \mathbf{v}^m = \sum_{k=1}^n y_k \mathbf{v}_k, \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1, \quad y_i = \frac{n_i}{n} \quad (2)$

«Различным» концентрациям соответствуют и «различные» химические потенциалы:

$$g_k = \frac{RT}{m_k} \ln a_k + g_{k0}, \quad a_k = \gamma_k C_k \quad (3)$$

$$g_k^m = RT \ln a_k + g_{k0}^m, \quad a_k = \gamma_k y_k \quad (4)$$

Диффузионные и массовые потоки определяем следующим образом:

$$\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) \quad \mathbf{j}_k^\alpha = n_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^\alpha) \quad \text{и} \quad \mathbf{J}_k^\alpha = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^\alpha) \quad (5)$$

$$\text{Тогда в системе отсчета центра масс имеем } \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0, \quad (6)$$

$$\text{а в системе отсчета «частиц»} \quad \sum_{k=1}^n \mathbf{j}_k = 0 \quad (7)$$

$$\text{Действительно: } \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k - \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v} = 0$$

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{j}_k = \sum_{k=1}^n n_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^m) = \sum_{k=1}^n n_k \mathbf{v}_k - \sum_{k=1}^n n_k \mathbf{v}^m = 0$$

Выбор системы отсчета связан с выбором сечения, через которое проходят частицы.

$$\text{Исторически в теории диффузии популярна система отсчета Фика:} \quad \sum_{k=1}^n \mathbf{j}_k \omega_k = 0 \quad (8)$$

ω_k - парциальный молярный объем

Следовательно, для бинарной системы: $\mathbf{j}_1\omega_1 = -\mathbf{j}_2\omega_2$

Из соотношения Гиббса-Дюгема (в соответствующих единицах):

$$n_1\nabla g_1 + n_2\nabla g_2 = 0 \Rightarrow \nabla g_2 = -\frac{n_1}{n_2}\nabla g_1$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_s &= \mathbf{J}_1\mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2\mathbf{X}_2 \\ \mathbf{X}_1 &= -\frac{\nabla g_1}{T}; \mathbf{X}_2 = -\frac{\nabla g_2}{T} \end{aligned} \right\} \sigma_s = -\frac{1}{T}\left(\mathbf{j}_1 - \frac{n_1}{n_2}\mathbf{j}_2\right)\nabla g_1 = -\frac{1}{T}\left(1 + \frac{n_1\omega_1}{n_2\omega_2}\right)\mathbf{j}_1 \cdot \nabla g_1 \geq 0$$

$$\Rightarrow \mathbf{j}_1 = -L_{11}\frac{1}{T}\left(1 + \frac{n_1\omega_1}{n_2\omega_2}\right)\nabla g_1 = -L_{11}\frac{1}{T}\left(1 + \frac{n_1\omega_1}{n_2\omega_2}\right)\left(\frac{\partial g_1}{\partial n_1}\right)\nabla n_1 = -D_1\nabla n_1 \quad (9)$$

$$L_{11} = \frac{D_1T}{\left(1 + \frac{n_1\omega_1}{n_2\omega_2}\right)\left(\frac{\partial g_1}{\partial n_1}\right)} \quad (10)$$

Если n_1 – растворенное вещество; n_2 – растворитель и $n_1 \ll n_2$ $\gamma_1 = 1$

$$\frac{\partial g_1}{\partial n_1} = \frac{RT}{(n_1 + n_2)} \frac{\partial \ln y_1}{\partial y_1} = \frac{RT}{(n_1 + n_2)y_1} = \frac{RT}{n_1} \quad \text{и} \quad L_{11} = \frac{D_1n_1}{R}$$

Чтобы проверить соотношения взаимности Онзагера, требуется, как минимум, **трехкомпонентная система**

$$T = const \quad n_1\nabla g_1 + n_2\nabla g_2 + n_3\nabla g_3 = 0$$

$$\sigma_s = \mathbf{j}_1\mathbf{X}_1 + \mathbf{j}_2\mathbf{X}_2 + \mathbf{j}_3\mathbf{X}_3 \geq 0 \quad (11)$$

$$\mathbf{X}_1 = -\frac{\nabla g_1}{T}; \mathbf{X}_2 = -\frac{\nabla g_2}{T}; \mathbf{X}_3 = -\frac{\nabla g_3}{T}$$

$$\mathbf{j}_1\omega_1 + \mathbf{j}_2\omega_2 + \mathbf{j}_3\omega_3 = 0 \quad \text{«3» - растворитель}$$

Исключим из (11) то, что относится к растворителю:

$$\nabla g_3 = -\frac{1}{n_3}(n_1\nabla g_1 + n_2\nabla g_2)$$

$$\mathbf{j}_3 = -\frac{1}{\omega_3}(\mathbf{j}_1\omega_1 + \mathbf{j}_2\omega_2)$$

$$\sigma_s = -\left[\mathbf{j}_1\frac{\nabla g_1}{T} + \mathbf{j}_2\frac{\nabla g_2}{T} + \frac{1}{T}\left[-\frac{1}{\omega_3}(\mathbf{j}_1\omega_1 + \mathbf{j}_2\omega_2)\right] \cdot \left[-\frac{1}{n_3}(n_1\nabla g_1 + n_2\nabla g_2)\right]\right] =$$

$$\sigma_s = \mathbf{F}_1\mathbf{j}_1 + \mathbf{F}_2\mathbf{j}_2 \geq 0 \quad (12)$$

Это привело к
переопределению
сил

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{F}_1 &= -\frac{1}{T}\left[\left(1 + \frac{n_1\omega_1}{n_3\omega_3}\right)\nabla g_1 + \frac{n_2\omega_1}{n_3\omega_3}\nabla g_2\right] \\ \mathbf{F}_2 &= -\frac{1}{T}\left[\left(1 + \frac{n_2\omega_2}{n_3\omega_3}\right)\nabla g_2 + \frac{n_1\omega_2}{n_3\omega_3}\nabla g_1\right] \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Феноменологические соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11}\mathbf{F}_1 + L_{12}\mathbf{F}_2 \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21}\mathbf{F}_1 + L_{22}\mathbf{F}_2 \end{aligned} \quad (I)$$

Для некоторых трехкомпонентных систем экспериментальные данные в пределах ошибок эксперимента подтверждают соотношения взаимности

Для проверки соотношения взаимности ($L_{12}=L_{21}$), нужно связать феноменологические коэффициенты с экспериментально измеряемыми коэффициентами диффузии D_{ik}

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -D_{11}\nabla n_1 - D_{12}\nabla n_2 \\ \mathbf{J}_2 &= -D_{21}\nabla n_1 - D_{22}\nabla n_2 \end{aligned} \quad (II)$$

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}\left[-\frac{1}{T}\left[\left(1 + \frac{n_1\omega_1}{n_3\omega_3}\right)\nabla g_1 + \frac{n_2\omega_1}{n_3\omega_3}\nabla g_2\right]\right] - L_{12}\left[\frac{1}{T}\left[\left(1 + \frac{n_2\omega_2}{n_3\omega_3}\right)\nabla g_2 + \frac{n_1\omega_2}{n_3\omega_3}\nabla g_1\right]\right]$$

$$\mathbf{J}_2 = -L_{21}\left[-\frac{1}{T}\left[\left(1 + \frac{n_1\omega_1}{n_3\omega_3}\right)\nabla g_1 + \frac{n_2\omega_1}{n_3\omega_3}\nabla g_2\right]\right] - L_{22}\left[\frac{1}{T}\left[\left(1 + \frac{n_2\omega_2}{n_3\omega_3}\right)\nabla g_2 + \frac{n_1\omega_2}{n_3\omega_3}\nabla g_1\right]\right]$$

Выражаем градиенты химических потенциалов через градиенты концентраций:

$$\nabla g_1 = \frac{\partial g_1}{\partial n_1}\nabla n_1 + \frac{\partial g_1}{\partial n_2}\nabla n_2; \quad \nabla g_2 = \frac{\partial g_2}{\partial n_1}\nabla n_1 + \frac{\partial g_2}{\partial n_2}\nabla n_2$$

Подставляем их в систему (I). В результате получим:

$$\begin{aligned} F_1 &= -a\nabla n_1 - b\nabla n_2; \\ F_2 &= -c\nabla n_1 - d\nabla n_2; \end{aligned} \quad \text{Дома: найти a,b,c,d}$$

Следовательно:

$$\mathbf{J}_1 = -[L_{11}a + L_{12}c]\nabla n_1 - [L_{11}b + L_{12}d]\nabla n_2$$

$$\mathbf{J}_2 = -[L_{21}a + L_{22}c]\nabla n_1 - [L_{21}b + L_{22}d]\nabla n_2$$

Сравнивая две системы для потоков, придем к соотношениям:

$$L_{11} = \frac{dD_{11} - bD_{12}}{ad - bc}; \quad L_{12} = \frac{aD_{12} - cD_{11}}{ad - bc};$$

$$L_{21} = \frac{dD_{21} - bD_{22}}{ad - bc}; \quad L_{22} = \frac{aD_{22} - cD_{21}}{ad - bc}$$

Соотношения взаимности сводятся к следующему: $aD_{12} + bD_{22} = cD_{11} + dD_{21}$

Неизотермическая диффузия

Для системы, в которой есть явления теплопроводности и диффузии, но которая не совершает работы расширения

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} d\gamma - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} dC_k = \frac{du}{T} - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} dC_k$$

du и dC_k найдем из уравнений баланса: $\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - p \nabla \cdot \mathbf{v}$ и $\rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k$,

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} (-\nabla \cdot \mathbf{J}_T) - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} (-\nabla \cdot \mathbf{J}_k) = \quad (14)$$

$d\gamma = 0$ означает и $\nabla \cdot \mathbf{v}$

$$= -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k =$$

$$= -\nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_T}{T} - \mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2} + \sum_{k=1}^n \left(\nabla \cdot \left(\frac{g_k}{T} \mathbf{J}_k \right) - \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right) =$$

$$= -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n g_k \mathbf{J}_k}{T} \right) - \mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n g_k \mathbf{J}_k}{T} \quad \sigma_s = -\mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \quad (15)$$

Для различных приложений потоки и силы удобно переопределить

$$\sigma_s = -\mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) = -\mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^n \left(\mathbf{J}_k g_k \nabla \frac{1}{T} + \frac{\mathbf{J}_k}{T} \nabla (g_k) \right) =$$

$$= -\mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^n \left(-\mathbf{J}_k g_k \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbf{J}_k}{T} \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_{C_j} \nabla T + \frac{\mathbf{J}_k}{T} \nabla (g_k)_T \right) = \quad (16)$$

$$(dg_k)_p = -s_k dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_i} \right)_{T,p} dC_i - \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_{C_i} = -s_k$$

Все подчеркнутые слагаемые собираются вместе

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k \quad (17) \quad h_k = g_k + Ts_k$$

Тогда найдем новое определение потока энтропии

$$\mathbf{J}_s = -\frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n (h_k - Ts_k) \mathbf{J}_k}{T} = -\frac{\mathbf{J}_q}{T} - \sum_{k=1}^n s_k \mathbf{J}_k = \mathbf{J}_s' \quad (18)$$



$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s = -\nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n g_k \mathbf{J}_k}{T} \right] - \frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \frac{g_k \sigma_k}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[(\nabla g_k)_T - h_k \frac{\nabla T}{T} \right] \right]$$

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_q + \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k, \quad \text{Подставим в это уравнение:}$$

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s = -\nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{J}_q + T \sum_{k=1}^n s_k \mathbf{J}_k}{T} \right] - \frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \frac{g_k \sigma_k}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot (\nabla g_k)_T \right]$$

Результат не изменился.

Если имеется внешняя массовая сила, то производство энтропии, связанное с диффузионными процессами, принимает вид

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot [(\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k]$$

Термодиффузия и диффузионная теплопроводность

Взаимодействие между потоками тепла и вещества описывают два эффекта – **эффект Соре** и **эффект Дюфура**.

В эффекте Соре поток тепла порождает поток вещества

В эффекте Дюфура при смешении веществ выделяется теплота

Производство энтропии, связанное с процессами теплопроводности и диффузии

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot (\nabla g_k)_{p,T} \right] \quad (1)$$

В замкнутой системе $\mathbf{J}_q = 0$ при постоянном объеме изменение энтальпии из-за изменения состава равно «обмену теплоты с внешней средой»:

$$\mathbf{J}_T = \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k h_k \quad (2)$$

В открытой системе при фиксированном объеме обмен теплотой определяется разностью между изменением энергии вследствие теплопроводности и изменением энтальпии, обусловленными потоком вещества

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k$$

Теперь можем определить коэффициенты диффузии и теплопроводности:

$$D_1 = \frac{L_{11}}{T\rho} \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1} \quad (7)$$

$$\lambda_T = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (8)$$

Соотношение взаимности: $L_{q1} = L_{1q}$ (9)

Перекрестный поток $-(L_{1q}/T^2) \nabla T$ обычно представляют в виде

$$-(L_{1q}/T^2) \nabla T = -C_1 D_T \rho \nabla T \quad (10)$$

D_T – коэффициент термодиффузии

→ Поток вещества пропорционален концентрации

Коэффициент Соре: $s_T = \frac{D_T}{D_1} = \frac{L_{1q}}{D_1 T^2 C_{1\rho}}$ (11)

В закрытой системе из-за потока теплоты устанавливается градиент концентрации. Полагая, что $\mathbf{J}_1 = 0$, найдем стационарное распределение C_1

(появление плотности связано с тем, что рассматриваем массовые потоки)

Двухкомпонентная система

$$p = \text{const} \quad dg = -sdT + g_1 dC_1 + g_2 dC_2 \quad (3)$$

или

$$(dg)_T = g_1 dC_1 + g_2 dC_2$$

1) Так как $dg = d(g_1 C_1 + g_2 C_2)$, то

Уравнение Гиббса-Дюгема $\left\{ \begin{array}{l} C_1 (\nabla g_1)_{T,p} + C_2 (\nabla g_2)_{T,p} = 0 \\ \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_1 = 0 \end{array} \right. \quad (4)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sigma_s &= \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \left[\mathbf{J}_1 \frac{(\nabla g_1)_{p,T}}{T} + \mathbf{J}_2 \frac{(\nabla g_2)_{p,T}}{T} \right] = \\ &= \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \left[\mathbf{J}_1 \frac{(\nabla g_1)_{p,T}}{T} - \frac{\mathbf{J}_1}{T} \left(-\frac{C_1}{C_2} (\nabla g_1)_{p,T} \right) \right] = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \mathbf{J}_1 \cdot \frac{1}{T} \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) (\nabla g_1)_{p,T} \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) следуют феноменологические соотношения для потоков:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{J}_q = -\frac{L_{qq}}{T^2} \nabla T - L_{q1} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1} \nabla C_1 \\ \mathbf{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - L_{11} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1} \nabla C_1 \end{array} \right. \quad (6)$$

Полагая $\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - D_1 \rho \nabla C_1 = 0$, найдем стационарное распределение концентрации

Используя (9), (11), найдем $L_{q1} = L_{1q}$ (9) $s_T = \frac{D_T}{D_1} = \frac{L_{1q}}{D_1 T^2 C_{1\rho}}$ (11)

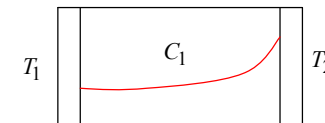
$$\frac{\nabla C_1}{\nabla T} = -\frac{C_1 D_T}{D_1} = -C_1 s_T = 0 \quad (12)$$

Коэффициент Соре имеет размерность T^{-1}

Для электролитов, неэлектролитов и газов: $s_T \sim 10^{-2} - 10^{-3}$

Для полимеров – много больше

Явление термодиффузии используется при разделении изотопов



В молекулярной теории газов и жидкостей коэффициент термодиффузии имеет ту же размерность, что и к-т концентрационной диффузии, тогда

$$k_T = \frac{D_T}{D} \quad \text{— безразмерная величина, сложная функция концентраций}$$

Поток теплоты, вызванный потоком вещества, определяется коэффициентом Дюфура: D_d

Так как теплота сопровождает поток вещества и пропорциональна концентрации, коэффициент Дюфура определяют так:

$$C_1 D_d = L_{q_1} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1} \quad (13)$$

С помощью (11) и (13):

$$\frac{D_d}{D_T} = T \rho \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \left(\frac{\partial g_1}{\partial C_1} \right)_{T, p} \quad (14)$$

Это соотношение было подтверждено экспериментально

В результате имеем систему уравнений для потоков:

$$\begin{cases} \mathbf{J}_q = -\lambda_T \nabla T - C_1 D_d \nabla C_1 \\ \mathbf{J}_1 = -C_1 D_T \rho \nabla T - D_1 \rho \nabla C_1 \end{cases} \quad (15)$$

**Дома: воспроизвести все
выкладки для
термодиффузии и
диффузионной
теплопроводности в
бинарной смеси в
системе отсчета Фика**

В приближении идеального газа:

$$dg_1 = \frac{RT}{m_1} d \ln C_1 \quad (16) \quad \longrightarrow$$

$$\frac{D_d}{D_T} = \frac{RT}{m_1 C_1} \rho \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \quad (17)$$

ТЕРМОДИФУЗИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

В нефтяной промышленности разделение осуществляют в термодиффузионной колонне, состоящей из двух коаксиальных цилиндров с зазором между ними 0,25-0,5 мм. Разделяемую смесь помещают в пространство между цилиндрами, один из которых нагревают до 120-130°C, а другой охлаждают до 10-15°C. При этом молекулы одних компонентов перемещаются к холодному цилиндру и в результате конвекции опускаются вниз; молекулы других компонентов движутся к горячему цилиндру и концентрируются в верхней части колонны. Основные закономерности процесса (установлены опытным путем), например, для горячего цилиндра: 1) к нему переносится компонент с меньшим числом атомов С и температурой кипения; 2) при одинаковых температурах кипения к этому цилиндру перемещается компонент с большим молярным объемом; 3) при одинаковых молярных объемах и температурах кипения к данному цилиндру движется компонент с большей поверхностью молекул.

Разделению подвергают, как правило, сравнительно узкокипящие (20-50 °С) фракции. Термодиффузионное разделение применяют также для других целей: для разделения *изотопов*

Грю К. Э., Иббс Т. Л., Термическая диффузия в газах, пер. с англ., М., 1956