

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ**

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*Недопекин Ф., Коваленко А., Соколов В., Калюжный Г.,
Андрійчук Н.*

**ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В СТАЦИОНАРНЫХ
ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ**

Луганск 2007

УДК 532.72: 533.15

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник (лист №15/20 – 1243 від 23.12.2003 р.)

Рецензенти:

Смирний М.Ф., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри «Екологія» Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Осенін Ю.І., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри «Гідрогазодинаміка» Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

ГубарВ.Ф., доктор технічних наук, професор, Донбаська національна академія будівництва і архітектури, завідувач кафедри «Теплотехніка, теплогазопостачання і вентиляція».

Недоп'юкін Ф.В., Коваленко А.О., Соколов В.І., Калюжний Г.С., Андрійчук М.Д.

Д44 **Дифузійні процеси в стаціонарних газових течіях:**
Навчальний посібник. Видання друге, доповнене і перероблене.
- Луганськ: Видавництво Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2007. – 232 с.

ISBN 966-590-201-6

Розглянуто основні завдання дифузії домішок у потоках, визначення коефіцієнтів турбулентної дифузії, дифузія точкового та кругового джерел, взаємодифузія рідин і газів, дифузія газу в рідині, а також основи феноменологічного підходу до вирішення цих питань.

Рекомендовано вченою радою Східноукраїнського національного університету та вченою радою Донецького національного університету як навчальний посібник для студентів старших курсів спеціальності „Гідроаеродинаміка”, і спеціалізації «Фізика нерівноважних процесів», магістрів і аспірантів, інженерно-технічних і наукових робітників, що спеціалізуються в області моделювання дифузійних процесів, теплофізики, гідродинаміки і тепломасопереносу.

УДК 532.72: 533.15

ISBN 966-590-201-6

Недоп'юкін Ф.В., Коваленко А.О., Соколов В.І.,
Калюжний Г.С., Андрійчук М.Д.
Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля
Донецький національний університет

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие ориентировано на студентов старших курсов специальности «Гидроаэродинамика» и специализации «Физика неравновесных процессов», магистров и аспирантов, специализирующихся в области диффузионных процессов. Авторы при ее написании имели в виду это обстоятельство, что отразилось на простоте и наглядности изложения материала, характере использования математического аппарата, практических примерах.

Диффузионные процессы являются одной из простых типичных форм нестационарных процессов, присущих материи. К таким формам можно отнести теплопроводность, теплообмен, ряд гидродинамических, химических и электрических процессов. Авторы стремились показать, что существует единый подход к анализу этих явлений, возможность использования полученных для диффузионных процессов решений, для расчета перечисленных выше явлений и, наоборот. Такой взаимный обмен оказался весьма плодотворным. Он позволил выявить недостатки некоторых методов, обусловленные их односторонностью, а также показал перспективу, которая всегда сопутствует более общему, системному подходу.

Основные предпосылки, сформулированные авторами и положенные в основу изложения материала книги, заключаются в том, что:

1. Материи присущи неограниченное число простых разнообразных процессов;
2. Эти процессы органически связаны между собой;
3. Каждый из простых процессов может быть охарактеризован определенной величиной A .

На основе этих ясных и простых предпосылок сформулировано положение: **для каждого простого процесса существует параметр, который характеризует количественно и качественно все свойства, связанные с ним, причем, процессу присуща способность самопроизвольно распространяться в направлении убывания определяющего его потенциала.**

Поясним это положение на некоторых конкретных примерах. В химической форме движения способностью перемещаться обладает масса, перенос которой происходит от большего химического потенциала к меньшему. Аналогичным образом в электрической форме движения перемещается электрический заряд. Приведем несколько примеров из молекулярной физики и термодинамики.

Если в одной области газа средняя кинетическая энергия больше, чем в другой, то с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит выравнивание средних кинетических энергий молекул, т.е., иными словами, выравнивание температур. Процесс передачи энергии в форме теплоты подчиняется *закону теплопроводности Фурье*, согласно которому количество теплоты q , которое переносится за единицу времени через единицу площади, прямо пропорционально градиенту температуры dT/dx , равному скорости изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к этой площади:

$$q = - \lambda \frac{dT}{dx}.$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Механизм возникновения внутреннего трения между слоями жидкости, движущимися с различными скоростями, заключается в том, что из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего количество движения слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее – увеличивается. Этот процесс описывается *гипотезой Ньютона*, согласно которой

$$\tau = - \mu \frac{du}{dx},$$

где τ – сила внутреннего трения, действующая на единицу площади

поверхности слоя (касательное напряжение); η - динамическая вязкость; du/dx - градиент скорости.

Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся тел (газов, жидкостей, твердых тел). Перенос массы вещества подчиняется *закону Фика*: масса вещества m , переносимая за единицу времени через единицу площади, прямо пропорциональна градиенту плотности

$$m = - D \, d\rho/dx,$$

где D - коэффициент диффузии (знак минус показывает, что перенос массы происходит в направлении убывания плотности).

При неустановившемся движении жидкости в трубопроводе постоянного сечения длиной l инерционный напор h равен

$$h = - l/g \, (du/dt),$$

где $u = f(t)$ - средняя по сечению скорость жидкости, являющаяся функцией времени t ; g - ускорение свободного падения.

Уравнение движения жидкости в фильтрующем слое

$$u = - k \, dh/dx,$$

где k - коэффициент фильтрации;

dh/dx - градиент напора жидкости по направлению фильтрации.

Рассмотренные примеры наглядно показывают, что эти процессы могут быть описаны обобщенным уравнением вида

$$A = - K \, grad E.$$

Дальнейшее содержание пособия будет посвящено процессам диффузии. Диффузионные процессы имеют огромное значение в самых различных областях науки и техники. В биологии они являются определяющими в явлениях проницаемости тканей, клеточных оболочек, диффузия определяет механизм и кинетику таких процессов, как окисление, сорбция, конденсация, кристаллизация.

В технике диффузия имеет многочисленные применения, определяя в значительной степени скорости ряда производственных процессов. Это относится в первую очередь к задачам техногенного загрязнения окружающей среды, контроля выбросов вентиляционными системами предприятий и атомных станций вредных веществ.

При решении ряда задач были использованы методы, апробированные и хорошо зарекомендовавшие себя при исследовании явлений теплообмена. Изложенный материал соответствует программе курса «Диффузионные процессы в стационарных газовых потоках» специальности «Гидроаэродинамика», его следует рекомендовать студентам специализации «Физика неравновесных процессов» при изложении спецкурса «Теория тепломассопереноса» на кафедре ФНПМЭ рассматривать как введение или фундамент к последующим курсам на кафедре ФНПМЭ (физика неравновесных процессов, метрология и экология) Донецкого национального университета.

**ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ
О ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ**

1.1. Основные понятия диффузии

Под примесью будем понимать «постороннее вещество», содержащееся в сравнительно небольшом количестве в объемах газовой среды. «Постороннее вещество» содержится в виде жидких, твердых или газообразных объектов (включений). Если наличие примеси не оказывает влияние на физические свойства газовой среды и на формирование поля скорости в турбулентном потоке, то такую примесь считают пассивной. В случае пассивной примеси характеристики турбулентного потока, измеренные в потоке «чистой» (не содержащей рассматриваемую примесь) среды, можно использовать для расчета движения частиц этой примеси в пространстве, занятым таким же потоком, несущим примесь.

Актуальной (мгновенной местной) **концентрацией** примеси является величина

$$C(x, y, z, t) = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{m_n}{V}, \quad (1.1)$$

где V - некоторый малый объем части пространства, выделенный вокруг точки с координатами x, y, z ; m_n - масса примеси, которая находится в этом объеме в момент времени t .

Необходимо отметить, что V нельзя полагать сколь угодно малым, меньшим, например, размеров частицы примеси. Аналогичное ограничение возникает и при определении

концентрации растворенных веществ, когда нельзя полагать размеры меньшими, чем размеры молекул.

Согласно выражению (1.1) концентрация в системе СИ измеряется в $\text{кг}/\text{м}^3$. В молекулярной физике [1] иногда концентрацию выражают числом молекул в единице объема.

Перемещение той или иной компоненты под действием разности концентраций называется диффузионным потоком I компоненты. Измеряется он количеством диффундирующей компоненты, проходящей в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной направлению диффузии, т.е. направлению падения концентрации. В системе СИ диффузионный поток измеряется в $\text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$. В молекулярной физике диффузионный поток иногда выражают числом молекул.

Возникающий при наличии разности концентраций диффузионный поток приводит к выравниванию концентраций, т.е. к уменьшению той разности концентраций, которая вызвала этот поток. Неоднородная газовая смесь, предоставленная самой себе, станет с течением времени, благодаря диффузии, однородной (газы перемешаются).

Диффузия, приводящая к выравниванию концентраций, т.е. к изменению разностей концентраций и самих концентраций компонент, называется нестационарной диффузией. При стационарной диффузии разность концентраций искусственным путем поддерживается неизменной.

1.2. Молекулярная диффузия

Опыт показывает, что диффузионный поток какой-либо компоненты пропорционален градиенту концентрации этой компоненты, взятому с обратным знаком. Эта закономерность составляет основной закон диффузии или закон Фика

$$I = - D \text{grad} C. \quad (1.2)$$

Коэффициент D в данном уравнении называется **коэффициент молекулярной диффузии**. Смысл его заключается, очевидно, в том, что он численно равен диффузионному потоку

при градиенте концентрации, равном 1. Коэффициент молекулярной диффузии в системе СИ измеряется в m^2/c .

Если концентрация C интересующей нас компоненты газовой смеси меняется вдоль оси X (а по другим направлениям остается одинаковой), то закон Фика принимает вид

$$N = N_1 - N_2 = \frac{1}{6} (C_0 - C_1) \langle w \rangle. \quad (1.3)$$

В уравнении (1.3) необходимо, конечно, выражать количества вещества в обеих частях равенства в одних и тех же единицах. Это значит, что если поток диффундирующей компоненты выразить ее массой M , протекающей через единицу площади в единицу времени, то концентрация C должна быть выражена массой данной компоненты в единице объема; концентрация C в этом случае представляет собой парциальную плотность компоненты $C = \rho$. Уравнение (1.3) тогда запишется как

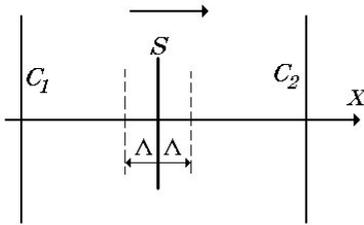
$$M = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (1.3a)$$

Если поток диффундирующей компоненты выразить не массой, а числом частиц N , проходящих через единицу площади в единицу времени, то концентрация должна быть выражена числом молекул в единице объема и уравнение (1.3) будет иметь вид

$$N = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (1.3b)$$

Коэффициент молекулярной диффузии D зависит от свойств диффундирующего вещества и от свойств остальных компонент, составляющих смесь (в дальнейшем будем предполагать, что компонент всего две). Однако при не слишком большой концентрации примеси он в очень слабой степени зависит от самой концентрации.

При стационарной диффузии градиент концентрации остается постоянным (неизменным во времени). Остается поэтому постоянным и диффузионный поток. При нестационарной диффузии градиент концентрации изменяется (концентрации



выравниваются).
Соответственно этому
изменяется во времени и
диффузионный поток.

Кинетическая теория
газов позволяет
количественно оценить

вели Рис.1.1. Стационарная диффузия ии и выразить его через
молекулярные величины - длину свободного пробега молекул и
скорости их тепловых движений. Рассмотрим площадку S в
сосуде с газовой смесью, перпендикулярную оси X , вдоль которой
поддерживается постоянная разность концентраций (рис. 1.1).

$$\square C = C_1 - C_2 = const$$

Примем для определенности, что

$$C_1 > C_2.$$

Из-за тепловых движений молекулы интересующей нас
компоненты будут переходить через площадку S как слева
направо, так и справа налево. Ввиду существующей разности
концентраций по обе стороны площадки число частиц,
пересекающих в единицу времени площадку в противоположных
направлениях, будет различным так, что возникнет диффузионный
поток вдоль оси X , равный разности между числом молекул N_1 ,
пересекающих единицу площадки S в единицу времени
(перпендикулярно ее плоскости) в направлении положительных
значений X (вправо), и числом молекул N_2 , пересекающих то же
сечение и за то же время в противоположном направлении (влево):

$$N = N_1 - N_2.$$

Число молекул, пересекающих единичную площадку,
определим из следующих соображений. Если бы все молекулы
двигались с одинаковой скоростью w , направленной по оси X , то
число молекул, переходящих за единицу времени единичную
площадку, было бы равно Cw , где под концентрацией C
понимается число молекул в единице объема.

В действительности существует распределение молекул по скоростям, но для грубой оценки мы примем, что у всех молекул одна и та же скорость равная средней скорости $\langle w \rangle$. Примем также, что тепловые скорости молекул равномерно распределены по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Тогда из всех молекул единицы объема $1/3$ движется вдоль оси X и из них половина движется в направлении положительных значений X , т.е. по направлению к площадке, в то время как другая половина движется в противоположном направлении - от нее.

Следовательно, число молекул N_1 , пересекающих единицу площадки S в единицу времени слева направо, равно

$$N_1 = \frac{1}{6} C' \langle w \rangle.$$

Точно также число молекул N_2 , пересекающих ту же площадку в противоположном направлении, равно

$$N_2 = \frac{1}{6} C'' \langle w \rangle,$$

где C' и C'' - концентрации молекул с одной и другой стороны от площадки. Относительно значений величин C' и C'' необходимо заметить, что они изменяются вдоль оси X вследствие столкновения молекул между собой. Поэтому к выделенной нами площадке молекулы подходят, имея те значения концентраций C' и C'' , которые создались при последнем столкновении перед площадкой. Значит, мы должны считать, что C' и C'' - это те числа молекул в единице объема, которые были на расстоянии (средняя длина свободного пробега) от площадки, по обе стороны от нее. Диффузионный поток N , следовательно определяется выражением

$$N = N_1 - N_2 = \frac{1}{6} (C' - C'') \langle w \rangle,$$

где $C' - C''$ - разность концентраций между точками, отделенными друг от друга расстоянием в $2l$. Разность эту нетрудно определить, если известно значение градиента концентрации dC/dx (будем

полагать, что C изменяется по оси X , т.е. вместо $\nabla C / \nabla X$ можно писать dC/dx). Так как dC/dx есть разность концентраций, приходящихся на единицу длины, то на расстоянии $2l$ она равна

$$C_{2l} - C_0 = -2l \frac{dC}{dx}.$$

Эта формула справедлива, если значение l достаточно мало.

Таким образом, для диффузионного потока получаем выражение

$$N = -\frac{1}{3} l \langle w \rangle \frac{dC}{dx},$$

или, умножив обе части этого равенства на массу молекулы m , имеем

$$M = -\frac{1}{3} l \langle w \rangle \frac{d\rho}{dx}.$$

Сравнивая полученные уравнения с уравнениями (1.3а) и (1.3б) закона Фика

$$N = -D \frac{\nabla C}{\nabla X}, \quad M = -D \frac{\nabla \rho}{\nabla X},$$

находим интересное нас выражение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} l \langle w \rangle. \quad (1.4)$$

Из этого выражения видно, что коэффициент диффузии зависит от давления газа (потому, что $l \sim 1/p$) и абсолютной температуры ($\langle w \rangle \sim \sqrt{T}$).

При выводе формулы (1.4) не принималась во внимание диффузия второй компоненты, которая, разумеется, тоже происходит. И она не может не влиять на диффузию рассматриваемой компоненты смеси.

Так, например, в смеси водорода и углекислого газа водород должен диффундировать значительно быстрее, чем углекислый

газ, потому что при данной температуре средняя скорость тепловых движений молекул водорода почти в 5 раз больше и, кроме того, длина свободного пробега молекул водорода тоже больше. Но это значит, что объем водорода, переносимого в одном направлении, больше объема углекислого газа, переносимого в противоположном направлении. В таком случае в газе неизбежно возникнет разность давлений, а значит поток газа в целом. Между тем молекулярная диффузия определена как процесс, при котором давление газовой смеси во всех точках остается постоянным и газ, как целое, покоится. На самом же деле в процессе взаимной диффузии двух различных газов, одного в другой, превышение диффузионного потока одного из них над потоком другого уравнивается течением всего газа по направлению к той области, где первоначально находились более быстро диффундирующие молекулы.

Это обстоятельство не принято во внимание при выводе формулы (1.4) для коэффициента диффузии и эта формула справедлива в сущности только для диффузии молекул газа в среде того же газа. Такой процесс называется **самодиффузией**, а формула (1.4) выражает, следовательно, **коэффициент самодиффузии**. С таким явлением можно иметь дело, например, когда газовая смесь состоит из двух различных изотопов одного и того же вещества, лишь незначительно отличающихся друг от друга своей массой, но не отличающихся никакими другими свойствами. Если один из изотопов радиоактивен, то такую самодиффузию легко наблюдать, так как за проникновением радиоактивных частиц можно следить по их излучению.

Можно, однако, исправить выражение (1.4) так, чтобы оно было справедливо и для смеси двух разных газов. Но для этого нужно учесть существование компенсирующего газового потока. Будем считать, что уравнение (1.4) относится к одной из компонент смеси и характеризует диффузионный поток этой компоненты

$$M\phi = - \frac{1}{3} \langle w_1 \rangle \frac{d\eta_1}{dx}. \quad (1.5)$$

Индексы 1 указывают на то, что уравнение относится к первой компоненте, а штрих у M_1 означает, что M_1' - это масса, переносимая диффузионным путем.

Совершенно такое же уравнение мы должны написать и для второй компоненты

$$M_2' = -\frac{1}{3} \langle w_2 \rangle_2 \frac{d\rho_2}{dx}. \quad (1.6)$$

Здесь $d\rho_2/dx$ - градиент плотности второй компоненты вдоль оси X . При одинаковом во всем объеме давлении должно выполняться условие

$$\frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{d\rho_2}{dx}.$$

Для того чтобы давление газа оставалось во всем объеме одинаковым, газ в целом должен прийти в движение и скорость u этого движения должна быть такой, чтобы поток газа u (- плотность смеси) уравновешивал диффузионный поток легкой компоненты, т.е. должно выполняться равенство

$$M_1' + M_2' + \rho u = 0.$$

Подставив сюда вместо M_1' и M_2' их значения из (1.5) и (1.6), получим

$$-\rho u = -\frac{1}{3} \langle w_1 \rangle_1 \frac{d\rho_1}{dx} - \frac{1}{3} \langle w_2 \rangle_2 \frac{d\rho_2}{dx}.$$

Или, так как

$$\frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{d\rho_2}{dx},$$

то

$$-\rho u = \frac{1}{3} (\langle w_2 \rangle_2 - \langle w_1 \rangle_1) \frac{d\rho_1}{dx}.$$

Отсюда

$$u = - \frac{1}{3} \frac{\langle w_2 \rangle_2}{\rho} - \frac{\langle w_1 \rangle_1}{\rho} \frac{d\rho_1}{dx}. \quad (1.7)$$

Если движется весь газ, то массы первой и второй компонент, действительно пересекающие единичную площадку, не равны M_1' и M_2' , так как и та и другая компонента переносятся не только из-за диффузии, но и из-за движения газа как целого.

Масса первой компоненты M_1 , пересекающая единичную площадку, равна поэтому не M_1' , а $M_1' + u$. Подставим сюда вместо M_1' и u их значения из (1.6) и (1.7). Тогда

$$M_1 = \frac{1}{3} \left(w_1 \left(\rho_1 - \frac{1}{3} \frac{d\rho_1}{dx} \right) + w_2 \left(\rho_2 + \frac{1}{3} \frac{d\rho_1}{dx} \right) \right)$$

или

$$M_1 = - \frac{1}{3} \frac{d\rho_1}{dx} \left(w_1 \left(\rho_1 + \frac{1}{3} \frac{d\rho_1}{dx} \right) + w_2 \left(\rho_2 - \frac{1}{3} \frac{d\rho_1}{dx} \right) \right).$$

Так как

$$\rho - \rho_1 = \rho_2,$$

то

$$M_1 = - \frac{1}{3} \frac{d\rho_1}{dx} \left(\langle w_1 \rangle_1 \rho_1 + \langle w_2 \rangle_2 \rho_2 \right).$$

Для второй компоненты таким же образом получаем

$$M_2 = - \frac{1}{3} \frac{d\rho_2}{dx} \left(w_1 \left(\rho_1 + \frac{1}{3} \frac{d\rho_2}{dx} \right) + w_2 \left(\rho_2 - \frac{1}{3} \frac{d\rho_2}{dx} \right) \right).$$

Сравнивая два последние равенства с уравнением диффузии (1.3а), можно видеть, что выражения, стоящие перед градиентами плотности (эти выражения одинаковы в обоих равенствах), представляют собой коэффициенты диффузии. Но теперь это уже не коэффициент диффузии, а коэффициент диффузии одного газа в другой (взаимной диффузии)

$$D_{12} = \frac{1}{3} \frac{D_2}{\rho_1} \langle w_1 \rangle + \frac{D_1}{3} \frac{D_2}{\rho_2} \langle w_2 \rangle \quad (1.8)$$

Отношение ρ_1/ρ и ρ_2/ρ парциальных плотностей компонент к плотности смеси называются относительными концентрациями компонент.

Легко видеть, что если концентрация одной из компонент мала, то формула (1.8) переходит в формулу (1.4). Если, например, мала концентрация ρ_1/ρ , то в равенстве (1.8) можно пренебречь вторым членом, а относительная концентрация ρ_2/ρ близка к единице. Тогда

$$D_{12} = \frac{1}{3} \rho_1 \langle w_1 \rangle = D.$$

Выражение (1.4) оказывается справедливым не только для самодиффузии, но и для смеси различных газов, если одна из компонент является малой примесью.

Определение коэффициента молекулярной диффузии согласно (1.4) не всегда является удобным для использования в практических расчетах. Поэтому выполним следующее его преобразование. Заметим, что в случае, когда концентрация примеси значительно меньше концентрации основного газа, длина свободного пробега молекул примесного газа определяется столкновениями их с молекулами основного газа и рассчитывается по формуле

$$\lambda = \frac{1}{C_2 \rho (r_1 + r_2)^2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}}. \quad (1.9)$$

Здесь C_2 - концентрация молекул основного газа; r_1 и r_2 - радиусы молекул примесного и основного газов; m_1 и m_2 - их массы.

Концентрация молекул основного газа может быть найдена из уравнения состояния идеального газа

$$p = C_2 \rho T, \quad (1.10)$$

где p, T - абсолютное давление и температура; k - постоянная Больцмана.

Согласно распределению Максвелла средняя скорость примесных молекул

$$\langle w \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}} = \sqrt{\frac{8R_0 T}{\pi M_1}}. \quad (1.11)$$

Здесь R_0 - универсальная газовая постоянная; M_1 - молярная масса газа примеси.

Учитывая, что $m_1/m_2 = 1/2$ (M_2 - молярная масса основного газа), из уравнений (1.4, 1.9-1.11) получаем следующее выражение для коэффициента молекулярной диффузии

$$D = \frac{kT}{3\rho} \sqrt{\frac{8R_0 T}{\pi M_1}} \frac{1}{M_1 (r_1 + r_2)^2 \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}}}. \quad (1.12)$$

1.3. Броуновское движение и диффузия

Шотландский ученый Р. Броун, наблюдая под микроскопом взвесь цветочной пыльцы в воде, обнаружил, что частицы пыльцы беспорядочно двигаются. Далее оказалось, что подобное сложное зигзагообразное движение характерно для любых частиц малых размеров (10^6 м), взвешенных в газе или жидкости. Интенсивность этого движения, названного броуновским, повышается с ростом температуры среды, с уменьшением ее вязкости и размеров частиц. Теория броуновского движения достаточно полно отражена в литературе, поэтому рассмотрим только вопросы, касающиеся непосредственно процесса диффузии примесных частиц.

Тепловое движение взвешенных в среде частиц определяется уравнениями Эйнштейна:

$$\bar{x}^2 = 2DT,$$

$$D = kTB,$$

где:

\bar{x}^2 - средний квадрат смещения частицы по каждой из координат за время t ;

D - коэффициент диффузии, характеризующий интенсивность броуновского движения;

B – подвижность частицы (отношение между скоростью частицы и действующей на нее силой);

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

Для определения величины B в зависимости от радиуса частиц r предложены различные формулы. Можно рекомендовать для практических расчетов (среда – воздух при 23°C и давлении 760 мм. рт. ст.) график, приведенный на рис. 1.2.

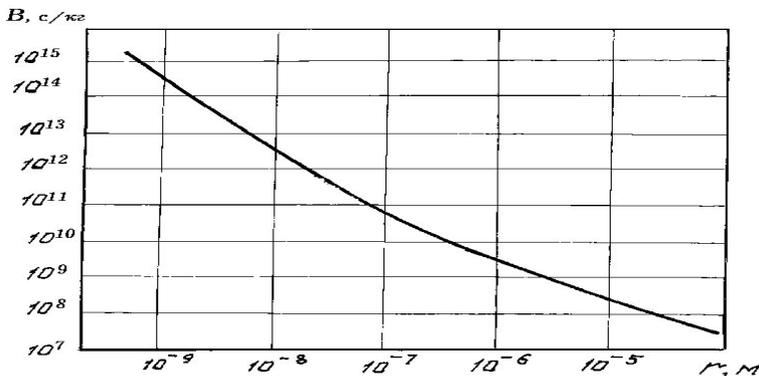


Рис. 1.2. Подвижность примесных частиц в зависимости от их размера

При получении уравнений Эйнштейна сделаны следующие допущения:

1. частицы в дисперсной системе движутся независимо друг от друга;
2. средняя энергия поступательного движения частицы по

каждой координате равна, согласно общему закону статистической механики,

3. движения частицы за последовательные промежутки времени $0 - t$, $t - 2t$, $2t - 3t$ и т.д. являются независимыми.

Первое предположение эквивалентно условию отсутствия сил взаимодействия между примесными частицами. Это взаимодействие сводится к гидродинамическим, молекулярным и, в случае заряженных частиц, электрическим силам. Усредненные по времени гидродинамические силы должны равняться нулю вследствие беспорядочного направления броуновского движения. Молекулярные силы между частицами проявляются лишь на расстоянии, соизмеримыми с размерами молекул жидкости, а электрические – на расстояниях, соизмеримых с размерами частиц. При отсутствии упорядоченного движения, что характерно для процессов диффузии примесных частиц, средняя энергия поступательного теплового движения по каждой координате равна $\frac{1}{2}(kT)$.

Предположение о независимости движений частицы за последовательные промежутки времени величиной t можно сформулировать так: последовательное положение частицы в моменты $0, t, 2t, \dots$ образуют «дискретную цепь Маркова», т.е. положение частицы в момент $(n+1)t$ зависит только от положения ее в предшествующий момент nt , но не зависит от положения в момент $(n-1)t$ и более ранние моменты.

Рассмотрим молекулярно-кинетический механизм броуновского движения. На рис. 1.3 схематически представлены проекции на плоскость чертежа молекулы азота и примесной частицы. Траектория молекулы газа состоит из отрезков прямой. Каждый отрезок соответствует пути молекулы между двумя столкновениями. При каждом столкновении направление и скорость движения резко меняются. Если пренебречь слоями жидкости, расположенными непосредственно у ограничивающих стенок, то все направления для молекулы после столкновения можно считать в среднем равновероятными. Если u - скорость, l - средняя величина свободного пути молекулы, а $\bar{v} = l/u$ - среднее

время прохождения этого пути, то для того, чтобы скорости газовой молекулы за последовательные промежутки времени были независимы, должно выполняться условие $t \gg \tau_0$. Так как масса примесной частицы гораздо больше массы молекулы газа, при их столкновении скорость частицы изменяется ничтожно мало. Заметное изменение направления и скорости движения частицы может произойти лишь в результате большого числа таких столкновений. Поэтому траектория частицы имеет форму плавной кривой. Роль средней длины свободного пути переходит к «кажущейся средней длине пути» частицы l_b , т.е. расстояния, проходимого частицей до полного изменения направления ее движения. Эту величину можно определить как среднюю длину касательных к траектории частицы до пересечения их с ближайшими перпендикулярными к ним касательными (рис. 1.3).

Более точно величину l_b можно найти следующим образом. Частица все время обладает некоторой поступательной скоростью, средний квадрат которой $u_c^2 = 3kT/m$ (m – масса частицы). Окружающая среда непрерывно затормаживает поступательное движение частицы. Общее дифференциальное уравнение одномерного движения частицы в сопротивляющейся среде при малых числах Рейнольдса

$$m \frac{du}{dt} = F(t) - \frac{2}{3} \rho r^3 \frac{du}{dt} - 6 \rho r u - 6r^2 \sqrt{\frac{t}{x}} \frac{du}{dx} \frac{dx}{\sqrt{t-x}},$$

где $\rho = g$ – удельный вес (g – ускорение свободного падения);

η – динамическая вязкость среды;

x – координата.

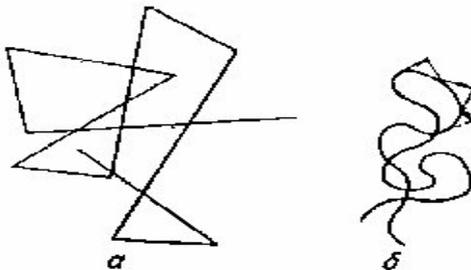


Рис. 1.3. Траектории молекул газа (а)
и примесной частицы (б) при броуновском движении

Первый член в правой части представляет собой действующую на частицу внешнюю силу. Третий член выражает сопротивление среды. Второй и последний члены выражают ту часть силы сопротивления, которая связана с затратой энергии на приведение в движение самой среды. При этом влияние второго члена, выражающего сопротивление идеальной жидкости неравномерному движению, сводится к кажущемуся увеличению массы тела на половину массы вытесненной им среды (присоединенная масса). Так как плотность газообразной среды мала по сравнению с плотностью частиц, то этим членом в большинстве практических случаев можно пренебречь. Что касается интегрального члена, то им также пренебрегали во всех ранее опубликованных работах. Тогда

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{\tau} - g = 0,$$

где

$$\tau = m / 6 \pi \eta r.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$u = u_s (1 - \exp(-t/\tau)),$$

где $u_s = g \tau$.

Пройденный частицей путь

$$x = u_s t - u_s \tau (1 - \exp(-t/\tau)),$$

а ускорение

$$\frac{du}{dt} = g \exp(-t/\tau) = \frac{u_s}{\tau} \exp(-t/\tau).$$

Эквивалентный случай движения частицы, обладающей начальной скоростью u_0 в отсутствии внешних сил приводит к выражению

$$u = u_0 \exp(-t/\tau),$$

$$x = u_0 \tau (1 - \exp(-t/\tau)).$$

Одновременно вследствие флуктуаций в величине импульсов, получаемых частицей от столкновения с молекулами газа, она приобретает скорость в направлении, перпендикулярном к первоначальному направлению. Поэтому, несмотря на указанное затормаживание, средняя абсолютная скорость частицы не изменяется. Путь, пройденный частицей в первоначальном направлении за время со средней скоростью теплового движения, составит

$$l_b = u_c \tau$$

Таким образом, направление движения частицы существенно изменится за время порядка τ (время релаксации), и для того, чтобы в моменты времени $0, t, 2t, \dots$ положения частицы образовывали цепь Маркова, необходимо, чтобы $t \gg \tau$. Поэтому данное соотношение является условием применимости уравнений Эйнштейна.

Рассмотрим находящуюся в равновесном состоянии в поле силы тяжести изодисперсную систему, частицы которой не коагулируют и не прилипают к ограничивающим стенкам. Концентрация частиц по высоте z выражается формулой Больцмана

$$C = C_0 \exp(-mgz/kT).$$

Через горизонтальную единичную площадку, находящуюся на высоте $z = 0$, пройдет частиц в единицу времени сверху вниз вследствие седиментации

$$N_1 = C_0 u_c$$

Одновременно благодаря диффузии в обратном направлении пройдет частиц

$$N_2 = -D \frac{dC}{dz} = \frac{C_0 D m g}{kT}$$

Так как система находится в равновесии, то $N_1 = N_2$, т.е.

$$\frac{D}{kT} = \frac{u_c}{mg} = B,$$

что соответствует второму уравнению Эйнштейна.

В табл. 1.1. приведены основные величины, характеризующие броуновское движение: коэффициент диффузии D , средняя скорость u_c , время релаксации, кажущаяся средняя длина пути l_b .

Как видно из таблицы, коэффициент диффузии и остальные характеристические величины существенно зависят от размера примесной частицы. Кроме того, из приведенных данных следует, что число Рейнольдса для теплового движения частиц мало и, таким образом, сопротивление среды пропорционально скорости движения частицы, как и предполагалось при наших выкладках.

Т а б л и ц а 1 . 1

Характеристические величины

$r, м$	$D, м^2/с$	$u_c, м/с$	$\tau, с$	$l_b, м$
10^{-9}	$1,28 \cdot 10^{-6}$	49,65	$1,33 \cdot 10^{-9}$	$6,59 \cdot 10^{-8}$
$2 \cdot 10^{-9}$	$3,23 \cdot 10^{-7}$	17,6	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$4,68 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-9}$	$5,24 \cdot 10^{-8}$	4,44	$6,76 \cdot 10^{-9}$	$3,00 \cdot 10^{-8}$
10^{-8}	$1,35 \cdot 10^{-8}$	1,57	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$2,20 \cdot 10^{-8}$
$2 \cdot 10^{-8}$	$3,59 \cdot 10^{-9}$	0,555	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-8}$	$6,82 \cdot 10^{-10}$	0,14	$8,81 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$
10^{-7}	$2,21 \cdot 10^{-10}$	0,0496	$2,28 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
$2 \cdot 10^{-7}$	$8,32 \cdot 10^{-11}$	0,0176	$6,87 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-7}$	$2,74 \cdot 10^{-11}$	0,00444	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
10^{-6}	$1,27 \cdot 10^{-11}$	0,00157	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-8}$
$2 \cdot 10^{-6}$	$6,10 \cdot 10^{-12}$	$5,55 \cdot 10^{-4}$	$5,03 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-12}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$4,32 \cdot 10^{-8}$
10^{-5}	$1,38 \cdot 10^{-12}$	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-8}$

1.4. Уравнение диффузии в потоке

На практике во многих технических устройствах процесс диффузии происходит в потоке газа, что накладывает некоторые особенности в описание процесса.

В декартовой системе координат рассмотрим поток газа с компонентами скорости $u_x(x, y, z, t)$, $u_y(x, y, z, t)$, $u_z(x, y, z, t)$ содержащего примесь с концентрацией $C(x, y, z, t)$.

Выделим элементарный параллелепипед с ребрами dx , dy , dz (рис.1.4). Масса примеси dm_{x1} , которая проходит внутрь выделенного объема путем молекулярной диффузии и переноса движущейся средой в направлении оси x через элементарную площадку $dydz$ за время dt равна

$$dm_{x1} = I_x dydzdt + u_x C dydzdt,$$

где I_x - диффузионный поток в направлении оси x .

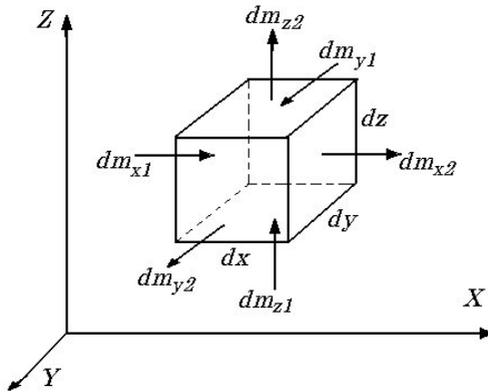


Рис.1.4. К выводу уравнения диффузии в потоке

На противоположной грани диффузионная концентрация примеси, диффузионный поток и скорость смеси получат приращение и будут составлять

$$C + \frac{\partial C}{\partial x} dx, \quad I_x + \frac{\partial I_x}{\partial x} dx, \quad u_x + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx.$$

Масса примеси, отведенная через эту грань составит

$$dm_{x2} = \int_V l_x + \frac{\partial l_x}{\partial x} dx dy dz dt + \\ + \int_V u_x + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx \left[C + \frac{\partial C}{\partial x} \right] dy dz dt.$$

Разница массы примеси, поступившей к элементарному параллелепипеду и отведенная от него в направлении оси x ,

$$dm_x = dm_1 - dm_2 = \\ = \int_V \frac{\partial l_x}{\partial x} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + C \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} dx dy dz dt.$$

Пренебрегая членом более высокого порядка малости $\frac{\partial u_x}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x}$, имеем

$$dm_x = - \int_V \frac{\partial l_x}{\partial x} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + C \frac{\partial u_x}{\partial x} dx dy dz dt. \quad (1.13)$$

Аналогично

$$dm_y = - \int_V \frac{\partial l_y}{\partial y} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + C \frac{\partial u_y}{\partial y} dx dy dz dt, \quad (1.14)$$

$$dm_z = - \int_V \frac{\partial l_z}{\partial z} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} + C \frac{\partial u_z}{\partial z} dx dy dz dt. \quad (1.15)$$

Согласно закона Фика

$$l_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad l_y = -D \frac{\partial C}{\partial y}, \quad l_z = -D \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Подставляя данные выражения в (1.13-1.15) и выполнив некоторые преобразования, получаем

$$dm_x = \int_V \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} - u_x \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial u_x}{\partial x} \right] dx dy dz dt. \quad (1.16)$$

$$dm_y = \frac{\partial}{\partial y} D \frac{\partial C}{\partial y} - u_y \frac{\partial C}{\partial y} - C \frac{\partial u_y}{\partial y} dx dy dz dt. \quad (1.17)$$

$$dm_z = \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial C}{\partial z} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} - C \frac{\partial u_z}{\partial z} dx dy dz dt. \quad (1.18)$$

Пусть потоке смеси присутствуют источники примеси, характеризуемые функцией объемной плотности мощности источников $f(x, y, z, t)$, имеющей размерность в системе СИ - кг/(м³с). Тогда наличие источников изменит массу примеси в элементарном параллелепипеде за время dt на величину

$$dm_{\text{en}} = f(x, y, z, t) dx dy dz dt. \quad (1.19)$$

Полное изменение массы примеси в элементарном параллелепипеде за время dt составит

$$dm = dm_{\text{en}} + dm_x + dm_y + dm_z$$

или после подстановки выражений (1.16-1.19)

$$\begin{aligned} dm = dx dy dz dt & \left[-u_x \frac{\partial C}{\partial x} - u_y \frac{\partial C}{\partial y} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} - \right. \\ & \left. - C \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + f(x, y, z, t) + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} D \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \end{aligned}$$

Учитывая, что в практических задачах диффузии газовую смесь рассматривают как несжимаемую среду, для которой справедливо уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0,$$

преобразуем полученное выражение

$$dm = dx dy dz dt \left[-u_x \frac{\partial C}{\partial x} - u_y \frac{\partial C}{\partial y} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} + \right. \\ \left. + f(x, y, z, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right]$$

С другой стороны, полное изменение массы примеси в элементарном параллелепипеде за время dt можно выразить через приращение примеси $\frac{\partial C}{\partial t} dt$

$$dm = dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t} dt.$$

Приравняв последние два уравнения, после сокращений и преобразований получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = f(x, y, z, t) + \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1.20)$$

Полученное уравнение есть дифференциальное уравнение молекулярной диффузии в потоке.

В цилиндрической системе координат (r - радиус, θ - угол, x - осевая координата) уравнение (1.20) представляется следующим образом

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} = f(x, r, \theta, t) + \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) \quad (1.21)$$

Следует отметить, что уравнения молекулярной диффузии (1.20), (1.21) справедливы для ламинарного потока смеси, в котором отсутствуют пульсации скоростей и концентрации.

На основе полученных уравнений решается задача осаждения аэрозоли на стенки канала в ламинарном потоке. Отметим приближенное решение данной задачи при допущении постоянной

скорости по сечению канала, согласно которого устанавливается следующие распределение концентрации вдоль оси x , направленной по оси трубы радиуса r_0

$$C/C_0 = 1 - 2.57^{0.66}, 0,03 \quad (1.22)$$

$$C/C_0 = 0,82 e^{-3.66} + 0,097 e^{-22.2} + 0,0135 e^{-53}, 0,03 \quad (1.23)$$

где C_0 - начальная концентрация примесных частиц в ламинарном потоке, C - средняя концентрация в потоке на координате x ; - безразмерная величина, равная $= Dx/r_0^2 u_0$; u_0 - средняя скорость потока.

На рис. 1.5 приведены кривые, отвечающие формулам (1.23) (кривая 1) и (1.22) (кривая 2). Их следует применять соответственно при 0,03 и 0,03. На практике можно пользоваться графиком, изображенным сплошной линией.

Отметим еще одно допущение, сделанное при выводе этих формул. Предполагалось, что установившийся профиль скорости потока существует на входе в канал. В действительности это происходит лишь на расстоянии примерно равном $0,1r_0 Re$ (Re - число Рейнольдса) от входа. Это приводит к некоторой погрешности формул и, как показал анализ, поправка необходима при размере частиц аэрозоля 10^{-6} мм.

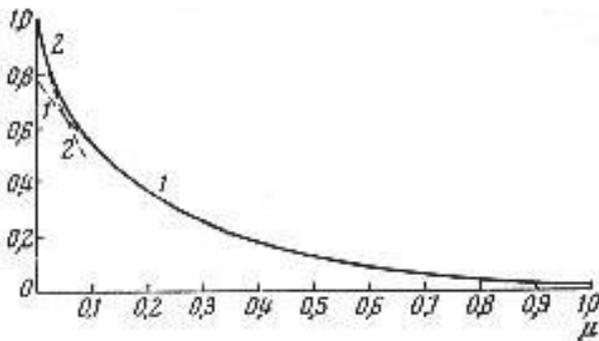


Рис. 1.5. Падение концентрации аэрозоля при течении по цилиндрическому каналу.

Решение аналогичная задачи для плоскопараллельного канала с расстоянием h между пластинами приводит к формуле

$$C_c/C_0 = 1.066 e^{-7,34} + 0.0065 e^{-88,8},$$

где $= Dx/h^2 u_0$.

1.5. Диффузия в турбулентном потоке

Актуальная концентрация, как и компоненты скоростей, в каждой точке пространства, занятого турбулентным потоком, претерпевает беспорядочные изменения во времени (пульсирует, флуктуирует). При решении практических задач о движении частиц примеси от актуальной характеристики переходят к осредненному значению концентрации. В случае установившегося турбулентного движения и стационарных внешних условий используется введенное Рейнольдсом временное осреднение

$$\langle C(x, y, z) \rangle = \frac{1}{t_0} \int_t^{t+t_0} C(x, y, z) dt, \quad (1.24)$$

где t_0 - выбранный соответствующим образом интервал времени.

Данное определение осредненной концентрации совпадает и со статистическим подходом к описанию турбулентного движения, в соответствии с которым осредненной концентрацией называется математическое ожидание актуальной концентрации в данный момент времени в данной точке пространства.

Учитывая, что указанным выше образом определяются и осредненные компоненты скоростей в турбулентном потоке, представим действительные скорости и концентрацию через их осредненные значения и пульсационные добавки

$$C = \langle C \rangle + C\zeta;$$

$$u_x = \langle u_x \rangle + u_x\zeta; \quad u_y = \langle u_y \rangle + u_y\zeta; \quad u_z = \langle u_z \rangle + u_z\zeta.$$

При этом учтем, что осредненные во времени пульсационные составляющие местных скоростей и концентрации равны нулю

$$\langle p \rangle; j_T = AD_{11} \langle \ln T \rangle = D_{11}^T \langle \ln T \rangle, \quad (1.25)$$

так как пульсационные составляющие - знакопеременные величины с равной вероятностью как положительных, так и отрицательных их значений.

Рейнольдс предложил, выполняя осреднение, придерживаться следующих правил. Если f и p - осредняемые зависимые переменные, а s - одна из четырех независимых переменных x, y, z, t , то

$$\begin{aligned} \langle \langle f \rangle \rangle &= \langle f \rangle; \langle f + p \rangle = \langle f \rangle + \langle p \rangle; \langle \langle f \rangle \rangle \langle p \rangle = \langle f \rangle \langle p \rangle; \\ \langle \langle \frac{f}{s} \rangle \rangle &= \frac{\langle f \rangle}{\langle s \rangle}; \langle \langle f \rangle \rangle \langle s \rangle = \langle f \rangle \langle s \rangle, \end{aligned}$$

где повторное осреднение обозначено заключением между двумя скобками осредняемой величины.

В уравнении диффузии в потоке (1.20) преобразуем следующие три члена в левой части

$$\begin{aligned} & \frac{\langle C \rangle}{\langle x \rangle} + u_y \frac{\langle C \rangle}{\langle y \rangle} + u_z \frac{\langle C \rangle}{\langle z \rangle} = \\ &= \frac{\langle (u_x C) \rangle}{\langle x \rangle} + \frac{\langle (u_y C) \rangle}{\langle y \rangle} + \frac{\langle (u_z C) \rangle}{\langle z \rangle} - C \left[\frac{\langle u_x \rangle}{\langle x \rangle} + \frac{\langle u_y \rangle}{\langle y \rangle} + \frac{\langle u_z \rangle}{\langle z \rangle} \right] \\ & \frac{\langle C \rangle}{\langle x \rangle} + u_y \frac{\langle C \rangle}{\langle y \rangle} + u_z \frac{\langle C \rangle}{\langle z \rangle} = \\ &= \frac{\langle (u_x C) \rangle}{\langle x \rangle} + \frac{\langle (u_y C) \rangle}{\langle y \rangle} + \frac{\langle (u_z C) \rangle}{\langle z \rangle} - C \left[\frac{\langle u_x \rangle}{\langle x \rangle} + \frac{\langle u_y \rangle}{\langle y \rangle} + \frac{\langle u_z \rangle}{\langle z \rangle} \right] \end{aligned}$$

Как отмечалось ранее, газовый поток в практических задачах диффузии можно рассматривать в рамках модели несжимаемой жидкости, у равнение неразрывности для которой имеет вид:

$$\frac{\langle u_x \rangle}{\langle x \rangle} + \frac{\langle u_y \rangle}{\langle y \rangle} + \frac{\langle u_z \rangle}{\langle z \rangle} = 0.$$

Поэтому

$$\frac{\partial C}{\partial x} + u_x \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial (u_x C)}{\partial x} + \frac{\partial (u_y C)}{\partial y} + \frac{\partial (u_z C)}{\partial z}. \quad (1.26)$$

Преобразовав уравнение диффузии в потоке (1.20) с учетом (1.26), проведем операции осреднения его членов

$$\partial (n + 1, \partial) = p \partial \partial (n, \partial - 1) + \partial (n, \partial + 1) \partial - c \partial (n - 1, \partial). \quad (1.27)$$

На основании правил осреднения Рейнольдса уравнение (1.27) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \frac{\partial (\langle u_x \rangle \langle C \rangle)}{\partial x} + \frac{\partial (\langle u_y \rangle \langle C \rangle)}{\partial y} + \frac{\partial (\langle u_z \rangle \langle C \rangle)}{\partial z} = \\ = f(x, y, z, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial x} - \langle u_x C \rangle \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial y} - \langle u_y C \rangle \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} - \langle u_z C \rangle \right] \end{aligned}$$

Выполняя преобразования, обратные преобразованию (1.26), получаем дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \langle u_x \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial x} + \langle u_y \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial y} + \langle u_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} = \\ = f(x, y, z, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial x} - \langle u_x C \rangle \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial y} - \langle u_y C \rangle \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} - \langle u_z C \rangle \right] \end{aligned} \quad (1.28)$$

которое является уравнением диффузии в турбулентном потоке несжимаемой среды.

В цилиндрической системе координат (r - радиус, θ - угол, x - осевая координата) уравнение (1.28) представляется следующим образом

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + (u_x \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial x} + u_r \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial \theta} = \\
& = f(x, r, \theta, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial x} \right) - (u'_x C)' \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) + \\
& + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial r} \right) - (u'_r C)' \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial \theta} \right) - (u'_\theta C)' \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right)
\end{aligned}
\tag{1.29}$$

Осредненные значения произведений пульсационных составляющих проекций скорости и концентрации согласно гипотезе Фика-Буссинеска считают пропорциональными градиенту осредненной концентрации:

$$\langle u'_i C' \rangle = - D_t \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial x_i},
\tag{1.30}$$

где x_i - координата, на которую берется проекция пульсационной составляющей скорости; D_t - величина, называемая **коэффициентом турбулентной (вихревой) диффузии** и имеющая размерность коэффициента молекулярной диффузии.

Рассмотрим один из практически важных вопросов турбулентной диффузии – осаждение примесных частиц, в частности аэрозолей, из турбулентного потока. Распределение скорости газа по сечению трубопровода при турбулентном течении подчиняется логарифмическому закону

$$u = a \ln z + b,$$

где u - средняя скорость на расстоянии z от стенки; a , b – постоянные величины.

Исходя из представления о «длине пути смешения» Прандтлем получена формула:

$$\frac{u}{u^*} = \frac{1}{\kappa} \ln \frac{z u^*}{\nu} + C,$$

в которой ν - кинематическая вязкость; κ - постоянная Кармана,

связывающая длину пути смещения l с расстоянием от стенки z

$$l = z;$$

C - константа, а u - величина с размерностью скорости, называемая «динамической скоростью» или «скоростью трения» и связанная уравнением

$$u^2 = \sqrt{\tau_0 / \rho},$$

с касательным напряжением τ_0 на стенке канала.

Опытным путем найдено $C = 0,4$, $C = 5,5$. Тогда для точек, лежащих вне пограничного слоя толщиной L ($z > L$),

$$\frac{u}{u^2} = 2,5 \ln \frac{zu^2}{L} + 5,5.$$

Отметим, что u имеет одинаковый порядок величины со средней квадратичной скоростью турбулентных пульсаций, которая составляет 0,3... 0,1 от средней скорости потока.

На очень малом расстоянии от стенки (в пределах ламинарного пограничного слоя $L \approx 10/u$) касательные напряжения определяются согласно гипотезе Ньютона,

$$\tau = \mu \frac{du}{dz},$$

(μ - динамическая вязкость в виде

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{zu^2}{\rho}.$$

Пользуясь понятием о «турбулентной вязкости», касательные напряжения вне пределов пограничного слоя можно определить через «турбулентную (вихревую)» динамическую вязкость μ_t

$$= \mu_t \frac{du}{dz}.$$

Отсюда «турбулентная (вихревая)» кинематическая вязкость определяется как

$$\mu_t / \rho = \nu_t = u z.$$

Так как механизм турбулентного переноса импульса и массы один и тот же, то коэффициенты турбулентной вязкости ν_t и турбулентной (вихревой) диффузии D_t должны быть близкими по величине. Действительно, согласно опытным данным,

$$D_t/\nu_t = 1,4... 2,0.$$

Тогда

$$D_t = (1,5...2,0) \nu_t \text{ и } (0,6...0,8) \nu_t.$$

При вычислении скорости диффузионного осаждения примесных частиц на стенках трубы примем следующие допущения. Пренебрежем изменением концентрации примеси в направлении течения, т.е. будем считать, что концентрация не зависит ни от координаты x , отсчитываемой в направлении течения, ни от времени, а лишь от расстояния z до стенки. Это допущение сравнительно справедливо, так как скорости газа при турбулентном течении велики, а диффузионный процесс протекает медленно. Тогда, через любую поверхность параллельную стенке единичной площади за единицу времени пройдет одинаковое число частиц N . Обозначив через D_E эффективный коэффициент диффузии, включающий как молекулярный, так и турбулентный перенос вещества, а через C - концентрацию примеси, имеем

$$N = D_E \frac{dC}{dz} = const.$$

Для ламинарного пограничного слоя, где действует лишь молекулярная диффузия

$$N = D \frac{dC}{dz}.$$

В турбулентной области

$$N = \nu_t \frac{dC}{dz},$$

откуда

$$C = \frac{N}{\rho u^0} \ln z + c_2.$$

где $\rho = 0,6 \dots 0,8$; c_2 - постоянная интегрирования.

Обозначив через h расстояние от стенки, на котором C принимает постоянное значение C_0 , получим

$$C_0 = \frac{N}{\rho u^0} \ln h + c_2.$$

или

$$C = C_0 + \frac{N}{\rho u^0} \ln \frac{z}{h}.$$

1.6. Аналогия процессов переноса

Согласно гипотезе Фика-Буссинеска (1.30) имеем:

$$\begin{aligned} \langle u_x' C' \rangle &= -D_t \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla x}; & \langle u_y' C' \rangle &= -D_t \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla y}; \\ \langle u_z' C' \rangle &= -D_t \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla z}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Допуская постоянство коэффициентов молекулярной и турбулентной диффузии и подставив (1.31) в (1.28), при этом, опустив индекс “<...>” осредненного значения (понимая в дальнейшем под концентрацией и проекциями скоростей их осредненные значения), получим

$$\begin{aligned} \frac{\nabla C}{\nabla t} + u_x \frac{\nabla C}{\nabla x} + u_y \frac{\nabla C}{\nabla y} + u_z \frac{\nabla C}{\nabla z} = \\ = f(x, y, z, t) + D_E \left[\frac{\nabla^2 C}{\nabla x^2} + \frac{\nabla^2 C}{\nabla y^2} + \frac{\nabla^2 C}{\nabla z^2} \right], \end{aligned} \quad (1.32)$$

где эффективный коэффициент диффузии

$$D_E = D + D_t. \quad (1.33)$$

Вводим безразмерные скорости, координаты, концентрацию и время

$$\bar{u}_x = u_x/u_0; \quad \bar{u}_y = u_y/u_0, \quad \bar{u}_z = u_z/u_0; \quad (1.34)$$

$$\bar{x} = x/d_{\bar{a}}, \quad \bar{y} = y/d_{\bar{a}}, \quad \bar{z} = z/d_{\bar{a}}; \quad (1.35)$$

$$\bar{C} = C/C_0; \quad (1.36)$$

$$\bar{t} = t/t_0; \quad (1.37)$$

где C_0, t_0 - масштаб концентрации примеси в канале и характерное время диффузионного процесса; $d_{\bar{a}}$ - гидравлический диаметр, величина которого для каналов некруглой формы равна $d_{\bar{a}} = 4S/\bar{i}$ (S - площадь поперечного сечения, \bar{i} - его периметр).

Для данных безразмерных переменных запишем уравнение диффузии (1.32)

$$\begin{aligned} & \frac{C_0}{t_0} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \frac{u_0 C_0}{d_{\bar{a}}} \left[\bar{u}_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} + \bar{u}_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{y}} + \bar{u}_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{z}} \right] = \\ & = f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}) + \frac{D_E C_0}{d_{\bar{a}}^2} \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} \right] \end{aligned}$$

После дополнительных преобразований имеем

$$\begin{aligned} & \frac{d_{\bar{a}}}{u_0 t_0} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{u}_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} + \bar{u}_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{y}} + \bar{u}_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{z}} = \\ & = \frac{d_{\bar{a}}}{u_0 C_0} f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}) + \frac{1}{u_0 d_{\bar{a}}} \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} \right] \cdot \\ & \quad \frac{d_{\bar{a}}}{u_0 t_0} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{u}_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} + \bar{u}_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{y}} + \bar{u}_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{z}} = \\ & = \frac{d_{\bar{a}}}{u_0 C_0} f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}) + \frac{1}{u_0 d_{\bar{a}}} \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} \right] \cdot \\ & \quad \frac{d_{\bar{a}}}{u_0 t_0} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{u}_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} + \bar{u}_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{y}} + \bar{u}_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{z}} = \end{aligned}$$

Определяя масштаб времени, как среднее время прохождения частицей основного потока пути равного гидравлическому диаметру

$$t_o = \frac{d_{\bar{a}}}{u_o}, \quad (1.38)$$

и замечая, что число Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{u_o d_{\bar{a}}}{\nu},$$

число Шмидта (или диффузионное число Прандтля)

$$\text{Sc} = \text{Pr}_{\bar{a}} = \frac{\nu}{D_E}, \quad (1.39)$$

а выражение

$$\bar{f}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}) = \frac{d_{\bar{a}}}{u_o C_o} f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}) = \frac{t_o}{C_o} f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}). \quad (1.40)$$

есть безразмерная объемная плотность мощности источников молекул примеси, получаем следующее безразмерное уравнение турбулентной диффузии

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{u}_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} + \bar{u}_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{y}} + \bar{u}_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{z}} = \\ = \bar{f}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t}) + \frac{1}{\text{Re Sc}} \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Как следует из уравнения (1.41), временные (в частности, время переходного процесса) и геометрические (например, длина пути выравнивания концентрации) характеристики диффузионного процесса в канале определяются параметрами газового потока, которые можно задать двумя безразмерными критериями: числом Рейнольдса Re и Шмидта Sc ; а также характером источника примеси и формой канала.

В случае установившегося диффузионного процесса ($\partial \bar{C} / \partial \bar{t} = 0$) при определенном источнике примесных молекул

геометрические параметры процесса будут зависеть от произведения числа Рейнольдса на число Шмидта, которое принято называть диффузионным числом Пекле

$$Pe_{\dot{a}} = Re Sc. \quad (1.42)$$

Уравнение диффузии (1.32) подобно уравнению теплопроводности, в котором аналогом концентрации выступает температура, а вместо коэффициента диффузии рассматривается коэффициент температуропроводности a . При безразмерной форме записи в уравнении теплопроводности можно выделить безразмерные критерии:

число Прандтля

$$Pr = \frac{\lambda}{a} \quad (1.43)$$

и число Пекле

$$Pe = Re Pr = \frac{u_0 d_{\dot{a}}}{a}. \quad (1.44)$$

Поэтому, рассматривая процесс диффузии при определенных условиях, результаты его исследования возможно перенести на процессы теплопередачи, протекающие в подобных условиях и наоборот. Теория подобия позволяет установить пределы общности процессов теплопередачи и диффузии и те границы, на которые распространяется аналогия между ними. Необходимыми условиями подобия процессов теплопередачи и диффузии являются геометрическое подобие устройств, в которых протекают эти процессы, гидродинамическое подобие ($Re = idem$) и подобие граничных условий (подобие явлений, протекающих на границах). Учитывая большое количество опытных данных по теплопередаче в различных условиях, их использование для расчетов процессов диффузии может стать действенным инструментом для решения многих практических задач.

В качестве примера, отметим критериальное уравнение теплопередачи при турбулентном движении газа в гладких трубах:

$$Nu = 0,024 (Re)^{0,8} (Pr)^{0,35},$$

где $Nu = \alpha d / \lambda$ - число Нуссельта; α - коэффициент теплоотдачи; λ - коэффициент теплопроводности.

Практически аналогичное уравнение получено при исследовании диффузии паров в воздух

$$Nu_{\dot{a}} = 0,023 (Re)^{0,83} (Pr_{\dot{a}})^{0,4},$$

где $Nu_{\dot{a}} = \alpha l / D_E$ - диффузионное число Нуссельта;

α - коэффициент поглощения, выражающий количество поглощаемого компонента единичной площадью в единицу времени при единичной разности концентраций;

l - характерный размер, входящий, также, в число Рейнольдса.

Используя эти уравнения, можно вычислить коэффициенты диффузии паров в воздух по коэффициентам теплопередачи, по которым имеется достаточно обширная литература.

Таким образом, дополнительной возможностью исследования диффузионных процессов является их критериальная общность с процессами теплопроводности.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА

2.1. Кинетическое уравнение Больцмана

Для замыкания системы уравнений переноса необходимо решить кинетическое уравнение и с помощью этого решения определить неизвестные потоки. Используем методику, позволяющую получить уравнения переноса импульса, тепла и массы – на основании кинетической теории, базирующейся на кинетическом уравнении Больцмана. При этом открывается возможность получить коэффициенты переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии), описывающие процессы переноса различного рода субстанций при макроскопическом движении неравновесного газа.

Отличительной особенностью реального газа является наличие взаимодействия между частицами. Поэтому Больцман при выводе своего уравнения полагал, что в результате взаимодействия частиц происходят их столкновения. Благодаря малой плотности газа учитывались лишь столкновения частиц друг с другом и полностью пренебрегалось влияние на такое столкновение остальных частиц. С учетом сказанного искомое кинетическое уравнение запишется в виде:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + V_a \frac{\partial f_a}{\partial r_a} + F_a \frac{\partial f_a}{\partial P_a} = \left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{St}, \tag{2.1}$$

где

$$\left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{St} = \int_B I_{ab} [f_a, f_b] - \tag{2.2}$$

функционал, определяющий изменение числа частиц сорта *a* благодаря столкновениям с частицами сорта *b*.

Его называют интегралом столкновений. Сталкиваться могут частицы и одного сорта, тогда индексы a и b характеризуют две сталкивающиеся частицы.

Определим интеграл столкновений для случая упругих столкновений.

При упругом соударении относительная скорость частиц

$$\dot{V}_{ab} = \dot{P}_a / m_a - \dot{P}_b / m_b$$

по абсолютной величине не меняется, поэтому справедливы следующие равенства, связывающие импульсы до соударения \dot{P}_a, \dot{P}_b и после соударения $\dot{P}_a^{\zeta}, \dot{P}_b^{\zeta}$

$$\begin{aligned} \dot{P}_a &= \mu_{ab} \dot{V}_{ab} + \frac{m_a}{m_a + m_b} (\dot{P}_a + \dot{P}_b), \\ \dot{P}_b &= -\mu_{ab} \dot{V}_{ab} + \frac{m_b}{m_a + m_b} (\dot{P}_a + \dot{P}_b); \\ \dot{P}_a^{\zeta} &= \mu_{ab} \dot{V}_{ab} \dot{n} + \frac{m_a}{m_a + m_b} (\dot{P}_a + \dot{P}_b), \\ \dot{P}_b^{\zeta} &= -\mu_{ab} \dot{V}_{ab} \dot{n} + \frac{m_b}{m_a + m_b} (\dot{P}_a + \dot{P}_b) \end{aligned} \quad (2.3)$$

где \dot{n} – единичный вектор направления скорости частицы сорта a в системе координат, где покоится центр инерции сталкивающихся частиц; $\mu_{ab} = m_a m_b / (m_a + m_b)$ – приведенная масса.

Количество частиц, выбывающих в единицу времени из элемента $d\dot{P}_a$ импульсного пространства при рассеянии в телесный угол $d\Omega$ и столкновении с частицами сорта b , равно

$$\dot{V}_{ab} d\mu_{ab} \left(\dot{V}_{ab}, \Omega, \Omega \right) f_a d\dot{P}_a f_b d\dot{P}_b, \quad (2.4)$$

где $d\mu_{ab}$ – дифференциальное сечение рассеяния частиц a и b при их столкновении в элемент телесного угла $d\Omega_n = \sin\theta d\theta d\phi$;

θ и ϕ – углы, определяющие направление вектора \vec{n} .

При столкновениях частиц помимо ухода из элемента dP_a будет и приход частиц в этот элемент, который выражается следующим количеством частиц:

$$V_{ab} dP_{ab} \left(V_{ab}, \theta, \phi \right) f_a f_b dP_a dP_b. \quad (2.5)$$

В силу того, что $dP_a dP_b = dP_a dP_b$, для полного изменения числа частиц сорта в элементе импульсного пространства dP_a имеем

$$dP_a \left[\frac{dP_b}{V_{ab}} \left(f_a f_b - f_a f_b \right) \right] dP_a \left[\frac{df_a}{dt} \right]_{St}. \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) характеризует полное возрастание числа в элементе объема dP_a за единицу времени, обусловленное парными столкновениями. Поэтому уравнение (2.1) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{df_a}{dt} + V_a \frac{df_a}{dr_a} + F_a \frac{df_a}{dP_a} = \\ = \int_b \left(f_a f_b - f_a f_b \right) dP_a V_{ab} dP_{ab} \left(f_a f_b - f_a f_b \right). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) называют кинетическим уравнением Больцмана.

Для решения уравнения Больцмана для равновесного состояния предполагаем:

- а) отсутствие внешних сил;
- б) при равновесии распределение частиц пространственно однородное;
- в) распределения не зависят от времени.

Тогда уравнение Больцмана примет вид

$$\int_b \left[V_{ab} \left(f_a f_b - f_a f_b \right) \right] dP_{ab} dP_b = 0. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) удовлетворяется при выполнении равенства $f_a f_b = f_a^{\check{c}} f_b^{\check{c}}$, после логарифмирования, которого получим

$$|nf_a - |nf_b = |nf_a^{\check{c}} + |nf_b^{\check{c}}. \quad (2.9)$$

Из соотношения (2.9) следует, что сумма логарифмов функций распределения сохраняется при изменении их аргументов вследствие столкновения частиц. С другой стороны, при столкновении сохраняется полный импульс

$$\dot{P}_a + \dot{P}_b = \dot{P}_a^{\check{c}} + \dot{P}_b^{\check{c}} \quad (2.10)$$

и полная энергия (случай упругих столкновений):

$$\frac{\dot{P}_a^2}{2m_a} + \frac{\dot{P}_b^2}{2m_b} = \frac{\dot{P}_a^{\check{c}2}}{2m_a} + \frac{\dot{P}_b^{\check{c}2}}{2m_b}. \quad (2.11)$$

Ограничиваясь упругими столкновениями, на основании законов (2.10) и (2.11) можно записать

$$|nf_a = A_1 \frac{\dot{P}_a^2}{2m_a} + A_2 \dot{P}_a^{\check{c}} + A_3^{(a)}, \quad (2.12)$$

где $A_1, A_2, A_3^{(a)}$ – постоянные.

Окончательно имеем

$$f_a(\dot{P}_a^{\check{c}}) = \frac{n_a}{(2m_a T)^{3/2}} \exp \left[- \frac{(\dot{P}_a^{\check{c}} - m_a V_0)^2}{2m_a T} \right], \quad (2.12)$$

где постоянным $A_1, A_2, A_3^{(a)}$ соответствуют n_a, T, V_0 – плотность числа частиц, температура и средняя скорость;

\square – постоянная Больцмана.

Функция распределения (2.12) удовлетворяет условию нормировки

В случае газа, состоящего из нескольких сортов, условие нормировки имеет вид:

$$\int f_a(\overset{\uparrow}{P}_a, \overset{\uparrow}{r}_a, t) d\overset{\uparrow}{P}_a d\overset{\uparrow}{r}_a = N_a,$$

где N_a – число частиц сорта a .

Убеждаемся в этом после интегрирования ее по импульсам

$$\int d\overset{\uparrow}{P}_a f_a = n_a. \quad (2.13)$$

В том, что $\overset{\uparrow}{V}_0$ – средняя скорость, можно убедиться из соотношения:

$$\int f_a \overset{\uparrow}{P}_a d\overset{\uparrow}{P}_a = n_a m_a \overset{\uparrow}{V}_0,$$

которое вытекает из формулы (2.12). Имея в виду соотношение, являющееся следствием (2.12)

$$\int f_a \frac{(\overset{\uparrow}{P}_a - m_a \overset{\uparrow}{V}_0)^2}{2 m_a} d\overset{\uparrow}{P}_a = \frac{3}{2} \int T n_a,$$

нетрудно понять, что T представляет собой температуру.

Формула (4.21) представляет собой равновесное распределение Максвелла, которое соответствует термодинамически равновесному распределению идеального газа.

Если газ находится в поле потенциальных сил, то распределение частиц становится пространственно неоднородным и определяется уравнением

$$\overset{\uparrow}{V}_a \frac{\int f_a}{\int \overset{\uparrow}{r}} - \frac{\int U_a(\overset{\uparrow}{r})}{\int \overset{\uparrow}{r}} \times \frac{\int f_a}{\int \overset{\uparrow}{P}_a} = \int_b \int d\overset{\uparrow}{P}_b \overset{\uparrow}{V}_{ab} d\int_{ab} \{ f_a f_b - f_a f_b \}, \quad (2.14)$$

где $U_a(\overset{\uparrow}{r})$ – потенциал сил, действующих на частицы газа сорта a .

Решение уравнения (2.14) имеет вид

$$f_a(\vec{P}_a, \vec{r}) = \frac{n_a}{(2\pi m_a T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{P_a^2}{2m_a T} - \frac{U_a(\vec{r})}{T}\right] \quad (2.15)$$

и называется распределением Максвелла-Больцмана.

В отличие от формулы (2.14) в последней отсутствует средняя скорость движения газа. Очевидно, что наличие такой постоянной скорости связано с выбором системы координат. В системе координат, движущейся со скоростью $-\vec{V}_0$, распределение (4.26) выглядит так:

$$f_a(\vec{r}, \vec{P}_a, t) = \frac{n_a}{(2\pi m_a T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{P}_a - m_a \vec{V}_0)^2}{2m_a T} - \frac{U(\vec{r} - \vec{V}_0 t)}{T}\right], \quad (2.16)$$

т.е. при наличии потенциального поля сил выбор системы отсчета приводит к временной зависимости f_a , соответствующей перемещению как целого пространственно неоднородного равновесного распределения. С другой стороны, эта функция является решением кинетического уравнения

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \vec{V}_a \cdot \nabla_{\vec{r}} f_a - \frac{\nabla_{\vec{r}} U_a(\vec{r})}{r} \cdot \nabla_{\vec{P}_a} f_a = \int_b d\vec{P}_b \int d\vec{V}_{ab} \{f_a f_b - f_a' f_b'\} \quad (2.17)$$

2.2. Метод Энско-Чепмена

Запишем кинетическое уравнение Больцмана в виде

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \vec{V}_a \cdot \nabla_{\vec{r}} f_a + F_a \cdot \nabla_{\vec{P}_a} f_a = \int_b I_{ab}(f_a, f_b), \quad (2.18)$$

где E – малый параметр.

Его малость означает, что столкновения частиц часты, благодаря чему их распределение близко к равновесному максвелловскому. В интересующем нас случае неоднородного газа такое распределение является локально равновесным. Это означает, что плотность числа частиц, массовая скорость и температура являются функциями координат и времени. Это и отличает такое распределение от максвелловского.

Запишем решение уравнения (2.18) в виде ряда по степеням E :

$$f_a = f_a^0 + E f_a^1 + E^2 f_a^2 + \dots \quad (2.19)$$

После подстановки ряда (2.19) в уравнение (2.18) и приравнивая выражения при одинаковых степенях E , получаем следующую систему уравнений:

$$0 = \int_b I_{ab} (f_a^0, f_b^0); \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial f_a^0}{\partial t} + V_a \frac{\partial f_a^0}{\partial r} + F_a \frac{\partial f_a^0}{\partial P_a} = \int_b \left[I_{ab} (f_a^0, f_b^1) + I_{ab} (f_a^1, f_b^0) \right]; \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial f_a^1}{\partial t} + V_a \frac{\partial f_a^1}{\partial r} + F_a \frac{\partial f_a^1}{\partial P_a} = \int_b \left[I_{ab} (f_a^0, f_b^2) + I_{ab} (f_a^1, f_b^1) + I_{ab} (f_a^2, f_b^0) \right]; \quad (2.22)$$

$$\dots \dots \dots (2.23)$$

Решение уравнения (2.20) нулевого приближения мы получали ранее (2.13)

$$f_a^0(P_a, r, t) = \frac{n_a}{(2 m_a T)^{3/2}} \exp \left[- \frac{(P_a - m_a V_0)^2}{2 m_a T} \right], \quad (2.24)$$

где n_a, V_0, T – произвольные функции координат и времени.

Для того, чтобы эти величины имели смысл локальной плотности числа частиц, средней массовой скорости и температуры, необходимо подчинить их следующим определениям:

$$\int_a f_a dP_a = n_a; \int_a m_a \int_a V_a f_a dP_a = \int_a V_a;$$

$$\int_a \frac{1}{2} m_a \int_a (V_a - V_0)^2 f_a dP_a = \frac{3}{2} n T.$$

Отсюда следуют условия, накладываемые на решения уравнений высших приближений $S > 0$ таким приданием смысла функции (2.24):

$$\int_a dP_a f_a^S = 0; \tag{2.25}$$

$$\int_a m_a \int_a dP_a f_a^S V_a = 0; \tag{2.26}$$

$$\int_a \frac{1}{2} m_a \int_a dP_a f_a^S (V_a - V_0)^2 = 0. \tag{2.27}$$

В дальнейшем ограничимся получением решений первого приближения, решая (2.21) совместно с дополнительными условиями (2.22) – (2.27).

2.3. Уравнение первого приближения для простого газа и его решение

Уравнение первого приближения в соответствии с (2.21) может быть получено путем подстановки в левую часть кинетического уравнения локально равновесного максвелловского распределения (2.24):

$$\int_a \frac{\partial f_a}{\partial t} + \int_a V_a \frac{\partial f_a}{\partial r} + \int_a F \frac{\partial f_a}{\partial P} = f_a^0 \tag{2.28}$$

$$\begin{aligned}
&= f^0 \left[\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \frac{(P - mV_0)^2}{2mT} - \frac{3}{2} + \frac{P - mV_0}{T} \frac{\partial V_0}{\partial t} + \frac{1}{n} V \frac{\partial n}{\partial r} + \right. \\
&+ \left. \frac{1}{T} V \frac{\partial T}{\partial r} \frac{(P - mV_0)^2}{2mT} - \frac{3}{2} + \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial n}{\partial r} \frac{P - mV_0}{T} - \frac{P - mV_0}{mT} F \right].
\end{aligned}$$

Производные по времени исключаем с помощью уравнений переноса. Во избежание превышения точности в уравнениях переноса при этом пренебрегаем малого порядка членами, связанными с отличием распределения от f^0 .

Для простого однокомпонентного газа в таком приближении получаем:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } n V_0 = 0 \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial V_0}{\partial t} + (V_0 \cdot \nabla) V_0 = -\frac{1}{m} P + \frac{F}{m}; \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V_0 \cdot \nabla T = -\frac{2}{3} T \text{div } V_0, \quad (2.31)$$

где $P = nT$, $\nabla = mn$. После исключения временных производных уравнение (2.28) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}
&f^0 \left[\frac{1}{n} V \cdot \nabla - V_0 \cdot \nabla - \text{div } V_0 + \right. \\
&+ \frac{mV^2}{2T} - \frac{3}{2} \frac{1}{T} V \cdot \nabla - V_0 \cdot \nabla T - \frac{2}{3} \text{div } V_0 + \\
&+ \frac{m}{T} V \cdot \nabla - V_0 \cdot \nabla - (V_0 \cdot \nabla) V_0 - \frac{1}{m} nT + \frac{1}{m} F + \\
&+ \left. \frac{m}{T} (V - V_0, (V_0 \cdot \nabla) V_0) - \frac{1}{T} (V - V_0, F) \right] =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= f^0 \left[\vec{V} - \vec{V}_0, \frac{\eta T}{r} \right] \frac{m (\vec{V} - \vec{V}_0)^2}{2T} - \frac{5}{2} - \frac{1}{3} \frac{m}{T} (\vec{V} - \vec{V}_0)^2 \operatorname{div} \vec{V}_0 + \\
+ \frac{m}{T} (\vec{V} - \vec{V}_0)_i (\vec{V} - \vec{V}_0)_k \frac{V_{0i}}{r_k}. \quad (2.32)
\end{aligned}$$

Правая часть уравнения (2.21) может быть представлена в удобной форме, если искомую функцию записать в виде:

$$f^1 = f^0. \quad (2.33)$$

Тогда уравнение (2.21) с учетом (2.32) запишется так:

$$\begin{aligned}
f^0 \left[\vec{V} \frac{\eta T}{r} \right] \frac{m \dot{V}^2}{2T} - \frac{5}{2} + \frac{m}{T} V_i V_k - \frac{1}{3} V^2 \frac{V_{0i}}{r_k} = \\
= d\dot{P}_1 \left| \dot{V} - \dot{V}_1 \right| d f^0 \left(\dot{V} \right) f^0 \left(\dot{V}_1 \right) \left(\dot{V} \right) + \left(\dot{V} \right) - \left(\dot{V} \right) - \left(\dot{V}_1 \right), \quad (2.34)
\end{aligned}$$

где $\dot{V} - \dot{V}_1 = \dot{V} - \dot{V}_1$.

Дополнительные условия, вытекающие из условий (2.25) – (2.27), имеют вид:

$$\left[d\dot{P} f^0 \right] = 0; \quad (2.35)$$

$$\left[d\dot{P} f^0 \right] \dot{V} = 0; \quad (2.36)$$

$$\left[d\dot{P} f^0 \right] (\vec{V} - \vec{V}_0)^2 = 0. \quad (2.37)$$

Уравнение (2.34) является неоднородным линейным интегральным уравнением, которое имеет решение в том случае, когда левая часть его «ортогональна» решениям соответствующего однородного уравнения. Очевидно, что решениями f^0 однородного уравнения являются 1 , mV и $1/2 mV^2$. С другой стороны, легко видеть, что интегралы по импульсам от левой части уравнения (2.34), умноженной соответственно на каждое из таких решений однородного

уравнения, обращаются в нуль. Следовательно, эти решения действительно ортогональны левой части нашего неоднородного интегрального уравнения.

2.4. Решение уравнения первого приближения для простого газа

Ввиду линейности решение уравнения (2.34) представим следующим образом:

$$\begin{aligned} \left(\frac{r}{V} \right) = & - \frac{\int_0^r n T}{\int_0^r r} V \sqrt{\frac{m}{2 T}} A \left(\frac{m V^2}{2 T} \right) - \\ & - \frac{\int_0^r V_{0i}}{\int_0^r r_k} V_i V_k - \frac{1}{3} \int_0^r V_{ik} V^2 \left(\frac{m}{2 T} \right) B \left(\frac{m V^2}{2 T} \right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

где $A(x)$ и $B(x)$ – скалярные функции (неизвестные).

При этом дополнительные условия (2.35) и (2.37) удовлетворяются тождественно, а условие (2.36) принимает вид:

$$\int_0^r dV f^0 \left(\frac{r}{V} \right) V^2 A \left(\frac{m V^2}{2 T} \right) = 0 \quad \int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-x} A(x) = 0. \quad (2.39)$$

Для определения функций $A(x)$ и $B(x)$ логично использовать их представления в виде рядов по ортогональным полиномам Сонина – Лагерра:

$$A(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A(n) L_n^{3/2}(x), \quad (2.40)$$

$$B(x) = \sum_{n=0}^{\infty} B(n) L_n^{5/2}(x). \quad (2.41)$$

В частности,

$$L_0^{3/2}(x) = 1, \quad L_1^{3/2}(x) = \frac{5}{2} - x, \quad L_0^{5/2}(x) = 1, \quad L_1^{5/2}(x) = \frac{7}{2} - x.$$

Из условия ортонормированности полиномов формула (2.39) дает $A(0) = 0$.

В общем случае полиномы определяются формулой

$$L_n^r(x) = \prod_{m=0}^n (-1)^m x^m \frac{n! \tilde{A}(n+r+1)}{m! \tilde{A}(m+r+1) \tilde{A}(n-m+1)},$$

где $\tilde{A} \left[n + \frac{1}{2} \right] = \frac{\sqrt{\pi}}{2^n} (2n-1)!$.

Условие ортонормированности полиномов Сонина-Лагерра

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x} x^r L_n^r(x) L_{n'}^r(x) = \delta_{nn'} n! \tilde{A}(n+r+1).$$

После подстановки в уравнение (2.34) решения (2.38) с учетом разложений (2.40) и (2.41) возникают две бесконечные системы уравнений для коэффициентов $A(n)$ и $B(n)$. Обычно ограничиваются при решении уравнения (2.34) небольшим числом первых коэффициентов разложения по полиномам Сонина-Лагерра. Это связано с незначительным вкладом в коэффициенты переноса последующих коэффициентов разложения.

Рассмотрим вначале уравнение, определяющее коэффициенты $A(n)$, следующие из (2.34):

$$\begin{aligned} f^0 \left[\frac{mV^2}{2T} - \frac{5}{2} \right] V = - \left[dP_1 \left| V - V_1 \right| d \right] f^0 \left(V \right) f^0 \left(V_1 \right) A(n) \sqrt{\frac{m}{2T}}, \\ \left[V L_n^{3/2} \left[\frac{mV^2}{2T} + V_1 \right] L_n^{3/2} \left[\frac{mV_1^2}{2T} - \right] \right. \\ \left. - V L_n^{3/2} \left[\frac{mV^2}{2T} - \right] V_1 L_n^{3/2} \left[\frac{mV_1^2}{2T} - \right] \right]. \end{aligned} \quad (2.42)$$

В уравнении (2.42) учтено, что $A(0) = 0$.

В последующем уравнении (2.42) умножается на $V \frac{m}{2T} L_s^{3/2} \frac{mV^2}{2T}$ и интегрируется по импульсам.

В простейшем приближении, учитывающем в разложении (2.40) лишь один полином $L_1^{3/2}(x)$, приближенное решение уравнения (2.42) имеет вид:

$$A(1) = -\frac{15}{16} \sqrt{\frac{2T}{m}} I(n^{(2,2)}(T)), \quad (2.43)$$

где $n^{(2,2)}$ для случая газа непроницаемых шариков радиуса a имеет вид

$$n^{(2,2)}(T) = 8\sqrt{a^2} \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (2.44)$$

Обратимся теперь к рассмотрению уравнения, определяющего функцию $B(x)$ и тем самым определяющего часть решения уравнения (2.34), которая возникает благодаря неоднородности средней массовой скорости.

В соответствии с формулой (6.21) уравнение (6.17) запишется следующим образом

$$\begin{aligned} & f^0 \frac{m}{T} V_i V_k - \frac{1}{3} V_{ik}^2 = \\ & = -dP_1^r d|V - V_1^r| f^0(V) f^0(V_1^r), \\ & \frac{m}{2T} B \frac{mV^2}{2T} V_i V_k - \frac{1}{3} V_{ik}^2 + \\ & + B \frac{mV_1^2}{2T} V_{1i}^r - V_{1k}^r - \frac{1}{3} V_{1i}^2 V_{1k}^r - \\ & - B \frac{mV^2}{2T} V_i V_k - \frac{1}{3} V_{ik}^2 = \\ & - B \frac{mV_1^2}{2T} V_{1i}^r V_{1k}^r - \frac{1}{3} V_{1i}^2 V_{1k}^r. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Для получения системы уравнений для коэффициентов разложения (2.41) уравнение (2.45) необходимо умножить на $\frac{m}{2T} V_i V_k L_s^{5/2} \frac{mV^2}{2T}$ и проинтегрировать по импульсам. В приближении одного (нулевого) полинома окончательно получаем

$$B(0) = \frac{5}{4} \frac{1}{n^{(2,2)}(T)}. \quad (2.46)$$

2.5. Коэффициенты теплопроводности и вязкости простого газа

Решение уравнения первого приближения (2.34) в форме (2.38) позволяет определить зависимость теплового потока и тензора давлений соответственно от градиента температуры и пространственных производных массовой скорости. Для теплового потока имеем

$$\begin{aligned} \vec{q} &= - \frac{1}{n} \frac{dP}{dr} V \frac{mV^2}{2} f^0 = \\ &= - \frac{1}{n} \frac{dT}{dr} \frac{1}{n} \frac{dP}{dr} f^0 \frac{mV^4}{6} \sqrt{\frac{m}{2T}} A \left(\frac{mV^2}{2T} \right); \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$g = - \frac{1}{n} \frac{dT}{dr}, \quad (2.48)$$

где κ – коэффициент теплопроводности.

$$\kappa = \frac{2}{3} \frac{n}{\sqrt{m}} \sqrt{\frac{2T}{m}} \int_0^\infty dx e^{-x} x^{5/2} A(x). \quad (2.49)$$

Подставляя сюда разложение $A(x)$ по полиномам Сонина-Лагерра (2.40) и имея в виду равенство нулю $A(0)$, получаем:

$$\eta = -A(1) \frac{5}{4} n \sqrt{\frac{2 T}{m}}. \quad (2.50)$$

Тензор давлений с точностью до I-го приближения имеет вид:

$$P_{ik} = \int dP m V_i V_k f^0 (1 + \Pi) = \Pi_{ik} P - \Pi_{ik}, \quad (2.51)$$

где $P = n T$, Π_{ik} – тензор вязких напряжений

$$\Pi_{ik} = - \frac{\int V_{0j} dP f^0}{\int r_j} \frac{m^2}{2 T} B \frac{m V^2}{2 T} \int V_i V_k \int V_j V_l - \frac{1}{3} \int_{|j|} V^2 \int_{|i|}. \quad (2.52)$$

После преобразований формула (2.52) запишется в виде

$$\Pi_{ik} = \int \frac{\int V_{0i}}{\int r_k} + \frac{\int V_{0k}}{\int r_i} - \frac{2}{3} \Pi_{ik} \operatorname{div} V_0 \int_{|i|}. \quad (2.53)$$

где Π – коэффициент вязкости

$$\Pi = n T \frac{4}{15 \sqrt{\Pi}} \int_0^\infty dx x^{5/2} e^{-x} B(x). \quad (2.54)$$

После подстановки в формулу (2.54) разложения (2.41) по полиномам Сонина-Лагерра получаем

$$\Pi = 0,5 n T B(0). \quad (2.55)$$

С учетом соотношений (2.43) и (2.46) коэффициенты теплопроводности и вязкости простого газа запишутся так:

$$\Pi = \frac{75}{32} \frac{\Pi^2 T}{m \int_{(2,2)}(T)}; \quad (2.56)$$

$$\eta = \frac{5}{8} \frac{\eta T}{\eta^{(2,2)}(T)}. \quad (2.57)$$

В случае непроницаемых шариков коэффициента переноса с учетом соотношения (2.44) будут вычисляться по следующим формулам:

$$\eta = \frac{75}{256 \sqrt{\eta}} \frac{\eta}{a^2} \sqrt{\frac{\eta T}{m}}; \quad (2.58)$$

$$\eta = \frac{5}{64 \sqrt{\eta}} \sqrt{\frac{m \eta T}{a^2}}. \quad (2.59)$$

Для выявления температурной зависимости этих коэффициентов переноса в качестве примера используем потенциал Леннарда-Джонса, аппроксимирующий взаимодействие молекул реального газа:

$$U = 4E \left[\frac{a}{r} \right]^{12} - \left[\frac{a}{r} \right]^6.$$

Поскольку при этом на больших расстояниях $U \gg r^{-6}$, то соответственно при малых скоростях $d\eta/d\eta \gg V^{-2/3}$ (ибо $U \gg r^{-n}$, $d\eta/d\eta \gg V^{-4/n}$). О малых скоростях сталкивающихся частиц необходимо говорить при сравнительно низких температурах. Поэтому для низких температур

$$\eta^{(2,2)} \gg T^{1/6}, \quad (2.61)$$

следовательно, коэффициенты вязкости и теплопроводности пропорциональны $T^{5/6}$.

В области высоких T можно говорить о больших скоростях сталкивающихся частиц, для которых существенно взаимодействие на малых расстояниях, когда $U \gg r^{-12}$. Соответственно $d\eta/d\eta \gg V^{-1/3}$

$$\rho \stackrel{(2.2)}{\approx} T^{1/3}. \quad (2.62)$$

Поэтому при высоких температурах ρ и μ пропорциональны $T^{2/3}$.

2.6. Уравнения первого приближения для бинарной смеси.

Имеется бинарная смесь двух сортов газа. Рассмотрим для нее вывод уравнения 1-го приближения метода Энскога-Чепмена. Подставим в левую часть уравнения (6.4) локальное максвелловское распределение (6.7), представив функции 1-го приближения в виде (6.16), тогда:

$$\begin{aligned} f_a^0 & \left[\frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \frac{m_a V_a^2}{2T} - \frac{3}{2} \right] + \frac{m_a V_a}{T} \frac{\partial V_0}{\partial t} + \\ & + \frac{1}{n_a} \frac{\partial V_a}{\partial r} \frac{\partial n_a}{\partial r} + \frac{1}{T} \frac{\partial V_a}{\partial r} \frac{\partial T}{\partial r} \left[\frac{m_a V_a^2}{2T} - \frac{3}{2} \right] + \\ & + \frac{m_a V_a}{T} \frac{\partial V_a}{\partial r} \frac{\partial V_0}{\partial r} - \frac{V_a}{T} F_a^0 = \\ & = \left[\frac{dP_b}{dt} + \frac{d}{dt} \left(V_{ab} f_a^0 f_b^0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} + \mu \frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Производные по времени исключаем, используя уравнения переноса, в которых пренебрегаем малым отличием функций распределения от локальных максвелловских, т.е.

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = - \operatorname{div} \left(n_a \frac{\partial V_0}{\partial r} \right), \quad (2.64)$$

$$\frac{\partial V_0}{\partial t} = - \frac{\partial V_0}{\partial r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial r} F_a^0, \quad (2.65)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial T}{\partial r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{2}{3} T \operatorname{div} \frac{\partial V_0}{\partial r}, \quad (2.66)$$

где $\rho = \sum_a n_a m_a$, $P = n T$.

После подстановки уравнений (6.2.64) – (2.66) в уравнение (2.63) получаем:

$$f_a^0 \left[\frac{n}{n_a} V_a d_a + \frac{m_a V_a^2}{2T} - \frac{5}{2} \frac{V_a}{r} \frac{\|nT}{\|r} + \frac{m_a}{T} V_{a,i} V_{a,k} - \frac{1}{3} \frac{V_a^2}{r_k} \frac{\|V_{0i}}{\|r_k} \right] =$$

$$= \frac{dP_b}{dV_{ab}} V_{ab} d_{ab} f_a^0 f_b^0 \left(\frac{c}{a} + \frac{c}{b} - \frac{c}{a} - \frac{c}{b} \right), \quad (2.67)$$

где

$$d_a = \frac{n_a m_a}{P} \left[n_b F_b - \frac{P}{m_a} F_a - \frac{n_a m_a}{r} \frac{\|nP}{\|r} + \frac{n_a}{n} \frac{\|n n_a T}{\|r} \right]. \quad (2.68)$$

Для бинарной смеси:

$$d_1 = \frac{n_1 n_2}{n} \left[\frac{m_1 F_2 - m_2 F_1}{T} + (m_2 - m_1) \frac{\|nT}{\|r} + m_2 \frac{\|n n_1}{\|r} - m_1 \frac{\|n n_2}{\|r} \right] = -d_2 d. \quad (2.69)$$

В частности, если масса частиц одной из компонент газа мала по сравнению с массой частиц второй компоненты ($m_1 \ll m_2$), то

$$d = \frac{n_1}{n} \left[\frac{F_1}{T} + \frac{\|n n_1 T}{\|r} \right]. \quad (2.70)$$

Систему уравнений (2.67) необходимо решать совместно с дополнительными условиями

$$\frac{dP_a}{dV_a} f_a^0 = 0, \quad (2.71)$$

$$\int_a m_a \int_a dP_a^0 \int_a V_a = 0, \quad (2.72)$$

$$\int_a \int_a dP_a^0 \int_a \frac{m_a V_a^2}{2} = 0. \quad (2.73)$$

Для бинарной смеси решение системы уравнений (6.50) можно записать в виде

$$\int_a \left(V_a^r \right) = -A_a \int_a \frac{m_a V_a^2}{2T} \int_a \sqrt{\frac{m_a}{2T}} V_a^r \frac{\int_a nT}{\int_a r} - \frac{m_a}{2T} B_a \int_a \frac{m_a V_a^2}{2T} \int_a V_{ai} V_{aj} - \frac{1}{3} \int_a V_{ij}^2 \int_a \frac{\int_a V_{0j}}{\int_a r_i} + \sqrt{\frac{m_a}{2T}} C_a \int_a \frac{m_a V_a^2}{2T} \int_a V_a^r d. \quad (2.74)$$

Для вычисления функций A, B и C используем разложения по ортогональным полиномам Сонина – Лагерра:

$$A_a(x) = \int_{n=0}^{\infty} A_a(n) L_n^{3/2}(x); \quad B_a(x) = \int_{n=0}^{\infty} B_a(n) L_n^{5/2}(x);$$

$$C_a(x) = \int_{n=0}^{\infty} C_a(n) L_n^{3/2}(x). \quad (2.75)$$

При этом дополнительные условия имеют вид:

$$n_1 \sqrt{m_1} A_1(0) + n_2 \sqrt{m_2} A_2(0) = 0; \quad (2.76)$$

$$n_1 \sqrt{m_1} C_1(0) + n_2 \sqrt{m_2} C_2(0) = 0. \quad (2.77)$$

2.7. Коэффициенты диффузии и термодиффузии

Уравнения переноса газовой смеси отличаются от соответствующих уравнений простого газа тем, что в них входит средняя диффузионная скорость

$$\langle V_a^r \rangle = \frac{1}{n_a} \int dP_a^r f_a^r(P_a^r, r, t) (V_a^r - V_0^r), \quad (2.78)$$

которая определяет плотность потока массы a -й компоненты газа

$$J_a^r = m_a n_a \langle V_a^r \rangle. \quad (2.79)$$

Использование формулы (2.79) позволяет получить на основании двух последних выражений явную зависимость J_a^r от градиентов макроскопических величин и сил, действующих на частицы газа

$$J_a^r = m_a \int dP_a^r f_a^r \int V_a^r = m_a \sqrt{\frac{m_a}{2\pi T}} \frac{1}{3} \int dP_a^r V_a^2 f_a^r \cdot \left[-A_a \frac{m_a V_a^2}{2T} \frac{\nabla_r n T}{r} + n d C_a \frac{m_a V_a^2}{2T} \right] \quad (2.80)$$

Формулу (2.80) можно записать в следующих обозначениях:

$$J_a^r = D_{ab}^T \frac{\nabla_r n T}{r} - \frac{n^2 m_1 m_2}{\rho} D_{ab}^r d, \quad (2.81)$$

где D_{ab} – коэффициент диффузии.

$$D_{ab} = -\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{2m_a T} \frac{n_a}{n m_1 m_2} \int_0^\infty dy y^4 e^{-y^2} C_a(y^2); \quad (2.82)$$

D_a^T – коэффициент термодиффузии

$$D_a^T = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{2m_a T} n_a \int_0^\infty dy y^4 e^{-y^2} A_a(y^2). \quad (2.83)$$

Подставляя в эти формулы разложения функций A и C по полиномам (2.75), получаем

$$D_{ab} = - \frac{n_a}{n m_b} \sqrt{\frac{T}{2 m_a}} C_a(0), \quad (2.84)$$

$$D_a^T = n_a m_a \sqrt{\frac{T}{2 m_a}} A_a(0). \quad (2.85)$$

здесь учтено, что $\int_0^{\infty} dy y^4 e^{-y^2} = \frac{3}{8} \sqrt{\pi}$.

В соответствии с дополнительными условиями (2.76), (2.77) выполняются соотношения

$$D_2^T = - D_1^T; \quad (2.86)$$

$$D_{21} = - D_{12}. \quad (2.87)$$

Термодиффузионное отношение α_T определяется равенством

$$\alpha_T = \frac{D_1^T}{n^2 m_1 m_2 D_{12}} = - \frac{1}{n} \frac{A_1(0)}{C_1(0)}. \quad (2.88)$$

Тогда формула (2.81) запишется так:

$$J_a^r = - \frac{n^2 m_1 m_2}{\rho} D_{ab} \frac{d}{dx} + \alpha_T \frac{n T}{r}. \quad (2.89)$$

Теперь определим поток тепла, обусловленный a -й компонентой газа. Используя формулы (2.48) и (2.49), получаем

$$q_a = \frac{5}{4} n_a \sqrt{\frac{2T}{m_a}}, \quad (2.90)$$

$$\left[n_a A_a(1) - A_a(0) \right] \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{r}} - T n d \left[C_a(1) - C_a(0) \right]$$

Для полного потока тепла получаем:

$$q = q_a = \frac{5}{2\sqrt{2}} \sqrt{T},$$

$$\left[\frac{n_1 A_1(1)}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_2 A_2(1)}{\sqrt{m_2}} \right] \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{r}} - n T \left[\frac{n_1 C_1(1)}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_2 C_2(1)}{\sqrt{m_2}} \right] d +$$

$$+ \frac{5}{2} \frac{T}{m_1 m_2} (m_2 - m_1) J_1. \quad (2.91)$$

Используя соотношение (6.72), исключим отсюда d :

$$q = - \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{r}} + \frac{\sqrt{T}}{D_{12}} J_1 + \frac{5}{2} T \frac{m_2 - m_1}{m_1 m_2} J_1; \quad (2.92)$$

$$d = - \frac{5}{2\sqrt{2}} \sqrt{T},$$

$$\left[\frac{n_1 A_1(1)}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_2 A_2(1)}{\sqrt{m_2}} + n \sqrt{T} \left[\frac{n_1 C_1(1)}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_2 C_2(1)}{\sqrt{m_2}} \right] \right]; \quad (2.93)$$

$$d = \frac{5\sqrt{T}}{2\sqrt{2} n m_1 m_2} \left[\frac{n_1 C_1(1)}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_2 C_2(1)}{\sqrt{m_2}} \right]. \quad (2.94)$$

Коэффициент теплопроводности полностью определяет тепловой поток, обусловленный градиентом температуры, в условиях отсутствия потока, массы. Ниже будет показано, что

$$D = D_1^T \frac{\sqrt{T}^2}{n n_1 n_2 m_1^2 m_2^2}. \quad (2.95)$$

2.8. Коэффициенты диффузии бинарной смеси

Общая схема решения кинетического уравнения (6.50) при вычислении коэффициента диффузии во многом подобна схеме определения коэффициентов D_{12} и D_{21} . Усложнение возникает из-за необходимости решения системы двух кинетических уравнений, соответствующих двум компонентам бинарной смеси. Ниже мы ограничимся приближением одного полинома в разложениях (2.58). Для рассматриваемого случая решение (2.57) примет вид:

$$C_a = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi T}} n dV_a C_a(0). \quad (2.96)$$

В силу дополнительного условия (2.77)

$$C_2(0) = -\frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} C_1(0) \quad (2.97)$$

достаточно (в этом приближении одного полинома) определить одну величину $C_1(0)$. С учетом выражений (2.96), (2.97) из уравнения (2.67) имеем:

$$\begin{aligned} f_1^0 \frac{V_1}{n_1} = \\ = \int dV_2 \int_{-12} V_{12} f_1^0 f_2^0 \sqrt{\frac{m_1}{2\pi T}} \int V_1^r V_1 - \frac{n_1}{n_2} \left(V_2^r - V_2 \right) C_1(0) \end{aligned} \quad (2.98)$$

Отметим, что столкновения одинаковых частиц в этом приближении дают нулевой вклад (в силу закона сохранения импульса).

Умножив это уравнение на V_1 и проинтегрировав по скоростям, находим для левой части

$$\int dV_1 f_1^0 \frac{V_1^2}{n_1} = 3 \frac{\pi T}{m_1} \quad (2.99)$$

для правой части

$$C_1(0) = \frac{n_1 n_2 m_1^{3/2} m_2^{3/2}}{(2\pi T)^3} e^{-\frac{m_1 V_1^2 + m_2 V_2^2}{2\pi T}} \cdot \sqrt{\frac{m_1}{2\pi T}} \frac{1}{n_2 m_2} (V_1, V_1 - V_1)$$
(2.100)

В этом выражении учтен закон сохранения импульса при столкновениях частиц. Приравнявая эти выражения, определяем $C_1(0)$:

$$C_1(0) = \frac{3 \times 2^{9/2} \pi^3 m_2}{n_1} \cdot \left(\frac{m_1^3 m_2^{3/2}}{(2\pi T)^{9/2}} \int dV_1 dV_2 dV_{12} V_{12} (V_1 - V_1)^2 e^{-\frac{m_1 V_1^2 + m_2 V_2^2}{2\pi T}} \right)^{-1}$$
(2.101)

После интегрирования и использования переменных центра инерции получаем:

$$C_1(0) = -\frac{3}{16} \sqrt{\frac{2\pi T}{m_1}} \frac{m_1 m_2}{\pi n_1} \frac{1}{\pi^{(1,1)}(T)},$$
(2.102)

где π – приведенная масса; $\pi^{(1,1)}$ для случая газа непроницаемых шариков радиусами a_1 и a_2 имеет вид

$$\pi^{(1,1)}(T) = \sqrt{\frac{\pi T}{2\pi}} (a_1 + a_2)^2.$$
(2.103)

Тогда с учетом выражений (2.102) и (2.103) коэффициент диффузии в соответствии с формулой (6.67)

$$D_{12} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}} \frac{\sqrt{\pi T/\pi}}{n(a_1 + a_2)^2}.$$
(2.104)

2.9. Коэффициенты термодиффузии

Для вычисления коэффициента термодиффузии необходимо рассмотреть решение уравнения (2.50) в виде

$$D_a = -A_a \frac{m_a V_a^2}{2T} \sqrt{\frac{m_a}{2T}} V_a \frac{n_1 T}{r}. \quad (2.105)$$

При этом функция A_a подчиняется системе уравнений

$$\begin{aligned} & f_a^0 \frac{m_a V_a^2}{2T} - \frac{5}{2} V_a \frac{r}{V_a} \\ & - \int_b dP_b d_{ab} f_a^0 f_b^0 \cdot \sqrt{\frac{m_a}{2T}} V_a A_a \frac{m_a V_a^2}{2T} - V_a A_a \frac{m_a V_a^2}{2T} + \\ & + \sqrt{\frac{m_b}{2T}} V_b A_b \frac{m_b V_b^2}{2T} - V_b A_b \frac{m_b V_b^2}{2T}. \end{aligned} \quad (2.106)$$

После подстановки в правую часть уравнения (2.106) разложения (2.75) функции A по полиномам Сонина-Лагерра, умножения этого уравнения на

$$V_a \frac{m_a}{2T} L_s^{3/2} \frac{m_a V_a^2}{2T}$$

и интегрирования по импульсам, получаем совместно с дополнительным условием (2.76) систему уравнений для определения четырех коэффициентов $A_1(0)$, $A_1(1)$, $A_2(0)$ и $A_2(1)$.

Рассматривается случай, когда плотность числа частиц сорта I относительно мала, т.е. $n_1 \ll n_2$. Тогда в силу дополнительного условия (6.59) $A_2(0) \ll A_1(0)$. Для $A_2(1)$ в конечном итоге получаем уравнение

$$A_2(1) = -\frac{15}{16} \sqrt{\frac{2\tau T}{m^2}} \frac{1}{n_2 \tau_2^{(2,2)}(T)}, \quad (2.107)$$

совпадающее с возникшим при вычислении коэффициента теплопроводности простого газа (6.26). Функция $\tau_2^{(2,2)}$ для случая газа непроницаемых шариков определяется по формуле (6.27), в соответствии с которой $\tau_2^{(2,2)} \gg \sqrt{T}$.

С помощью этой же системы уравнений определяются и коэффициенты $A_1(0)$. Ввиду громоздкости формулы для $A_1(0)$ она здесь не приводится.

2.10. Уравнение баланса энтропии

Получение коэффициентов переноса $\tau, \tau_a, D_a^T, D_{ab}$ базировалось на решении линеаризованного кинетического уравнения, т.к. решение записывалось в виде

$$f_a = f_a^0 (1 + \tau_a); \quad \tau_a \ll 1 \quad (2.108)$$

и везде пренебрегались выражения, нелинейные по τ_a . Определим в этом же приближении и плотность энтропии, отнесенной к единице объема газа

$$S = - \int_a \tau_a dP_a f_a | n f_a. \quad (2.109)$$

В нулевом приближении имеем

$$S_0 = - \int_a \tau_a dP_a f_a^0 | n f_a^0, \quad (2.110)$$

где f_a^0 – локально равновесное максвелловское распределение.

В первом приближении плотность энтропии запишется так:

$$S_1 = - \int_a dP_a \left\{ f_a^0 \left| n f_a^0 + f_a^0 \right. \right\}. \quad (2.111)$$

Благодаря дополнительным условиям (2.25) – (2.27), которые можно записать в виде

$$\int_a dP_a f_a^0 = 0, \quad \int_a dP_a \frac{m_a V_a^2}{2} f_a^0 = 0, \quad (2.112)$$

выражение (2.112) обращается в ноль. Это позволяет говорить, что с точностью до линейных членов по \int_a энтропия является локальной функцией T и n_a , т.е. такой же функцией, как и в термодинамическом равновесии, но уже зависящей от неравновесных T и n_a . Поэтому в таком приближении имеем

$$T dS = de + pdV - \int_a \int_a dn_a, \quad (2.113)$$

где de – внутренняя энергия единицы объема;

\int_a – химический потенциал a -компоненты.

Для получения уравнения баланса энтропии воспользуемся кинетическим уравнением Больцмана (2.21).

Дифференцируя S (2.109) по времени и используя уравнение Больцмана, получаем

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \int_a dP_a \left[\left(n f_a + 1 \right) \int_a V_a \frac{\partial f_a}{\partial r} + F_a \frac{\partial f_a}{\partial P_a} - \int_a \frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{St}. \quad (2.114)$$

Введя ∂S – производство энтропии:

$$\partial S = - \int_a dP_a \left| n f_a \right| \frac{\partial f_a}{\partial t} \Big|_{St}, \quad (2.115)$$

уравнение (2.97) можно записать в виде

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \text{div} \int_a dP_a \int_a V_a f_a \left| n f_a + \partial S \right|. \quad (2.116)$$

С вводом вектора плотности потока энтропии

$$\dot{J}^S = - \sum_a dP_a \dot{V}_a f_a | n f_a \quad (2.117)$$

уравнение баланса энтропии примет вид

$$\frac{\nabla S}{\nabla t} + \text{div} \{ V_0 S + \dot{J}^S \} = \dot{S}. \quad (2.118)$$

Найдем вектор \dot{J}^S , учитывая, что f_a слабо отличается от локального максвелловского распределения. При этом линеаризуем выражение (2.117) относительно малого δ_a :

$$\begin{aligned} \dot{J}^S &= - \sum_a dP_a \dot{V}_a f_a^0 (1 + \delta_a) | n f_a^0 + | n (1 + \delta_a) | \gg \\ &\gg - \sum_a dP_a \dot{V}_a f_a^0 | n f_a^0 + \delta_a (1 + | n f_a^0) | = \\ &= - \sum_a \frac{J_a^r}{m_a} - \sum_a dP_a \dot{V}_a f_a^0 [1 + \delta_a], \\ & \quad \cdot \left[\frac{m_a V_a^2}{2 T} + | n \frac{n_a}{(2 m_a T)^{3/2}} \right] = \\ &= \frac{q}{T} - \sum_a \frac{1}{m_a} J_a^r | n \frac{n_a \times e}{(2 m_a T)^{3/2}} \end{aligned} \quad (2.119)$$

Таким образом, плотность потока энтропии можно считать определенной, если определены тепловой поток q и плотность потока массы J_a .

Рассмотрим выражения для производства энтропии (2.98), подставив в него явное выражение $| n f_a$:

$$\dot{S} = - \sum_a dP_a \dot{V}_a | n \frac{n_a}{(2 m_a T)^{3/2}} - \frac{m_a V_a^2}{2 T} + | n (1 + \delta_a) | \frac{\nabla f_a}{\nabla t} |_{St}$$

Учтя ранее показанные соотношения

$$\int dP_a \int \frac{f_a}{t} = 0, \quad \int_a \int dP_a \frac{m V_a^2}{2T} \int \frac{f_a}{t} = 0, \quad (2.120)$$

получаем

$$S = - \int_a \int dP_a \ln \left(1 + \int_a \right) \int \frac{f_a}{t} - \int_a \int dP_a \int_a \int \frac{f_a}{t}. \quad (2.121)$$

Так как в первом приближении по степеням \int_a интеграл столкновений имеет вид

$$\int \frac{f_a}{t} = \int_b \int dP_b f_b^0 f_b^0 d_{ab} V_{ab} \left\{ \int \xi + \int \xi - \int_a - \int_b \right\}, \quad (2.122)$$

то производство энтропии отлично от нуля лишь в приближении, учитывающем квадратичные по \int члены.

Вспомним, что в первом приближении метода Энскога-Чепмена имеет место уравнение (2.67), используя которое, выразим правую часть формулы (2.121) через потоки массы, тепла и плотность потока импульса:

$$\begin{aligned} S &= - \int_a \int dP_a \int_a f_a^0 \left[\frac{n}{n_a} V_a d_a + \frac{m_a V_a^2}{2T} - \frac{5}{2} \frac{V_a}{T} \frac{\int n T}{\int r} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m_a}{T} V_{ai} V_{aj} - \frac{1}{3} \int_{ij} V_a^2 \frac{\int V_{0i}}{\int r_j} \right] = \\ &= - \int_a \frac{J_a}{m_a} \frac{n}{n_a} d_a - \frac{5}{2} \frac{\int n T}{\int r} - \frac{q}{T} \frac{\int n T}{\int r} - \frac{\int_{ik} \int V_{0i}}{T \int r_j}, \end{aligned} \quad (6.123)$$

где \int_{ik} – тензор вязких напряжений.

Из соотношения (2.123) видно, что производство энтропии представляет собой билинейную комбинацию «потоков» $\left(J_a, q, \int_{ik} \right)$

и термодинамических сил $\left[d_a, T, \frac{\int V_{0i}}{\int r_j} \right]$, вызывающих эти потоки.

Ранее было показано, что сами потоки линейно связаны с

термодинамическими силами. Поэтому ΦS может быть представлено в виде квадратичной формы либо потоков, либо сил.

Для состояний, близких к равновесному, можно записать

$$\Phi S = - \sum_n \Phi_n J_n, \quad (2.124)$$

где J_n – потоки; Φ_n – термодинамические силы.

В соответствии с первым приближением Энскога-Чепмена потоки линейно зависят от термодинамических сил

$$J_m = \sum_n L_{mn} \Phi_n, \quad (2.125)$$

где L_{mn} – кинетические коэффициенты, для которых имеет место соотношение симметрии Онзагера.

Для связи параметров одинаковой четности это соотношение имеет вид

$$L_{mn} = L_{nm}. \quad (2.126)$$

Эти соотношения позволяют уменьшить число кинетических коэффициентов, для которых необходимо проводить непосредственные вычисления, решая кинетические уравнения.

2.11. Частота столкновений и длина свободного пробега. Необходимые условия применимости метода Энскога-Чепмена

Кинетические коэффициенты $(\Phi, \Phi, D_{ab}, D_a^T)$ определяются столкновениями частиц. Поэтому для характеристики эффектов, обусловленных столкновениями, вводим понятия частоты столкновений и длину свободного пробега частиц.

Число столкновений между частицами двух сортов, происходящих в единицу времени в единице объема

$$N_{12} = \int dP_1 \int dP_2 \int_{12} V_{12} f_1 f_2. \quad (2.127)$$

Для равновесного газа

$$f_a = f_a^0 = \frac{n_a}{(2\pi m_a T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(p_a - m_a V_a)^2}{2m_a T}\right],$$

и формула (2.127) может быть представлена в виде:

$$N_{12} = \frac{n_1 n_2 \pi^{3/2}}{(2\pi T)^{3/2}} \int dV_{12} \int_{-12}^1 V_{12} e^{-\frac{V_{12}^2}{2T}}, \quad (2.128)$$

где $\pi = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса.

Или учитывая, что

$$\int dV_{12} = Q^0; \quad \int_{(0,0)}^{(0,0)} = \sqrt{\frac{T}{2\pi\pi}} \int dx x^3 \exp(-x^2) Q^0, \quad (2.129)$$

формулу (2.111) запишем так:

$$N_{12} = 8 n_1 n_2 \pi^{(0,0)}. \quad (2.130)$$

Для газа непроницаемых шариков

$$d\pi = a^2 d_0, \quad Q^0 = 4\pi a^2, \quad \pi^{(0,0)} = a^2 \sqrt{2\pi T/\pi}, \quad (2.131)$$

Поэтому

$$N_{12} = 8 n_1 n_2 a^2 \sqrt{2\pi T/\pi}. \quad (2.132)$$

Среднее число столкновений частицы сорта «1» с частицами сорта «2» в единицу времени

$$\nu_{12} = \frac{N_{12}}{n_1} = 8 n_2 \pi^{(0,0)}(T),$$

которое называется частотой столкновений частицы сорта «1» с частицами сорта «2».

Для газа непроницаемых шариков

$$\nu_{12} = 8 n_2 a^2 \sqrt{2 \pi T / m}. \quad (2.133)$$

Полная частота столкновений частиц сорта «1» со всеми частицами газа

$$\nu_1 = \frac{1}{n_1} (N_{11} + N_{12} + K). \quad (2.134)$$

По порядку величины ν_1

$$\nu_1 \gg \nu_T n, \quad (2.135)$$

где σ – сечение рассеяния;

$$V_T = \sqrt{T / m};$$

n – плотность числа частиц газа.

Величина

$$\tau_1 = 1 / \nu_1 \quad (2.136)$$

представляет собой среднее время, в течение которого частицы сорта «1» не сталкиваются. Это время свободного пробега.

Среднее расстояние, проходимое частицей сорта «1» за время свободного пробега, называется длиной свободного пробега

$$l_1 = V_{T1} \tau_1, \quad (2.137)$$

где $V_{T1} = \sqrt{T / m_1}$.

Полученные коэффициенты переноса соответствуют полученным в элементарной физике. Действительно

$$D_{12} = \frac{3}{16} \frac{T}{n \sigma} \frac{1}{(1.1)} \gg \frac{V_T^2}{n \sigma V_T} \frac{1}{V_T} \gg \frac{V_T^2}{n \sigma} = l V_T; \quad (2.138)$$

$$\lambda = \frac{5}{8} \frac{\lambda T}{(2.2)} \gg \frac{\lambda T}{V_T} \gg \frac{n \lambda T}{\lambda} = n \lambda T \frac{\lambda}{V_T}; \quad (2.139)$$

$$\lambda = \frac{75}{32} \frac{\lambda^2 T}{m \lambda (2.2)} \gg \frac{\lambda^2 T}{m \lambda V_T} \gg \frac{\lambda^2 n T}{m \lambda} = \lambda V_T n \lambda. \quad (2.140)$$

2.12. Условия применимости метода Энскогога-Чепмена.

Оценим правую часть кинетического уравнения – интеграла столкновений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle f_a \rangle}{\partial t} \Big|_{St} &= \int_b \int dP_b \int d\Omega_{ab} V_{ab} \{ f_a f_b - f_a f_b \} \gg \\ &\gg f_a \int_b \int dP_b \int d\Omega_{ab} V_{ab} f_b \gg \\ &\gg f_a n V_T \lambda \gg \lambda f_a. \end{aligned} \quad (2.141)$$

В методе Энскогога-Чепмена правая часть кинетического уравнения считается наибольшей. Сравнивая выражение (2.141) со слагаемым левой части кинетического уравнения (с производной $\partial \langle f_a \rangle / \partial t$), можно сказать, что для применимости этого метода необходимо:

$$T_0 \gg \lambda = \frac{1}{\nu}, \quad (2.142)$$

где T_0 – характерное время для макроскопических процессов. Оно должно быть значительно больше времени свободного пробега.

Можно написать еще следующую оценку:

$$V \frac{\partial \langle f \rangle}{\partial r} \gg V_T f \frac{1}{L_0}, \quad (2.143)$$

где L_0 – характерный пространственный масштаб макропроцесса.

Сопоставляя (2.141) и (2.143), получаем, что необходимым условием применимости метода Энскогога-Чепмена является условие малости λ по сравнению с L_0 :

$$\lambda \ll L_0. \quad (2.144)$$

В высших приближениях метода Энскога-Чепмена при вычислениях l_a, q, \square_{ik} возникают более высокие степени пространственных градиентов. Их относительный порядок величины определяется отношением

$$l/L_0 = Kn, \quad (2.145)$$

называемым числом Кнудсена.

Здесь необходимо сделать одно замечание, касающееся описания временной зависимости релаксационных процессов, дающегося решениями кинетического уравнения, получаемыми с помощью метода Энскога-Чепмена. В методе Энскога-Чепмена временная зависимость распределений определяется временной зависимостью гидродинамических величин n_a, \square_0, T . Иными словами, этот метод позволяет описать последующее состояние газа, если в данный момент времени состояние определяется макроскопическими гидродинамическими параметрами. Следовательно, в таком методе мы не получаем ответа на вопрос о поведении во времени произвольных начальных состояний газа.

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ДИФФУЗИИ

3.1. Метод разделения переменных в решении усеченных уравнений нестационарной диффузии

Если пренебречь в уравнении (1.32) конвективными составляющими

$$u_x \frac{\partial C}{\partial x}, u_y \frac{\partial C}{\partial y}, u_z \frac{\partial C}{\partial z},$$

то при отсутствии источников примеси имеем следующее уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_E \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.1)$$

Принятое допущение является вполне правомерным для ламинарного течения при малых числах Рейнольдса, либо для диффузионного процесса в потоке со значительным эффективным коэффициентом диффузии.

Дифференциальное уравнение (3.1) может быть решено несколькими методами: численным интегрированием, преобразованием Лапласа, методом источников, методом разделения переменных Фурье. Тот или другой метод – выбирается в зависимости от конкретной задачи.

Рассмотрим в качестве примера решение дифференциального уравнения диффузии в плоском канале толщиной 2 (рис. 3.1), достаточно протяженным в направлении y и z . Данная постановка задачи типична для процесса осаждения аэрозолей на стенки канала.

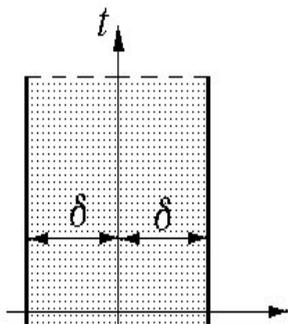


Рис. 3.1. К постановке задачи

Если обозначить концентрацию на стенках как C_c , а разницу между концентрацией в произвольной точке канала и концентрацией на стенке через

$$K = C - C_c, \quad (3.2)$$

то уравнение (3.1) будет иметь вид

$$\frac{\partial K}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 K}{\partial x^2}. \quad (3.3)$$

Начальные и граничные условия: при $t = 0$ имеем $K = K_0 = C_0 - C_c$, причем в общем случае распределение концентрации может зависеть от координаты.

Принимая, что интенсивность осаждения аэрозоли на обеих поверхностях одинакова и поток I на стенки характеризуется коэффициентом поглощения

$$I = C_c, \quad (3.4)$$

будем иметь симметричное относительно плоскости yOz поле концентраций, поэтому диффузионный поток через плоскость $x = 0$ будет отсутствовать, а, следовательно,

$$\left. \frac{\partial K}{\partial x} \right|_{x=0} = 0.$$

На основании закона Фика и (3.4) при $x = \pm \delta$ имеем

$$-D_E \left. \frac{\partial K}{\partial x} \right|_{x=\pm\delta} = \pm K|_{x=\pm\delta} \quad \text{или} \quad \left. \frac{\partial K}{\partial x} \right|_{x=\pm\delta} = -\frac{\pm}{D_E} K|_{x=\pm\delta}. \quad (3.5)$$

Уравнение диффузии с приведенными краевыми условиями может быть решено методом разделения переменных (метод Фурье).

Решение уравнения ищем в виде произведения двух функций, одна из которых является только функцией времени, а другая – координаты:

$$K = c(t) \cdot c(x).$$

Тогда

$$\frac{\partial K}{\partial t} = c(t) \cdot c(x); \quad \frac{\partial^2 K}{\partial x^2} = c(t) \cdot c''(x).$$

Подставив эти значения в формулу (3.3), получим

$$\frac{1}{D_E} \frac{\partial c(t)}{\partial t} = \frac{c''(x)}{c(x)}. \quad (3.6)$$

Левая часть уравнения есть функция только времени, а правая – только координаты, при этом уравнение (3.6) справедливо для любых значений t и x .

Уравнение (3.6) в частных производных можно переписать в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{1}{D_E} \frac{\partial c(t)}{\partial t} = S \cdot c(t) - D_E S \cdot c(t) &= 0; \\ \frac{c''(x)}{c(x)} = S \cdot c(x) - S \cdot c(x) &= 0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Решение первого уравнения системы известно

$$K = C_1 e^{D_E S t}.$$

Так как избыточная концентрация у стенки может с течением времени только уменьшаться, то в показателе степени должен быть знак минус. Примем $S = -k^2$, тогда

$$K = C_1 e^{-D_E k^2 t}. \quad (3.8)$$

Решение второго уравнения системы (3.7), для которого характерным является пропорциональность производной самой функции, удобно выразить через тригонометрические функции.

Общее решение уравнения (3.3) может быть представлено в виде

$$K = C_1 e^{-D_E k^2 t} [C_2 \sin kx + C_3 \cos kx], \quad (3.9)$$

Постоянные интегрирования C_1 , C_2 , C_3 и k находятся из начальных и граничных условий. Подчиним уравнение (3.9) граничному условию при $x = 0$:

$$\frac{\partial K}{\partial x} \Big|_{x=0} = C_1 e^{-D_E k^2 t} [C_2 \cos kx - C_3 \sin kx] = 0,$$

откуда

$$C_2 \cos k0 - C_3 \sin k0 = 0, \quad C_2 = 0,$$

т.е. частное решение $C_2 \sin kx$ не отвечает условиям задачи. Тогда

$$K = C_1 e^{-D_E k^2 t} C_3 \cos kx = A e^{-D_E k^2 t} \cos kx, \quad (3.10)$$

где $A = C_1 C_3$.

Используем граничное условие при $x =$

$$\frac{\partial K}{\partial x} \Big|_{x=l} = -A k e^{-D_E k^2 t} \sin kl = -\frac{\partial}{\partial x} A e^{-D_E k^2 t} \cos kl,$$

откуда

$$\frac{\cos kl}{\sin kl} = \frac{kl}{D_E}.$$

Вводя по аналогии с теплопроводностью диффузионное число Био

$$Bi_a = \frac{kl}{D_E} \quad (3.11)$$

и обозначив $k =$, получим

$$\operatorname{ctg} \theta = \frac{\theta}{Bi_a}. \quad (3.12)$$

Графическое решение тригонометрического уравнения (3.12) представлено на рис. 3.2. Ряд корней θ_n устанавливается пересечением функций $y_1 = \operatorname{ctg} \theta$ и $y_2 = \theta / Bi_a$.

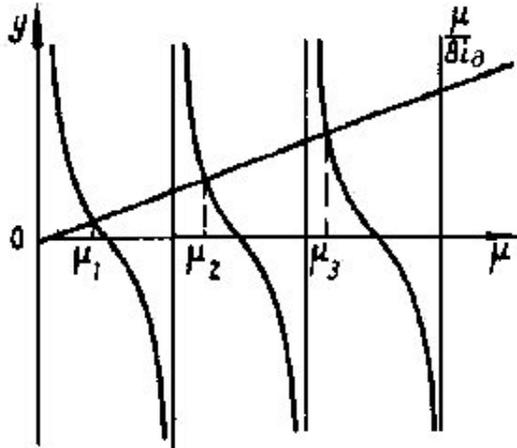


Рис. 3.2. Графическое решение уравнения 3.12

Если критерий Bi_a неограниченно возрастает (практически $Bi_a > 100$), то y_2 стремится к нулю, и корни уравнения будут иметь значения:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\pi}{2}, \mu_2 = \frac{3\pi}{2}, \\ \mu_3 &= \frac{5\pi}{2}, \mu_4 = \frac{7\pi}{2}, \dots \\ \dots, \mu_n &= \frac{(2n-1)\pi}{2}. \end{aligned}$$

При неограниченном уменьшении критерия Bi_a (практически $Bi_a \rightarrow 0,1$) y_2 возрастает до бесконечности, и корни уравнения будут равны:

$$\mu_1 = 0, \mu_2 = \pi, \mu_3 = 2\pi, \mu_4 = 3\pi, \dots, \mu_n = (n+1)\pi.$$

Таким образом, предельным значениям критерия Bi_a соответствуют предельные значения корней уравнения (3.12).

Так как $k = \frac{\omega}{\omega_0}$, то частные решения запишутся в виде

$$K_1 = A_1 \cos \left[\omega_1 \frac{x}{\omega_0} - \mu_1 \frac{D_E t}{\omega_0^2} \right];$$

$$K_2 = A_2 \cos \left[\frac{x}{2} \right] e^{-\frac{D_E t}{2^2}}$$

$$K_m = A_m \cos \left[\frac{x}{m} \right] e^{-\frac{D_E t}{m^2}}$$

Общее решение можно представить как сумму частных решений:

$$K = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \left[\frac{x}{n} \right] e^{-\frac{D_E t}{n^2}}. \quad (3.13)$$

Для нахождения постоянных A_n воспользуемся начальными условиями. Начальное распределение концентрации в рассматриваемом канале представим в виде бесконечного ряда

$$K_0 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos k_n x.$$

Умножим обе части этого равенства на $\cos k_m x$ и проинтегрируем его в пределах от 0 до

$$\int_0^1 K_0 \cos k_m x dx = \int_0^1 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos k_n x \cos k_m x dx.$$

Заменим, что

$$\cos k_n x \cos k_m x = \frac{1}{2} [\cos(k_n + k_m)x + \cos(k_n - k_m)x],$$

тогда

$$\begin{aligned} \frac{K}{k_n} \sin k_n &= \frac{1}{2} A_n \frac{\sin(k_n + k_m)}{k_n + k_m} + \\ &+ \frac{\sin(k_n - k_m)}{k_n - k_m} = 0, n \neq m, \\ &> 0, n = m. \end{aligned}$$

Для случая $m = n$ получим

$$\int_0^1 K \cos k_n x dx = \int_0^1 A_n \cos^2 k_n x dx$$

и после интегрирования

$$\frac{K}{k_n} \sin k_n = A_n \int_0^1 \frac{1}{2} (1 + \cos 2k_n x) dx = \frac{A_n}{2} + \frac{A_n}{4k_n} \sin 2k_n$$

Решая полученное уравнение относительно A_n , будем иметь

$$A_n = \frac{2K_0 \sin k_n}{k_n + \sin k_n \cos k_n} = \frac{2K_0 \sin k_n}{k_n + \sin k_n \cos k_n}. \quad (3.14)$$

Окончательная формула, выражающая распределение концентрации, примет вид

$$K(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2K_0 \sin k_n}{k_n + \sin k_n \cos k_n} \cos \left[k_n \frac{x}{l} \right] e^{-k_n^2 \frac{D_E t}{l^2}}. \quad (3.15)$$

Вводим по аналогии с теплопроводностью диффузионное число Фурье

$$Fo_a = \frac{D_E t}{l^2}, \quad (3.16)$$

а также обозначаем

$$\beta = \frac{K}{K_0}; \quad X = \frac{x}{l}; \quad H_n = \frac{2 \sin k_n}{k_n + \sin k_n \cos k_n}.$$

Тогда решение (2.15) можно представить в следующем безразмерном виде

$$\beta = \sum_{n=1}^{\infty} H_n \cos(k_n X) \exp(-k_n^2 Fo_a). \quad (3.17)$$

Выполним анализ полученного решения.

Из формулы (3.17) видно, что чем больше диффузионное число Фурье Fo_a , тем быстрее убывают числа ряда. Кроме того, так как корни трансцендентного уравнения (3.12) представляют ряд возрастающих чисел, то роль каждого последующего числа ряда по сравнению с предыдущим уменьшается, что в еще

большей степени предопределяет влияние величины критерия Fo_a . Расчеты показывают, что при $Fo_a \approx 0,3$ ряд настолько быстро сходится, что достаточно точное распределение концентрации может быть получено при использовании первого члена ряда, т.е.

$$\varphi = \frac{2 \sin \varphi_1}{\varphi_1 + \sin \varphi_1 \cos \varphi_1} \cos(\varphi_1 X) \exp(-\varphi_1^2 Fo_a).$$

Характер изменения концентрации в плоском канале (при $Fo_a = const$) зависит от диффузионного числа Био Bi_a . Рассмотрим несколько характерных случаев:

1. Критерий Bi_a имеет значение $0,1 Bi_a < 100$. Из уравнения (3.15) следует, что распределение концентрации в плоском неограниченном канале в данный отрезок времени имеет вид симметричной кривой с максимумом в середине канала. Для каждого момента времени будет своя кривая. Кривые, выражающие изменение температуры, являются продолжением касательных, исходящих из направляющих точек (полюсов) A , расположенных на определенном расстоянии от стенок (рис. 3.3). Для доказательства этого используем граничные условия (3.5), умножив их предварительно на φ / K_0 :

$$\left. \frac{\varphi}{K_0} \frac{\partial K}{\partial X} \right|_{x=0} = - \left. \frac{\varphi}{D_E} K \right|_{x=0} \frac{\varphi}{K_0}. \tag{3.18}$$

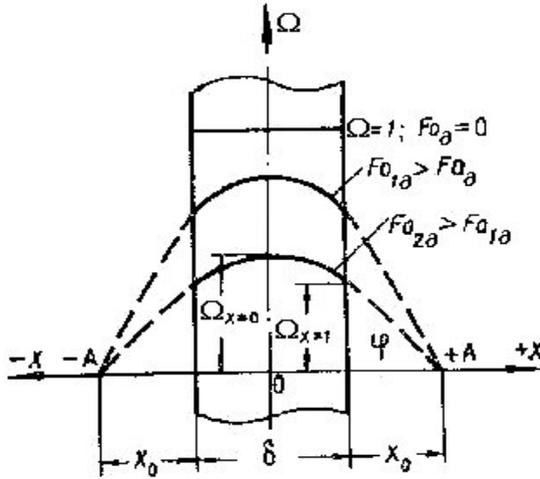


Рис. 3.3. Изменение поля концентрации в плоском канале

Уравнение (3.18) можно представить в виде

$$\frac{\left. \frac{\partial K}{\partial x} \right|_{x=1}}{\left. \frac{\partial X}{\partial x} \right|_{x=1}} = - \frac{\left. \frac{\partial K}{\partial x} \right|_{x=1}}{D_E \left. \frac{\partial X}{\partial x} \right|_{x=1}}$$

или

$$- \left. \frac{\partial K}{\partial X} \right|_{x=1} = Bi_a \left. \frac{\partial X}{\partial x} \right|_{x=1}$$

Из рис. 3.3 видно, что

$$tg \varphi = - \frac{\left. \frac{\partial X}{\partial x} \right|_{x=1}}{X_0} = \left. \frac{\partial K}{\partial X} \right|_{x=1}$$

Тогда

$$X_0 = \frac{1}{Bi_a} = \frac{D_E}{\mu}$$

и так как $X_0 = x_0 / \mu$, то

$$x_0 = \frac{D_E}{\Omega}$$

2. Критерий Bi_a (практически $Bi_a \gg 100$). Критерий Bi_a принимает большое значение, когда при заданной ширине канала и коэффициенте диффузии интенсивность осаждения аэрозоли на стенки канала велика, т.е. $Bi_a \gg 1$. В этом случае направляющие точки $X_0 = 1/Bi_a = 0$ находятся на стенках, и кривые, выражающие изменение концентрации в любой момент времени, начинаются в полюсах $\Omega = 0, X = 1; \Omega = 0, X = -1$ (рис. 3.4).

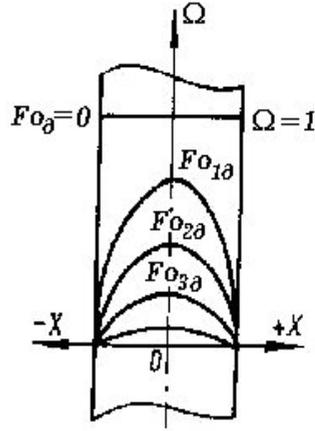


Рис. 3.4. Распределение концентрации при

Ранее было показано, что для случая Bi_a корни трансцендентного уравнения равны $\Omega_n = (2n - 1)\frac{\pi}{2}, n = 1, 2, 3, \dots$. Определим H_n ряда (3.17)

$$H_n = \frac{2 \sin \Omega_n}{\Omega_n + \sin \Omega_n \cos \Omega_n} = \frac{2 \sin(2n - 1)\frac{\pi}{2}}{(2n - 1)\frac{\pi}{2} + \sin(2n - 1)\cos(2n - 1)} = \frac{4(-1)^{n+1}}{\pi(2n - 1)}$$

Так как $\sin \Omega_n$ последовательно принимает значения $+1$ и -1 , $\cos \Omega_n = 0$.

Общее решение для случая Bi_a тогда будет иметь вид

$$\Omega = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(-1)^{n+1}}{\pi(2n - 1)} \cos \left[\frac{(2n - 1)\pi}{2} X \right] \exp \left[- \frac{(2n - 1)^2 \pi^2}{4} F \Omega_a \right] \quad (3.19)$$

Из уравнения (2.19) следует, что безразмерная концентрация у стенки равна нулю $C_{X=1} = 0$.

Для центра канала ($X=0$) уравнение (2.19) приводится к виду

$$C_{X=0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n-1)} \exp\left[-\frac{2n-1}{2} Fo_a\right].$$

Для значения $Fo_a > 0,3$, как указывалось выше ряд (3.17) быстро сходится, и концентрация в центре канала может быть с достаточно высокой точностью определена первым членом ряда, т.е.

$$C_{X=0} = \frac{4}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi^2}{2} Fo_a\right]. \quad (3.20)$$

3. Критерий $Bi_a \ll 1$ (практически $Bi_a \ll 1$). При малых значениях критерия Bi_a интенсивность осаждения аэрозолей на стенках слаба, концентрация примеси в центре практически равна концентрации на стенке. Касательные к кривым концентрации при $Bi_a \ll 1$ (рис. 2.5) должны пересекаться с осью абсцисс в бесконечности ($X \rightarrow \infty$). Так как для рассматриваемого случая корни трансцендентного уравнения равны $\lambda_n = (n-1)\pi$, то все члены H_n ряда (3.17) за исключением H_1 равны нулю. Раскрывая неопределенность, получим значение H_1 :

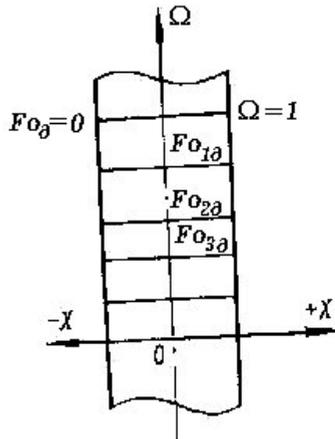


Рис. 3.5. Распределение концентрации при $Bi_a \ll 1$

$$H_1 = \frac{2 \sin \lambda_1}{\lambda_1 + \sin \lambda_1 \cos \lambda_1} \Big|_{\lambda_1=0} = 1$$

При малых значениях Bi_a (очень малых, но не равных нулю) функцию tg можно заменить ее аргументом. Тогда уравнение (3.12) запишется в виде

$$\frac{1}{Bi_a} = \frac{\varphi_1}{Bi_a},$$

откуда

$$\varphi_1 = \sqrt{Bi_a}. \quad (3.21)$$

Уравнение для расчета кривой концентрации представится как

$$\varphi = \cos(\sqrt{Bi_a} X) \exp(-Bi_a Fo_a). \quad (3.22)$$

Отсюда, концентрация на стенках ($X = 1$)

$$\varphi_{X=1} = \cos \sqrt{Bi_a} \exp(-Bi_a Fo_a) \quad (3.23)$$

и в центре ($X = 0$)

$$\varphi_{X=0} = \exp(-Bi_a Fo_a). \quad (3.24)$$

Используя уравнения (3.23) и (3.24), можно показать, что концентрации на стенке и в центре практически равны

$$\frac{\varphi_{X=1}}{\varphi_{X=0}} = \frac{\cos \sqrt{Bi_a} \exp(-Bi_a Fo_a)}{\exp(-Bi_a Fo_a)} \approx 1.$$

Ниже приводится таблица расчетных формул нестационарной диффузии в плоском канале (табл. 3.1).

Т а б л и ц а 3 . 1

Расчетные формулы для плоского канала

Пределы изменения $Bi_{\bar{a}}$	Стенка канала $X=1$	Середина канала $X=0$
$Bi_{\bar{a}} 0,1$	$\vartheta = \cos \sqrt{Bi_{\bar{a}}} \exp(-Bi_{\bar{a}} Fo_{\bar{a}})$	$\vartheta = \exp(-Bi_{\bar{a}} Fo_{\bar{a}})$
$0,1 Bi_{\bar{a}} 100$	$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} H_n \cos(\vartheta_n X) \exp(-\vartheta_n^2 Fo_{\bar{a}})$	$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} H_n \exp(-\vartheta_n^2 Fo_{\bar{a}})$
$Bi_{\bar{a}} 100$	0	$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n-1)} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2}{2} Fo_{\bar{a}}\right]$

Рассмотрим решение аналогичной задачи для бесконечно длинного цилиндрического канала. Осаждение примеси происходит на стенки цилиндра, радиуса r_0 . Концентрация в произвольной точке канала будет являться как функцией времени t , так и радиуса r относительно оси цилиндра. Уравнение (3.3) в цилиндрической системе координат принимает вид:

$$\frac{\partial K}{\partial t} = D_E \left[\frac{\partial^2 K}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial K}{\partial r} \right]. \quad (3.25)$$

Начальные и граничные условия: при $t = 0$ имеем $K=K_0=C_0-C_c$, причем в общем случае распределение концентрации может зависеть от радиуса. Ввиду очевидного симметричного относительно оси цилиндра решения задачи, имеем

$$\left. \frac{\partial K}{\partial r} \right|_{r=0} = 0.$$

На основании закона Фика и (3.4) при $r = r_0$

$$-D_E \left. \frac{\partial K}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \vartheta K \Big|_{r=r_0} \quad \text{или} \quad \left. \frac{\partial K}{\partial r} \right|_{r=r_0} = -\frac{\vartheta}{D_E} K \Big|_{r=r_0}. \quad (3.26)$$

Применяя метод разделения переменных, уравнение (3.25) можно заменить системой из обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка

$$\frac{d\psi(t)}{dt} + D_E k^2 \psi(t) = 0$$

и уравнения Бесселя

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\psi(r)}{dr} + k^2 \psi(r) = 0.$$

Здесь параметр k^2 введен аналогично преобразованию системы (3.7).

Решение уравнения (3.25) методом разделения переменных имеет вид

$$K(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2K_0 J_1(\alpha_n)}{\alpha_n [J_0^2(\alpha_n) + J_1^2(\alpha_n)]} J_0\left(\frac{r}{r_0} \alpha_n\right) e^{-\alpha_n^2 \frac{D_E t}{r_0^2}}, \quad (3.27)$$

где J_0, J_1 - функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядка; α_n - корни уравнения

$$\frac{J_0(\alpha)}{J_1(\alpha)} = \frac{\alpha}{Bi_{\alpha}}. \quad (3.28)$$

Диффузионное число Био для цилиндрического канала введено следующим образом

$$Bi_{\alpha} = \frac{\alpha r_0}{D_E}. \quad (3.29)$$

Также, рассматриваем диффузионное число Фурье

$$Fo_{\alpha} = \frac{D_E t}{r_0^2} \quad (3.30)$$

и обозначаем

$$\beta = \frac{K}{K_0}; R = \frac{r}{r_0}; H_n = \frac{2J_1(\alpha_n)}{\alpha_n [J_0^2(\alpha_n) + J_1^2(\alpha_n)]}.$$

Тогда решение (3.27) можно представить в следующем безразмерном виде

$$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} H_n J_0(\lambda_n R) \exp(-\lambda_n^2 Fo_a). \quad (3.31)$$

Анализ уравнения (3.31) позволяет получить качественные характеристики процесса нестационарной диффузии в цилиндрическом канале подобные плоскому каналу. Расчетные формулы для аналогичных предельных случаев представлены в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3 . 2

Расчетные формулы для цилиндрического канала

Пределы изменения Bi_a	Стенка канала $R=1$	Ось цилиндра $R=0$
$Bi_a < 0,1$	$\vartheta = J_0 \sqrt{2Bi_a} \exp(-2Bi_a Fo_a)$	$\vartheta = \exp(-2Bi_a Fo_a)$
$0,1 < Bi_a < 100$	$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} H_n J_0(\lambda_n R) \exp(-\lambda_n^2 Fo_a)$	$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} H_n \exp(-\lambda_n^2 Fo_a)$
$Bi_a > 100$	0	$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\lambda_n J_1(\lambda_n)} J_0(\lambda_n R) \exp(-\lambda_n^2 Fo_a)$

В заключении отметим следующее. Процесс нестационарной диффузии в прямоугольных и цилиндрических каналах конечных размеров можно исследовать на основе известной в теории теплопроводности **теоремы о перемножении решений**. Согласно данной теореме решение таких задач можно представить как произведение безразмерных концентраций для каналов неограниченных размеров, в результате которых образовался рассматриваемый канал.

Параллелепипед (рис. 3.6) образуется в результате пересечения трех взаимно перпендикулярных плоских каналов безграничных размеров. Следовательно, для него и решение можно представить как произведение безразмерных концентраций для трех безграничных каналов

$$\varphi = \varphi_x \varphi_y \varphi_z, \quad (3.32)$$

где

$$\varphi_x = \frac{C(x,t) - C_c}{C_0 - C_c}; \quad \varphi_y = \frac{C(y,t) - C_c}{C_0 - C_c}; \quad \varphi_z = \frac{C(z,t) - C_c}{C_0 - C_c}.$$

Общее решение (3.32) в развернутом виде запишется:

$$\varphi = \frac{C(x,y,z) - C_c}{C_0 - C_c} = \frac{C(x,t) - C_c}{C_0 - C_c} \frac{C(y,t) - C_c}{C_0 - C_c} \frac{C(z,t) - C_c}{C_0 - C_c}.$$

Приведенное решение удовлетворяет как дифференциальному уравнению нестационарной диффузии, так и граничным условиям, описывающим процесс осаждения аэрозолей в параллелепипеде.

Таким образом, решение задачи для рассматриваемого канала конечных размеров свелось к решению задачи для безграничного канала конечной толщины. Уравнение (3.32) можно представить в виде

$$\varphi = F_x \left(\frac{x}{D_E t}, \frac{D_E t}{x^2} \right) F_y \left(\frac{y}{D_E t}, \frac{D_E t}{y^2} \right) F_z \left(\frac{z}{D_E t}, \frac{D_E t}{z^2} \right);$$

$$\text{или } \varphi = F_x (X, Bi_{ax}, Fo_{ax}) F_y (Y, Bi_{ay}, Fo_{ay}) F_z (Z, Bi_{az}, Fo_{az}).$$

Необходимо отметить, что теорема перемножения решений справедлива и в более общем случае, когда коэффициенты диффузии различны для различных направлений, коэффициенты осаждения на стенках разные.

В заключении данного параграфа рассмотрим вопрос асимптотического приближения функций Бесселя.

Вычисление функций Бесселя, которые выражаются через слабо сходящиеся бесконечные ряды, является одним из неудобств при расчете концентрации в цилиндрических каналах (см., например, табл. 3.2). Будем считать, что (x) есть асимптотическое приближение $y(x)$ если при x отношение $y(x)/(x)$ приближается к

единице. Для решения уравнения Бесселя нулевого порядка, записанного в виде

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + y = 0,$$

используем в качестве асимптотического приближения функцию

$$y(x) = cx^\nu e^{\pm x},$$

Подставим в уравнение Бесселя $y = y(x)$ и определим постоянные ν и c так, чтобы члены высшего порядка тождественно исчезали при $x \rightarrow \infty$. Дифференцируя, получим

$$\frac{dy}{dx} = cx^\nu \left(\frac{\nu}{x} + \pm e^{\pm x} \right);$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = cx^\nu \left(\frac{\nu(\nu-1)}{x^2} + \frac{2\nu}{x} + \pm^2 e^{\pm x} \right).$$

Подставляя эти выражения в уравнение Бесселя, имеем

$$cx^\nu e^{\pm x} \left(\nu^2 + 1 \right) + \frac{(2\nu + 1)c}{x} + \frac{\nu^2 c}{x^2} = 0.$$

Очевидно, что при $x \rightarrow \infty$ член $\frac{(2\nu + 1)c}{x}$ делается мал по сравнению с членом $(\nu^2 + 1)c$, а $\frac{\nu^2 c}{x^2}$ - мал по сравнению с $\frac{(2\nu + 1)c}{x}$.

Поэтому если положить

$$\nu^2 + 1 = 0, \quad 2\nu + 1 = 0,$$

то уравнение Бесселя будет справедливо, если пренебречь членами порядка $1/x$. Последнее условие дает

$$\nu = \pm i; \quad \nu = 1/2.$$

Таким образом, для больших значений x имеем следующие асимптотические приближения

$$y(x) = c_1 \frac{e^{ix}}{\sqrt{x}}; y(x) = c_2 \frac{e^{-ix}}{\sqrt{x}}.$$

Вместо комплексных значений возьмем их вещественные линейные комбинации

$$y(x) = c_1 \frac{\cos x}{\sqrt{x}}; y(x) = c_2 \frac{\sin x}{\sqrt{x}}.$$

Отсюда следует, что для достаточно больших значений x функция Бесселя нулевого порядка

$$J_0(x) = c_1 \frac{\cos x}{\sqrt{x}} + c_2 \frac{\sin x}{\sqrt{x}}.$$

После нахождения постоянных c_1 и c_2 получим

$$J_0(x) = \frac{\cos\left(x - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\frac{1}{2}x}}.$$

Аналогичным образом можно получить асимптотические приближения Бесселевых функций произвольного порядка. Отметим, что функция Бесселя первого порядка имеет следующее асимптотическое приближение

$$J_1(x) = \frac{\sin\left(x - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\frac{1}{2}x}}.$$

Асимптотические приближения могут быть улучшены, если использовать ряд вида

$$y(x) = c \frac{e^{ix}}{\sqrt{x}} \left(1 + \frac{b_1}{x} + \frac{b_2}{x^2} + \dots\right). \quad (3.33)$$

Подставляя это выражение в уравнение Бесселя, определим коэффициент b_1 так, чтобы не только члены, содержащие

$$\frac{e^{ix}}{\sqrt{x}}, \frac{e^{ix}}{x\sqrt{x}},$$

но и члены, содержащие

$$\frac{e^{ix}}{x^2\sqrt{x}}, \frac{e^{ix}}{x^3\sqrt{x}}, \dots$$

обратились в нуль. Таким же образом определим коэффициенты b_2, b_3, \dots . Отметим, что ряд (2.33) не есть сходящийся, однако для обширного класса таких разложений, если ограничиться некоторым числом первых членов, ошибка будет не больше последнего оставшегося. Такие ряды называются полусходящимися. В данном случае

$$J_0(x) = \frac{\cos \frac{x}{4} - \frac{1}{4} \frac{x^2}{1} - \frac{3^2}{2} \frac{1}{(8x)^2} + \frac{(3 \times 5 \times 7)^2}{4!} \frac{1}{(8x)^4} - \dots +$$

$$+ \frac{\sin \frac{x}{4} - \frac{1}{4} \frac{x}{8x} - \frac{(3 \times 5)^2}{3!} \frac{1}{(8x)^3} + \dots,$$

$$J_0(x) = \frac{\sin \frac{x}{4} - \frac{1}{4} \frac{x}{1} - \frac{3^2}{2} \frac{1}{(8x)^2} + \frac{(3 \times 5 \times 7)^2}{4!} \frac{1}{(8x)^4} - \dots -$$

$$- \frac{\cos \frac{x}{4} - \frac{1}{4} \frac{1}{8x} - \frac{(3 \times 5)^2}{3!} \frac{1}{(8x)^3} + \dots.$$

3.2. Метод интегральных преобразований

К числу преимуществ метода интегральных преобразования по сравнению с рассмотренным выше методом разделения переменных можно отнести значительное упрощение выкладок в связи с более простой схемой вычисления. При наличии таблиц прямых и обратных преобразований решение упрощается до применения стандартных рецептов, ведущих к решению задачи коротким путем и в более простом виде, чем в методе разделения переменных.

Основная идея применения метода интегрального преобразования к задачам дифференциальных уравнений в частных производных состоит в том, чтобы дифференциальные операции по переменной преобразования в исходной задаче заменялись алгебраическими операциями в преобразованной задаче.

Интегральные преобразования, применяемые для решения задач по расчету диффузионных процессов можно разделить на две группы: интегральные преобразования по времени t и интегральные преобразования по пространственным переменным. Это объясняется тем, что уравнение нестационарной диффузии является уравнением первого порядка относительно времени t и уравнением второго порядка относительно пространственных координат. Причем, время меняется от нуля до бесконечности, что дает возможность применения по переменной t интегральное преобразование одного вида независимо от геометрии рассматриваемого объема, в котором происходит диффузионный процесс, и вида граничных условий. Этот класс преобразований составляет операционное исчисление, широко применяемое в теории автоматического управления для моделирования автоматических систем и по которому имеется обширная литература.

Проиллюстрируем на примере применение преобразования Лапласа по времени t для концентрации $C(x, t)$, являющейся функцией только одной координаты x и времени t ,

$$K(x, p) = LC(x, t) = \int_0^{\infty} e^{-pt} C(x, t) dt,$$

где L – символ интегрального преобразования Лапласа; p – переменная Лапласа, $K(x, p)$ – трансформанта по времени концентрации.

Необходимо рассчитать распределение концентрации газа $C(x, t)$ в полугограниченном объеме жидкости по глубине x ($0 \leq x$), если на границе раздела поддерживается заданная концентрация $q(t)$, а начальная концентрация газа в жидкости равна нулю. Задача сводится к решению уравнения

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2},$$

которое удовлетворяет условиям $x \geq 0, t \geq 0$.

Пусть начальные условия: $C(x, 0) = 0; C(0, t) = q(t)$.

Тогда по правилу дифференцирования оригиналов получаем с учетом начальных условий

$$L \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right] = pK(x, p); L \left[\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial^2 K(x, p)}{\partial x^2};$$

$$K(0, p) = Lq(t) = Q(p).$$

Приходим к следующей краевой задаче относительно изображения искомой функции

$$pK(x, p) = D_E \frac{\partial^2 K(x, p)}{\partial x^2}; \tag{3.34}$$

$$K(0, p) = Q(p). \tag{3.35}$$

Считая в уравнении (3.34) p параметром, находим решение обыкновенного дифференциального уравнения по переменной x . Так как характеристическое уравнение

$$D_E k^2 - p = 0$$

имеет корни

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{p / \sqrt{D_E}},$$

то

$$K(x, p) = c_1 e^{x\sqrt{p/\sqrt{D_E}}} + c_2 e^{-x\sqrt{p/\sqrt{D_E}}}$$

является общим решением уравнения (3.34).

Так как функция $K(x, p)$ должна быть ограничена при x , то $c_1 = 0$. Из уравнения (3.35) находим постоянную c_2 :

$$K(0, p) = Q(p) = c_2.$$

Поэтому решением уравнения (3.34), удовлетворяющим условию (3.35) будет функция

$$K(x, p) = Q(p) e^{-x\sqrt{p/\sqrt{D_E}}}.$$

Представим полученное решение в виде

$$K(x, p) = pQ(p) = \frac{1}{p} e^{-x\sqrt{p/\sqrt{D_E}}}.$$

Теперь, применяя интеграл Дюамеля и используя соотношение

$$\frac{1}{p} e^{-x\sqrt{p/\sqrt{D_E}}} = L \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right) \right] = L \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right) \right],$$

получаем

$$C(x, t) = q(t) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right) + \int_0^x \frac{1}{t} \operatorname{erfc} \left(\frac{x-z}{2\sqrt{D_E t}} \right) q(t-z) dz.$$

Напомним, что в данных выражениях интеграл вероятности $\operatorname{erf}(z)$ и дополнительный интеграл вероятности $\operatorname{erfc}(z)$ определяются уравнениями

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz, \quad \operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-z^2} dz.$$

Получаем

$$\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_E t}}} e^{-z^2} dz = 0,$$

$$\frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_E t}}\right)}{\sqrt{t}} = \frac{x}{2\sqrt{D_E t^3}} e^{-\frac{x^2}{4D_E t}}.$$

Таким образом, искомое решение имеет вид

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{D_E}} \int_0^x \frac{q(\xi - t)}{\xi^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4D_E t}} d\xi.$$

Интегральные преобразования по пространственным переменным выбираются в зависимости от геометрической формы объема и граничных условий решаемой задачи. При этом из дифференциального уравнения диффузии исключаются вторые частные производные по пространственным переменным путем замены линейным выражением относительно изображения искомой функции и граничными функциями задачи.

Последовательное применение интегральных преобразований по всем пространственным переменным преобразует исходное дифференциальное уравнение в частных производных в обыкновенное линейное дифференциальное уравнение.

Наиболее употребительные интегральные преобразования рассмотрены в работах. Особенностью интегральных преобразований является наличие бесконечного верхнего предела. Поэтому их можно применять только к краевым задачам диффузии для объемов и каналов полуограниченной протяженности. При этом выбор соответствующего интеграла преобразования при решении краевой задачи определяется видом граничного условия при $x=0$. Преобразование Ханкеля применяется для объемов и каналов, обладающих осевой симметрией; преобразование Меллина используется при решении стационарных краевых задач диффузии в секториальных областях; преобразование Меллера-Фока дает возможность решать задачи диффузии, связанные с интегрированием уравнений Лапласа и Пуассона для области, ограниченной двумя пересекающимися сферами, и областей, ограниченных одним или двумя софокусными гиперboloидами вращения; преобразование Канторовича-Лебедева и его различные модификации можно использовать для областей, ограниченных

поверхностью двугранного угла или конуса. Практическое применение названных интегральных преобразований существенно облегчается наличием таблиц прямых и обратных преобразований различных функций.

Рассмотрим технику применения интегральных преобразований по пространственным переменным к решению задачи диффузии аэрозолей в полубесконечном канале при допущении равномерного распределения концентрации в поперечном сечении канала. Имеем следующую краевую задачу

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad 0 < x < \infty; \quad 0 \leq t \leq \infty; \quad (3.36)$$

$$C(x, t)|_{x=0} = \Phi(t); \quad \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad (3.37)$$

$$C(x, t)|_{t=0} = \Psi(x). \quad (3.38)$$

Здесь для исключения x воспользуемся \sin -преобразованием Фурье

$$\int_0^\infty C(x, t) \sin \lambda x dx = K(\lambda, t) \quad (3.39)$$

$$\int_0^\infty C(x, t) \sin \lambda x dx = -\lambda^{-2} K(\lambda, t) + \int_0^\infty C(x, t)|_{x=0} dx; \quad (3.40)$$

$$\int_0^\infty \Psi(x) \sin \lambda x dx = \hat{\Phi}(\lambda); \quad (3.41)$$

где λ - переменная преобразования Фурье; $K(\lambda, t)$ – трансформанта концентрации; $\hat{\Phi}(\lambda)$ – трансформанта функции $\Phi(x)$.

Умножая (3.36) на $\sin \lambda x$ и интегрируя по x на интервале $(0, \infty)$, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} K(\lambda, t) = D_E \left[-\lambda^2 K(\lambda, t) + \int_0^\infty C(x, t)|_{x=0} dx \right]. \quad (3.42)$$

Учитывая здесь граничное условие (3.37), получим краевую задачу

$$\frac{\partial}{\partial t} K(x, t) + D_E x^2 K(x, t) = D_E \Phi(x(t)); \quad (3.43)$$

$$K(x, t)|_{t=0} = \hat{O}(x); \quad (3.44)$$

Общее решение неоднородного дифференциального уравнения (2.43) запишем в виде

$$K(x, t) = A(x) e^{-D_E x^2 t} + K^*(x, t), \quad (3.45)$$

где $A(x)$ – произвольная функция параметра преобразования; $K^*(x, t)$ – частное решение неоднородного уравнения (3.43)

$$K^*(x, t) = D_E \int_0^t e^{-D_E x^2 (t-\tau)} \Phi(x(\tau)) d\tau. \quad (3.46)$$

Подставляя (3.45) в (3.38) находим $A(x) = \Phi(x)$. Решение исходной краевой задачи получим, применив к (3.45) обратное преобразование Фурье

$$C(x, t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K(x, t) \sin x d\alpha.$$

Тогда имеем

$$C(x, t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \hat{O}(x) e^{-D_E x^2 t} \sin x d\alpha + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K^*(x, t) \sin x d\alpha. \quad (3.47)$$

Полученное решение выразим через заданные функции $\Phi(x)$ и $K^*(x, t)$. Для этого подставим в (3.47) интегральное представление (3.41) и (3.46) функций $\Phi(x)$ и $K^*(x, t)$.

Изменив в полученном выражении порядок интегрирования и воспользовавшись формулой

$$\sin \alpha x \sin \beta x = \frac{1}{2} [\cos \alpha (x - \beta) - \cos \alpha (x + \beta)],$$

а также значениями интегралов

$$\int_0^{\infty} e^{-y^2} \cos by dy = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b^2}} e^{-\frac{b^2}{4}};$$

$$\int_0^{\infty} y e^{-y^2} \sin by dy = \frac{b}{4} \sqrt{\frac{\pi}{b^2}} e^{-\frac{b^2}{4}},$$

получим окончательно

$$C(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_E t}} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{x-y}{2D_E t} \right) e^{-\frac{(x-y)^2}{4D_E t}} - e^{-\frac{(x+y)^2}{4D_E t}} d\left(\frac{y}{\sqrt{4D_E t}} \right) +$$

$$x \int_0^t \left(\frac{x}{2D_E(t-\tau)} \right) e^{-\frac{x^2}{4D_E(t-\tau)}} \frac{d\tau}{\sqrt{(t-\tau)^3}}.$$

Если начальная концентрация аэрозолей в канале равна нулю $C(x, 0)=0$, а на входе поддерживается постоянная концентрация $C(0, t)=C_0$, то решение имеет вид

$$C(x,t) = \frac{x C_0}{2\sqrt{\pi D_E t}} \int_0^t e^{-\frac{x^2}{4D_E(t-\tau)}} \frac{d\tau}{\sqrt{(t-\tau)^3}}.$$

или после замены

$$\eta = \frac{x^2}{4D_E(t-\tau)}$$

$$C(x,t) = \frac{2C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x^2}{2\sqrt{D_E t}}}^{\infty} e^{-\eta} d\eta = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_E t}} \right). \quad (3.48)$$

Полученное решение (2.48) описывает распределение концентрации в полубесконечном канале в момент времени t . С ростом времени концентрация примеси в канале выравнивается.

3.3. Метод функций Грина

Этот метод, как и все предыдущие, применим к линейным уравнениям диффузии с линейными краевыми условиями, но

существенно отличается от метода разделения и метода интегральных преобразований. Метод функций Грина универсален: его можно применять для решения краевых задач при достаточно общей постановке в одно-, двух- и трехмерном случаях, в ограниченных, полуограниченных и неограниченных областях, при неоднородных начальном и граничных условиях и для неоднородных уравнений, причем как для нестационарной, так и для стационарной теплопроводности.

Идея метода функций Грина достаточно проста: вначале находится специальное решение краевой задачи диффузии того же типа (так называемая функция Грина G), но более простой, и через него дается интегральное представление решения исходной задачи.

При изложении метода функций Грина будем пользоваться решением, соответствующим мгновенному точечному источнику примеси единичной мощности в неограниченной области (x, y, z) . Такое решение называется фундаментальным.

Фундаментальное решение уравнения диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_E \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (|x|, |y|, |z| < \infty, t > 0)$$

имеет вид

$$G(x, y, z, x_0, y_0, z_0, t) = \frac{1}{(2\sqrt{D_E t})^3} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}{4D_E t} \right] \quad (3.49)$$

Оно дает распределение концентрации в точке (x, y, z) неограниченной области в момент времени t , вызванное точечным источником примеси единичной мощности, действующим в точке (x_0, y_0, z_0) в момент времени $t=0$.

Из формулы (3.49) видно что функция обладает свойством симметрии $G(x, y, z, x_0, y_0, z_0, t) = G(x_0, y_0, z_0, x, y, z, t)$, что является выражением принципа взаимности: действие в точке $M(x, y, z)$ источника примеси, находящегося в точке $P(x_0, y_0, z_0)$ равно действию в точке $P(x_0, y_0, z_0)$ такого же источника, помещенного в

точку $M(x, y, z)$. Однако относительно переменной t такая симметрия не наблюдается, что является следствием необратимости диффузионных процессов во времени.

Математически мгновенный точечный источник примеси, действующий в момент времени $t=0$, записывается с помощью импульсной дельта функции Дирака.

Рассмотрим распределение мгновенных точечных источников примеси мощностью m вдоль линии $(x = x', y = y')$, параллельной оси z . Концентрацию примеси, вызванную действием всех этих источников, определим, интегрируя по переменной z выражение

$$G(x, y, z, x\zeta, y\zeta, z\zeta, t) = \frac{m}{(2\sqrt{D_E t})^3} \exp\left[-\frac{(x - x\zeta)^2 + (y - y\zeta)^2 + (z - z\zeta)^2}{4D_E t}\right].$$

После интегрирования получим

$$G(x, y, x\zeta, y\zeta, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x, y, z, x\zeta, y\zeta, z\zeta, t) dz = \frac{m}{(2\sqrt{D_E t})^2} \exp\left[-\frac{(x - x\zeta)^2 + (y - y\zeta)^2}{4D_E t}\right].$$

Здесь m – количество примеси, выделяемое на единице длины этой прямой.

Для мгновенного источника, действующего в момент времени $t = 0$ и расположенного в плоскости, параллельной плоскости $x = 0$, распределение линейных источников дает следующее фундаментальное решение

$$G(x, x\zeta, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x, y, x\zeta, y\zeta, t) dy = \frac{m}{2\sqrt{D_E t}} \exp\left[-\frac{(x - x\zeta)^2}{4D_E t}\right].$$

Здесь m – количество примеси, выделяемое на единице площади этой плоскости.

Покажем, что решение краевой задачи нестационарной диффузии при достаточно общей ее постановке в конечном счете может быть сведено к решению более простой задачи, а именно к нахождению соответствующей функции Грина.

Пусть $C(M, t)$ – концентрация в точке $M(x, y, z)$ некоторого объема, занимающего область V и которая должна быть найдена в результате решения краевой задачи диффузии вида

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_E \Delta^2 C(M, t) + f(M, t); M \in V; t > 0; \quad (3.50)$$

$$C(M, 0) = \varphi(M); M \in V; \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial C(M, t)}{\partial n} - \alpha_2 C(M, t) = -\beta(M, t); M \in S; t > 0. \quad (3.52)$$

В данных выражениях \hat{n} – внешняя нормаль к границе S области V ; $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 > 0$; Δ^2 – оператор Лапласа

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Рассмотрим распределение концентрации в данной области V , вызванное действием мгновенного точечного источника, помещенного в точку $P(x', y', z')$ этой же области в момент времени $(t - t_0)$. Выражение для температуры, описываемой функцией Грина $G(M, P, (t - t_0))$ в точке M для времени $(t - t_0)$, имеет следующий вид

$$\begin{aligned} G(M, P, (t - t_0)) &= \\ &= \frac{f}{\left(2\sqrt{D_E(t - t_0)}\right)^3} \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}{4D_E(t - t_0)}\right] + \\ &+ K(M, P, (t - t_0)). \end{aligned} \quad (3.53)$$

Первое слагаемой правой части этого равенства характеризует собой действие мгновенного точечного источника для бесконечной области. Для удовлетворения соответствующих граничных условий на границе S области V добавлена функция $K(M, P, (t - t_0))$. Будем считать, что K как функция точки M и времени t есть решение однородного уравнения диффузии в области V при $t > t_0$, дважды дифференцируема по координатам точки M , непрерывно дифференцируема по времени t и непрерывна в замкнутой области V и, кроме того, при $t=0$ обращается в нуль в точках области V .

Таким образом, функция $G(M, P, (t - t_0))$, определяемая равенством (3.53), удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D_E \Delta^2 G; M \in V.$$

Предположим, что функция $G(M, P, (t - t_0))$ обладает свойством симметрии относительно точек M, P , т.е. $G(M, P, (t - t_0)) = G(P, M, (t - t_0))$, что означает эквивалентность свойств этой функции по координатам точек M и P .

Рассмотрим равенство

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [C(M, t)G(M, P, (t - t_0))] &= \frac{\partial C}{\partial t} G + C \frac{\partial G}{\partial t} \\ &= D_E (G \Delta^2 C - C \Delta^2 G) + Gf. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Проинтегрируем (2.54) по области V (по координатам точки M)

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} [C, G] dv_M = D_E \int_V (G \Delta^2 C - C \Delta^2 G) dv_M + \int_V Gf dv_M \quad (3.55)$$

Используя далее формулу Грина для оператора Лапласа, получаем

$$\iint_V \frac{\partial}{\partial t} [C, G] dv_M = -D_E \iint_S C \frac{\partial G}{\partial n_M} - G \frac{\partial C}{\partial n_M} ds_M + \iint_V G f dv_M$$

Это соотношение справедливо при всех $t > t_0$ и, следовательно, его можно проинтегрировать по t_0 . Тогда

$$\begin{aligned} & D_E \int_0^t \iint_S C \frac{\partial G}{\partial n} - G \frac{\partial C}{\partial n} dt ds + \\ & + \int_0^t \iint_V f(P, t) G(M, P, (t - t_0)) dt dv + \quad (3.56) \\ & + \iint_V C(P) G(M, P, t) dv = C(M, t). \end{aligned}$$

Получили основную интегральную формулу для функции $C(M, t)$, дающую представление произвольных решений уравнений диффузии (3.50) с начальным условием (3.51). Из формулы (3.56) следует, что всякое решение уравнения диффузии, дважды непрерывно дифференцируемое по пространственным координатам и непрерывно дифференцируемое по времени, будет аналитической функцией пространственных координат, а по времени иметь производную первого порядка.

Формула (2.56) не дает решение краевой задачи (3.50), (3.52), так как для вычисления правой части нужно знать значение подынтегральной функции на поверхности S . Потребуем теперь, чтобы функция $G(M, P, (t - t_0))$ на поверхности S удовлетворяла граничным условиям

$$\int_1 \frac{\partial G(M, P, (t - t_0))}{\partial n} + \int_2 G(M, P, (t - t_0)) = 0; M \in S; t > t_0$$

Отсюда и из (2.56) получаем явные формулы для решения согласно виду граничных условий. Приведем основную формулу решения краевой задачи (2.50), (2.52) со смешанными граничными условиями

$$C(M, t) = \int_V \rho(P) G(M, P, t) dv + \int_0^t \int_S C(M, P, t, t\zeta) dt dS + \\ + \int_0^t \int_V f(P, t\zeta) G(M, P, (t - t\zeta)) dt dV,$$

где

$$C(M, P, t, t\zeta) = \rho(P, t\zeta) \frac{\partial G(M, P, (t - t\zeta))}{\partial n}.$$

В данных выражениях $G(M, P, (t - t\zeta))$ - функция Грина соответствующей краевой задачи.

Пусть $K(M, P, (t - t\zeta))$ (см. (3.53)) есть решение однородного уравнения диффузии (3.50). Тогда, если функция $G(M, P, (t - t\zeta))$ в виде (3.53) при $t \neq t\zeta$ вне точки $M=P$ обращается в нуль, а на боковой поверхности S области V удовлетворяет нулевым краевым условиям какой-либо из краевых задач для уравнения диффузии, то она называется функцией Грина соответствующей краевой задачи в области V . Из предыдущих рассуждений становится ясным и физический смысл функции Грина $G(M, P, (t - t\zeta))$, в каждой из краевых задач она представляет собой концентрацию в точке M в момент времени t , возникающую вследствие действия мгновенного точечного источника, действующего в точке P в момент времени t' (до этого момента концентрация примеси равнялась нулю) при условии, что на границе рассматриваемого объема во все предыдущие моменты времени $t > t\zeta$ выполняются однородные условия, соответствующие нулевым значениям граничных функций краевой задачи.

Отсюда вполне оправдано второе наименование функции – функция влияния мгновенного точечного источника примеси. Исходя из физического смысла функции Грина, имеем для $G(M, P, (t - t\zeta))$ краевую задачу, соответствующую заданной (3.50-3.52)

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} &= D_E \nabla^2 G(M, P, (t - t_0)); M \in S; t > t_0 \\ G|_{t=t_0} &= \delta(M, P); M \in V; \\ \int_V \left(\frac{\partial G}{\partial n} - \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{M \in S} &= 0; t > 0. \end{aligned}$$

Здесь $\delta(M, P)$ - дельта функция Дирака. В декартовых координатах эта функция имеет вид

$$\delta(M, P) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0).$$

Примеры использования метода функций Грина рассмотрим в следующем параграфе совместно с применением преобразования системы координат для решения уравнения диффузии в потоке.

3.4. Преобразование системы координат в решении уравнения диффузии в потоке

Рассмотрение данного вопроса проиллюстрируем на примерах диффузии в осесимметричном потоке точечного и кругового источников примеси.

В цилиндрической системе координат (r - радиус, φ - угол, x - осевая координата) уравнение диффузии в потоке (1.32) представляется следующим образом

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{u_\varphi}{r} \frac{\partial C}{\partial \varphi} &= \\ = f(x, r, \varphi, t) + D_E \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned} \quad (3.57)$$

Для осесимметричного потока

$$u_\varphi = 0; \frac{\partial C}{\partial \varphi} = 0, \quad (3.58)$$

на основании чего уравнение (3.57) приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_r \frac{\partial C}{\partial r} &= \\ = f(x, r, t) + D_E \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right] \end{aligned} \quad (3.59)$$

Если допустить, что скорость потока постоянная по направлению и величине

$$u_x = u_0; \quad u_r = 0, \quad (3.60)$$

то имеем следующее уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial x} = f(x, r, t) + D_E \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right] \quad (3.61)$$

Сделаем в уравнении (3.61) замену переменных

$$z = x - u_0 t, \quad (3.62)$$

т.е. перейдем в систему координат, которая движется с потоком. При этом, функция $C(x, r, t)$ перейдет в функцию $w(z, r, t)$, а функция $f(x, r, t)$ в $F(z, r, t)$. Производные преобразуются согласно выражениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial w}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial w}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial t}; \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial w}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial z}; \\ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial w}{\partial z} \right] = \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}. \end{aligned}$$

Подставляем данные соотношения в уравнение (2.61) и после преобразований получаем

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_E \left[\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right] + F(z, r, t). \quad (3.63)$$

Таким образом, имеем обычное неоднородное уравнение диффузии, для которого в случае круглого цилиндрического канала можно поставить граничное условие (требование отсутствия проникновения молекул примеси сквозь стенки трубы)

$$\frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = 0, \quad (3.64)$$

где r_0 - радиус трубы.

Считая, что концентрация примесных молекул равна нулю до появления источника примеси, имеем следующее начальное условие

$$w|_{t=0} = 0. \quad (3.65)$$

Будем искать решение (3.63) в виде разложения по собственным функциям сечения цилиндра X_n , которые являются решениями задачи на собственные значения

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial X_n(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 X_n(r)}{\partial r^2} + \lambda_n^2 X_n(r) = 0; \\ \frac{\partial X_n(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = 0; \end{cases} \quad (3.66)$$

т.е., представляем в виде ряда

$$w(z, r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n(z, t) X_n(r). \quad (3.67)$$

Получим функции $X_n(r)$. Первое уравнение системы (3.66)

$$r^2 X_n'' + r X_n' + \lambda_n^2 r^2 X_n = 0,$$

является уравнение Бесселя нулевого порядка. Его общее решение

$$X_n(r) = A J_0(\lambda_n r) + B Y_0(\lambda_n r),$$

где J_0 и Y_0 - функции Бесселя первого и второго рода.

Поскольку функция $Y_0(\alpha_n r)$ не ограничена при $r = 0$, выбираем решение в виде

$$X_n(r) = AJ_0(\alpha_n r).$$

Из граничного условия

$$\left. \frac{dX_n(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = AJ_0'(\alpha_n r) \alpha_n \Big|_{r=r_0} = AJ_0'(\alpha_n r_0) \alpha_n = 0$$

получаем собственные значения задачи

$$\alpha_n r_0 = \alpha_n, \quad \alpha_n = \frac{\alpha_n}{r_0},$$

где α_n - корни уравнения $J_0'(x) = 0$.

Таким образом,

$$X_n(r) = J_0 \left(\frac{\alpha_n}{r_0} r \right). \quad (3.68)$$

Собственные функции ортогональны между собой с весом r

$$\int_0^{r_0} J_0 \left(\frac{m}{r_0} r \right) J_0 \left(\frac{n}{r_0} r \right) r dr = 0 \quad \text{при } m \neq n$$

и имеют квадрат нормы, равный

$$\|X_n\|^2 = \int_0^{r_0} J_0^2 \left(\frac{n}{r_0} r \right) r dr = \frac{r_0^2}{2} J_0^2(\alpha_n).$$

Раскладываем также по собственным функциям, ортогональными с весом r , и функцию плотности источников примесных молекул

$$F(z, r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n(z, t) X_n(r), \quad (3.69)$$

где

$$\varphi_n(z, t) = \frac{\int_0^{r_0} F(z, r, t) X_n(r) r dr}{\|X_n\|^2}.$$

После подстановки (2.67) и (2.69) в (2.63) получаем

$$\begin{aligned} \int_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_n}{\varphi t} X_n = D_E \int_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{r} \frac{\varphi}{\varphi r} + \frac{\varphi^2}{\varphi r^2} + \frac{\varphi^2}{\varphi z^2} \right] X_n + \int_{n=1}^{\infty} X_n, \\ \int_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\varphi}{\varphi t} + D_E \left[\frac{2}{n} \right] + \frac{\varphi^2}{\varphi z^2} \right] X_n = 0. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\frac{\varphi_n}{\varphi t} = D_E \left[\frac{\varphi^2}{\varphi z^2} - \frac{2}{n} \right] + \varphi_n. \quad (3.70)$$

Таким образом, уравнение (3.63) свелось к уравнению с двумя переменными z и t .

В уравнении (3.70) сделаем замену

$$\varphi_n(z, t) = e^{-\varphi_n t} y_n(z, t). \quad (3.71)$$

Тогда

$$\begin{aligned} -\varphi_n e^{-\varphi_n t} y_n + e^{-\varphi_n t} \frac{\varphi y_n}{\varphi t} = \\ = D_E \left[e^{-\varphi_n t} \frac{\varphi^2 y_n}{\varphi z^2} - \frac{2}{n} e^{-\varphi_n t} y_n \right] + \varphi_n. \end{aligned}$$

При

$$\varphi_n = \varphi_n^2 D_E$$

уравнение упрощается

$$e^{-\varphi_n t} \frac{\varphi y_n}{\varphi t} = D_E e^{-\varphi_n t} \frac{\varphi^2 y_n}{\varphi z^2} + \varphi_n$$

или

$$\frac{\partial y_n}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 y_n}{\partial z^2} + e^{-\lambda t} \delta(z), \quad (3.72)$$

т.е. имеем обычное одномерное уравнение диффузии.

Функция Грина уравнения (3.72)

$$G(z, t, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{D_E(t-\tau)}} \exp\left[-\frac{(z-\tau)^2}{4D_E(t-\tau)}\right] \quad (3.73)$$

дает концентрацию примеси на координате z для времени t , если в точке $z = \tau$ в момент времени τ сработал импульсный источник единичной мощности

$$\delta(z - \tau) \delta(t - \tau),$$

где δ - дельта-функция Дирака.

С учетом этого решение уравнения (3.72) может быть записано как

$$y_n(z, t) = \int_0^t \int_0^\infty G(z, t, \tau) \exp\left(-\lambda \int_\tau^t D_E d\tau\right) \delta_n(\tau, \tau) d\tau d\tau.$$

Данное выражение подставляем в (3.71)

$$\begin{aligned} \delta_n(z, t) &= \exp\left(-\lambda \int_0^t D_E d\tau\right) \int_0^t \int_0^\infty G(z, t, \tau) \exp\left(\lambda \int_\tau^t D_E d\tau\right) \delta_n(\tau, \tau) d\tau d\tau = \\ &= \int_0^t \int_0^\infty G(z, t, \tau) \exp\left(-\lambda \int_\tau^t D_E d\tau\right) \delta_n(\tau, \tau) d\tau d\tau. \end{aligned}$$

Найденную функцию подставляем в общую формулу для решения (3.67)

$$\begin{aligned} w(z, r, t) &= \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t \int_0^\infty G(z, t, \tau) \exp\left(-\lambda \int_\tau^t D_E d\tau\right) \delta_n(\tau, \tau) d\tau d\tau X_n(r) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{n=1}^{\infty} \int_{0}^t \int_{-\infty}^{\infty} G(z, t, \rho, t) \exp\left(-\int_n^2 D_E(\bar{t} - \rho)\right) \cdot \\
&\quad \int_0^{t_0} F(\rho, \rho, \rho) X_n(\rho) \rho d\rho \\
&\quad \cdot \frac{\int_0^{t_0} F(\rho, \rho, \rho) X_n(\rho) \rho d\rho}{\|X_n\|} d\rho d\rho X_n(r) = \\
&\quad = \int_{0}^t \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{t_0} \frac{G(z, t, \rho, t)}{2\rho} \cdot \\
&\quad \cdot \int_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\int_n^2 D_E(t - \rho)\right) \frac{X_n(\rho) X_n(r)}{\|X_n\|} F(\rho, \rho, \rho) 2\rho \rho d\rho d\rho d\rho
\end{aligned}$$

Отсюда следует, что функция Грина уравнения (3.63) равна

$$\begin{aligned}
&G(z, r, t, \rho, \rho, \rho) = \\
&= G(z, t, \rho, t) \int_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\int_n^2 D_E(t - \rho)\right) \frac{X_n(\rho) X_n(r)}{\|X_n\|^2} \frac{1}{2\rho}, \quad (3.74)
\end{aligned}$$

где $G(z, t, \rho, t)$ дается формулой (3.73), а ρ - радиус, на котором работал точечный источник.

Переход к решению исходного уравнения (3.61) осуществляется заменой $z = x - u_0 t$ и соответствующим преобразованием функции плотности источников $F(z, r, t)$ в $f(x, r, t)$.

Функция плотности источника постоянной единичной интенсивности, расположенного в начале координат,

$$f(x, r, t) = \delta(x) \delta(r),$$

определяется через δ -функции Дирака

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1; \quad \int_0^{\infty} \delta(r) 2\rho r dr = 1; \quad (\delta \geq 0).$$

Преобразование $z = x - u_0 t$ дает функцию плотности источника

$$F(z, r, t) = f(z + u_0 t, r, t) = (z + u_0 t)(r),$$

что приводит уравнение (2.63) к виду

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} + \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + (z + u_0 t)(r).$$

Решение данного уравнения может быть записано с помощью функции Грина

$$\begin{aligned} w(z, r, t) &= \int_0^t \int_0^{r_0} G(z, r, t, \tau, \rho) (z + u_0 \tau)(\rho) d\rho d\tau = \\ &= \frac{1}{4} \int_0^t \int_0^{r_0} \frac{\exp\left[-\frac{(z - \rho)^2}{4D_E(t - \tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t - \tau)}} \cdot \\ &\cdot \int_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4D_E(t - \tau)}\right) \frac{X_n(\rho) X_n(r)}{\|X_n\|^2} (z + u_0 \tau)(\rho) \cdot \\ &\cdot 2 \rho d\rho d\tau. \end{aligned}$$

С учетом того, что

$$\int_0^{r_0} X_n(\rho) \rho d\rho = X_n(0)$$

и

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(z - \rho)^2}{4D_E(t - \tau)}\right] (z + u_0 \tau) d\rho = \exp\left[-\frac{(z + u_0 \tau)^2}{4D_E(t - \tau)}\right],$$

выражение для $w(z, r, t)$ можно упростить

$$w(z, r, t) = \frac{1}{4^{3/2}} \frac{\exp\left[-\frac{(z + u_0)^2}{4D_E(t-\tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t-\tau)}} \int_0^t \exp\left(-\frac{r^2}{D_E(t-\tau)}\right) \frac{X_n(0)X_n(r)}{\|X_n\|^2} d\tau.$$

Кроме того,

$$X_n(r) = J_0\left(\frac{r}{r_0}\right), \quad \|X_n\|^2 = \frac{r_0^2}{2} J_0^2\left(\frac{r}{r_0}\right),$$

$$\frac{r^2}{r_0^2} = \frac{r}{r_0} \frac{r}{r_0}, \quad X_n(0) = J_0(0) = 1,$$

что дает

$$w(z, r, t) = \frac{1}{2r_0^2} \frac{\exp\left[-\frac{(z + u_0)^2}{4D_E(t-\tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t-\tau)}} \int_0^t \exp\left[-\frac{r^2}{r_0^2} \frac{D_E(t-\tau)}{D_E(t-\tau)}\right] \frac{J_0\left(\frac{r}{r_0}\right)}{J_0^2\left(\frac{r}{r_0}\right)} d\tau.$$

Переход к начальной системе координат осуществляется заменой $z = x - u_0 t$

$$C(x, r, t) = \frac{1}{2r_0^2} \frac{\exp\left[-\frac{(x - u_0(t-\tau))^2}{4D_E(t-\tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t-\tau)}} \int_0^t \exp\left[-\frac{r^2}{r_0^2} \frac{D_E(t-\tau)}{D_E(t-\tau)}\right] \frac{J_0\left(\frac{r}{r_0}\right)}{J_0^2\left(\frac{r}{r_0}\right)} d\tau. \quad (3.75)$$

Эта функция и дает решение задачи о диффузии в потоке точечного источника постоянной интенсивности (в данном случае - единичной).

Для безразмерного радиуса $\bar{r} = r/r_0 = 2r/d$ и введенных в п.1.6 безразмерных переменных

$$\bar{x} = x/d; \quad \bar{C} = C/C_0; \quad \bar{t} = t/t_0 = tu_0/d$$

уравнение (2.75) можно представить в следующем виде

$$\bar{C}(\bar{x}, \bar{r}, \bar{t}) = \frac{1}{2} \frac{\bar{t}}{\bar{t}_0^{3/2}} \frac{\exp\left[-\frac{Pe_a \left(\bar{x} - \sqrt{\bar{t} - \bar{t}_0}\right)^2}{16(\bar{t} - \bar{t}_0)}\right]}{\sqrt{\frac{4(\bar{t} - \bar{t}_0)}{Pe_a}}}, \quad (3.76)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{4(\bar{t} - \bar{t}_0)}{Pe_a} \frac{J_0^2\left(\frac{\bar{r}}{2}\right)}{J_0^2\left(\frac{\bar{r}}{2}\right)}\right] d\bar{t}.$$

Здесь Pe_0 - диффузионное число Пекле (см. п.1.6).

Источники примеси реальных систем имеют пространственное распределение. Рассмотренный случай точечного источника представляет практический интерес как предельный случай. Приблизиться к реальной ситуации позволяет моделирование плоского кругового источника радиуса r_k с центром в начале координат.

Функция плотности плоского кругового источника постоянной единичной интенсивности, расположенного в начале координат имеет вид

$$f(x, r, t) = H(x)H(r_k - r), \quad (3.77)$$

где H - функция Хевисайда.

Преобразование $z = x - u_0 t$ дает следующую функцию плотности источника

$$F(z, r, t) = H(z + u_0 t)H(r_k - r). \quad (3.78)$$

Решение уравнения (2.63) для источника (2.78) может быть записано через функцию Грина

$$w(z, r, t) = \int_0^{r_0} \int_0^{r_k} G(z, r, t, \rho, \tau) (\rho + u_0) H(\rho) H(r_k - \rho) 2\rho d\rho d\tau.$$

Здесь функция Грина $G(z, r, t, \rho, \tau)$ дается полученным ранее выражением (2.74), подставляя которое имеем

$$w(z, r, t) = \frac{1}{4\pi^{3/2}} \int_0^{r_0} \int_0^{r_k} \frac{\exp\left[-\frac{(z-\rho)^2}{4D_E(t-\tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t-\tau)}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\rho^2}{r_n^2} D_E(t-\tau)\right) X_n(\rho) X_n(r)}{\|X_n\|^2} (\rho + u_0) H(r_k - \rho) 2\rho d\rho d\tau, \quad (3.79)$$

где

$$X_n(r) = J_0\left(\frac{r}{r_0} \alpha_n\right)$$

а α_n - корни уравнения $J_0(x) = 0$.

В выражении (3.79) выделим интеграл

$$\int_0^{r_0} X_n(\rho) H(r_k - \rho) 2\rho d\rho = \int_0^{r_k} X_n(\rho) 2\rho d\rho = 2 \int_0^{r_k} J_0\left(\frac{\rho}{r_0} \alpha_n\right) \rho d\rho.$$

Из рекуррентного соотношения

$$\frac{d}{dx} \left[x^n J_n(x) \right] = x^n J_{n-1}(x)$$

при $n=1$ получаем

$$\frac{d}{dx} x J_1(x) = x J_0(x),$$

на основании чего

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{r_k} J_0\left(\frac{x}{n}\right) dx &= \frac{2}{n} \int_0^{r_k} J_0\left(\frac{x}{n}\right) dx = \\ &= \frac{2}{n} \int_0^{n r_k} J_0(x) dx = \frac{2}{n} x J_1(x) \Big|_0^{n r_k} = \frac{2}{n} r_k J_1(n r_k). \end{aligned}$$

Принимая во внимание полученное выражение, упрощаем (2.79)

$$\begin{aligned} w(z, r, t) &= \frac{1}{4 \pi^{3/2}} 2 \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{(z + u_0)^2}{4 D_E(t - \tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t - \tau)}} d\tau \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{r_k^2}{n^2 D_E(t - \tau)}\right) \frac{J_1\left(\frac{r_k}{n}\right) J_0\left(\frac{r}{n}\right)}{\|X_n\|^2} d\tau. \end{aligned}$$

Далее имеем

$$\begin{aligned} w(z, r, t) &= \frac{r_k}{\sqrt{\pi} r_0} \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{(z + u_0)^2}{4 D_E(t - \tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t - \tau)}} d\tau \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{r_k^2}{r_0^2} \frac{1}{n^2} D_E(t - \tau)\right] \frac{J_1\left(\frac{r_k}{r_0} \frac{1}{n}\right) J_0\left(\frac{r}{r_0} \frac{1}{n}\right)}{J_0^2\left(\frac{1}{n}\right)} d\tau. \end{aligned}$$

С помощью замены $z = x - u_0 t$ переходим к неподвижной системе координат

$$C(x, r, t) = \frac{r_k}{\sqrt{r_0}} \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{(x - u_0(t - \tau))^2}{4D_E(t - \tau)}\right]}{\sqrt{D_E(t - \tau)}} d\tau, \quad (3.80)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{n}{r_0} D_E(t - \tau)\right] \frac{J_1\left(\frac{n}{r_0} r_k\right) J_0\left(\frac{n}{r_0} r\right)}{J_0^2\left(\frac{n}{r_0} r_k\right)} d\tau.$$

Эта функция и дает решение задачи о диффузии в потоке плоского кругового источника радиуса r_k с центром в начале координат.

Для безразмерного радиуса источника $\bar{r}_k = r_k/r_0 = 2r_k/d$ и ранее введенных безразмерных переменных уравнение (3.80) можно представить в следующем виде

$$\bar{C}(\bar{x}, \bar{r}, \bar{t}) = \frac{\bar{r}_k}{\sqrt{\bar{r}_0}} \int_0^{\bar{t}} \frac{\exp\left[-\frac{Pe_a(\bar{x} - (\bar{t} - \tau))^2}{16(\bar{t} - \tau)}\right]}{\sqrt{\frac{4(\bar{t} - \tau)}{Pe_a}}}} d\tau, \quad (3.81)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{4(\bar{t} - \tau)}{Pe_a}\right] \frac{J_1\left(\frac{n}{r_0} \bar{r}_k\right) J_0\left(\frac{n}{r_0} \bar{r}\right)}{J_0^2\left(\frac{n}{r_0} \bar{r}_k\right)} d\tau.$$

Отметим, что при $n=1$ $J_1(0)=0$ и возникает неопределенность типа $0/0$. Для ее раскрытия воспользуемся разложением $J_1(x)$ в ряд вблизи нуля

$$J_1(x) = \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \frac{x^3}{2} + \dots,$$

на основании чего будем иметь

$$\frac{J_1\left(\frac{n}{r_0} \bar{r}_k\right)}{J_0^2\left(\frac{n}{r_0} \bar{r}_k\right)} = \frac{\frac{n}{r_0} \bar{r}_k}{2} = \frac{\bar{r}_k}{2}.$$

3.5. Определение коэффициентов диффузии

Решение практических задач по расчету диффузионных процессов требует знания численного значения коэффициентов диффузии. Как следует из изложенного выше, коэффициент зависит от ряда факторов, основными из которых являются: свойства жидкости (газа) и примеси, режим течения жидкости и др. Приведем расчетные формулы для типичных диффузионных процессов.

1. Молекулярная диффузия.

Наиболее общими выражениями для расчета коэффициента молекулярной диффузии являются рассмотренные в 1 главе выражения (1.8) и (1.12). Значения коэффициента взаимной диффузии для некоторых газов приведены в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3 . 3

Значения коэффициента взаимной диффузии для газов

Газы	$D_{12}, 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$	Газы	$D_{12}, 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$
H ₂ -O ₂	0,679	CO ₂ -H ₂	0,538
O ₂ -N ₂	0,174	CO ₂ -CO	0,136
CO-H ₂	0,642	H ₂ O-CO ₂	0,098
CO-O ₂	0,183	H ₂ -D ₂ ¹	1,200

Примером приближенных зависимостей для расчета коэффициента молекулярной диффузии (м²/с) является следующее полуэмпирическое уравнение при диффузии газа *A* в газ *B* или в обратном направлении:

$$D = \frac{0,00435 \times 10^{-4} T^{3/2}}{P \left(V_A^{3/2} - V_B^{3/2} \right)} \sqrt{\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B}},$$

где *T* - абсолютная температура, °K; *P* - абсолютное давление,

¹ D₂ - молекулярный дейтерий (изотоп водорода, молекулярный вес которого в два раза больше, чем у обычного водорода).

бар; V_A и M_A - мольные объем ($\text{см}^3/\text{моль}$) и масса ($\text{кг}/\text{кмоль}$) газа A ; V_B и M_B - мольные объем и масса газа B .

Мольные объемы различных веществ приводятся в справочниках.

Можно рекомендовать также для расчета коэффициента диффузии газов или капельных жидкостей в жидкостях следующее выражение ($\text{м}^2/\text{с}$)

$$D = \frac{82 \cdot 10^{-12} T}{V_A^{1/3}} \left(1 + \frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3},$$

где η - динамическая вязкость растворителя, $\text{МНс}/\text{м}^2$.

Коэффициенты диффузии газа в среду другого газа имеют значения $0,1 \dots 1 \text{ см}^2/\text{с}$, а при диффузии газа в жидкость они в $10^4 \dots 10^5$ раз меньше и составляют примерно $1 \text{ см}^2/\text{сутки}$, т.е. молекулярная диффузия является весьма медленным процессом, особенно в жидкостях.

Экспериментальные значения коэффициентов D_{12} для газовых систем весьма многочисленны; часть их приведена в табл.1.1.

При вычислении D_{12} в отсутствие экспериментальных данных наилучшие результаты получаются при использовании теоретического уравнения, основанного на современной кинетической теории газов и значении потенциала Леннарда-Джонса для межмолекулярных сил. Оно имеет вид:

$$D_{12} = \frac{0.001858 T^{3/2} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2}}{P^2 D} \quad (3.82)$$

где T — абсолютная температура, К; M_1, M_2 - молекулярные массы компонентов; P — общее давление, $10^5 \text{ Н}/\text{м}^2$; D - «интеграл соударений», являющийся функцией величины $KT/12$ (см. табл. 1.2); K - силовые константы в потенциальной функции Леннарда - Джонса; K - постоянная Больцмана. Значения K и D , обычно

получаемые из данных о вязкости, известны для ряда чистых газов. В табл. 3.4 приведена часть значений.

Т а б л и ц а 3 . 4

Коэффициент диффузии для бинарных газовых смесей
(экспериментальные значения $D_{12}P$; D_{12} в $\text{см}^2/\text{с}$,
 P —в $98,1. \text{кН}/\text{м}^2$)

Газовая смесь	$T, \text{К}$	$D_{12}P$	Газовая смесь	$T, \text{К}$	$D_{12}P$
Воздух — аммиак	273	0,198	Этан-метан	293	0,163
— бензол	293	0,0962	- пропан	293	0,085
двуокись углерода			Гелий-аргон	273	0
хлор	1000	1,32	— бензол	298	0,641
дифенил	273	0,124	— этанол	298	0,384
— этанол	491	0,160	— водород	293	0,494
— иод	298	0,132	Водород —		1,64
— метанол	298	0,0834	— аммиак	298	
— ртуть	298	0,162	— бензол	273	0,783
— нафталин	614	0,473	— этанол	340	0,317
— кислород	298	0,0611	— этилен	298	0,578
— двуокись серы	273	0,175	— метан	288	0,602
— толуол	273	0,122	— азот	293	0,694
— вода	298	0,0844	—кислород	273	0,760
		0,260	— пропан	300	0,697
Аргон — неон			Азот-аммиак-	298	0,450
Двуокись углерода — бензол	293	0,329	- - этилен	298	0,230
— этанол	318	0,0715	— иод	273	0,163
— водород	273	0,0693	— кислород	273	0,070
— метан	273	0,550	Кислород —	293	0,181
— метанол	273	0,153	аммиак		0,253
— азот	299	0,105	— бензол	296	
— пропан	298	0,167	четырёххло-	298	0,094
Окись углерода —	298	0,0863	ристый углерод		0,071
этилен			— этилен		
— водород	273	0,151	- пары воды	293	
— азот	273	0,651	- водород		0,182
— кислород	288	0,192	— гелий	307,2	1,020
Дихлордифторме-	273	0,185	— метан	307	0,902
тан — этанол			— этилен	307,6	0,292
— вода			— азот	307,7	0,204
			— кислород	307,5	0,256

	298	0,0475		352	0,352
--	-----	--------	--	-----	-------

Т а б л и ц а 3 . 5

**Значения интеграла соударений D , основанные
на потенциале Леннарда-Джонса**

$kT/12$	D	$kT/12$	D	$kT/12$	D	
0,30	2,662	1,65	1,153	4,0	0,8836	
0,35	2,476	1,70	4,140	4,1	0,8788	
0,40	2,318	1,75	1,128	4,2	0,8740	
0,45	2,484	4,80	4,146	4,3	0,8694	
0,50	2,066	4,85	1,105	4,4	0,8652	
0,55	4,966	4,90	4,094	4,5	0,8640	
0,60	4,877	4,95	4,084	4,6	0,8568	
0,65	4,798	2,00	1,075	4,7	0,8530	
0,70	4,729	2,10	4,057	4,8	0,8492	
0,75	1,667	2,20	4,041	4,9	0,8456	
0,80	4,612	2,30	1,026	5,0	0,8422	
0,85	1,562	2,40	1,012	6,0	0,8124	
0,90	4,517	2,50	0,9996	7,0	0,7896	
0,95	4,476	2,60	0,9878	8,0	0,7742	
1,00	1,439	2,70	0,9770	9	0,7556	
1,05	1,406	2,80	0,9672	10	0,7424	
1,10	4,375	2,90	0,9576	20	0,6640	
1,15	1,346	3,00	0,9490	30	0,6232	
1,20	4,320	340	0,9406	40	0,5960	
1,25	1,296	3,20	0,9328	50	0,5756	
1,30	1,273	3,30	0,9256	60	0,5596	
1,35	1,253	3,40	0,9486	70	0,5464	
1,40	4,233	3,50	0,9120	80	0,5352	
1,45	1,215	3,60	0,9058	90	0,5256	
1,50	1,198	3,70	0,8998	100	0,5130	
1,55	1,182	3,80	0,8942	200	0,4644	
1,60	4,467	3,90	0,8888	400	0,4170	

При отсутствия табличных данных и можно определять по эмпирическим уравнениям:

$$KT/\sigma = 1.30T/T_c \quad (3.83)$$

$$\sigma = 1.18V_b^{1/3} \quad (3.84)$$

Здесь T_c — критическая температура, K ; V_b — мольный объем ($\text{см}^3/\text{моль}$) при нормальной температуре кипения.

Объем V_b , в свою очередь, может быть определен по закону Коппа исходя из аддитивности атомных объемов; их значения приведены в табл. 3.6.

Т а б л и ц а 3 . 6

Силовые константы потенциала Ленарда-Джонса

Вещество (соединение)	k, K	10^{-10} м	Вещество (соединение)	k, K	10^{-10} м
Ацетон	560,2	4,600	Водород	59,7	2,827
Ацетилен	231,8	4,033	Цианистый		
Воздух	78,6	3,711	водород	569,1	3,630
Аммиак	558,3	2,900	Хлористый		
Аргон	93,3	3,542	водород	344,7	3,339
Бензол	412,3	5,349	Йодистый	288,7	4,211
Бром	507,9	4,296	водород		
			Сероводород	301,1	3,623
Двуокись углерода	195,2	3,941	Иод	474,2	5,160
Сероуглерод			Криптон	178,9	3,655
Окись углерода	467	4,483	Метан	148,6	3,758
Четыреххлористый	91,7	3,690	Метанол	481,8	3,626
углерод			Метилхлорид	350	4,182
Сероокись углерода	322,7	5,947	Ртуть	750	2,969
Хлор			Неон	32,8	2,820
Хлороформ	336	4,130	Окись азота	116,7	3,492
Циклогексан			Азот	71,4	3,798
Циклопропан	316	4,217	Закись азота	232,4	3,828
Этан	340,2	5,389	Кислород	106,7	3,467
Этанол	297,1	6,182	Пентан	341,1	5,784
Этилен	248,9	4,807	Пропан	237,1	5,118
Фтор	215,7	4,443	Пропиловый		
Гелий	362,6	4,530	спирт	576,7	4,549

	224,7	4,163	Пропилен	298,9	,678
	112,6	3,357	Двуокись серы	335,4	4,112
	10,22	2,551	Пары воды	809,1	2,641

Для диффузии в бинарной системе значения ρ_{12} и ρ_{21} определяются из эмпирических выражений:

$$\rho_{12} = \sqrt{\rho_1 \rho_2}; KT / \rho_{12} = KT / \sqrt{\rho_1 \rho_2} \quad (3.85)$$

$$\rho_{12} = \frac{1}{2} (\rho_1 + \rho_2) \quad (3.86)$$

Коэффициенты диффузии могут быть вычислены с хорошей точностью по уравнению (1.13). Отклонения вычисленных значений ρ от экспериментальных данных для ряда бинарных систем в широком диапазоне температур составляют в среднем 8%.

Т а б л и ц а 3 . 7

Атомные инкременты (А. и.) объема для вычисления мольного объема (V_b) при нормальной температуре кипения

Вещество (соединение)	А. и.	Вещество (соединение)	А. и.
Углерод	14,8	Бром	27,0
Водород	3,7	Хлор	24,6
Кислород		Фтор	8,7
в общем случае	7,4	Иод	37,0
Азот через двойную связь	15,6		

Характер температурной зависимости, предсказанный уравнением (3.85), хорошо подтверждается некоторыми данными о диффузии при высоких температурах.

Из уравнения (3.82) следует, что D_{12} обратно пропорционален общему давлению. Это приблизительно верно для давлений до 200 Н/м² при любых температурах и давлений до нескольких сотен атмосфер при высоких температурах $T/T_c > 3$.

Для области приведенных температур $T/T_c = 1,0 \dots 1,5$ и приведенных давлениях 0,5 и выше нет удовлетворительного

метода предсказания D_{12} наилучший из известных предложен Слэттери и Бирдом. Уравнение (1.13) не применимо для диффузии в порах при очень низких давлениях.

Пример 1.1. Определение коэффициента диффузии для бинарной газовой смеси.

Используя уравнение (3.82) определим значение D_{12} для диффузии тиофена в водороде при 660 К и $30 \cdot 10^5$ Н/м². Из табл. 3.4 значение V_b для тиофена равно $4 \cdot 14,8 + 4 \cdot 3,7 + 25,6 - 11,5 = 88,1$. Используя значение для водорода из табл. 1.3, равное 2,827, находим по уравнениям (3.84) и (3.86) значение $\mu_{12} = 4,04$. Значение T_c для тиофена равно 579 К. Используя значение $\mu/K = 59,7$ для водорода (табл. 3.6), находим KT/μ_{12} по уравнениям (1.14) и (1.16) равным 4,04. Из табл. 3.5 значение $D_{12} = 0,8817$. Подставляя эти значения в уравнение (3.82), получим: $D_{12} = 0,052$ см²/с.

Для «интеграла соударений» при $T/100$ авторами предлагается следующая аппроксимационная зависимость

$$\mu = 0,488 + 0,9679 \left(\frac{T}{100} \right)^{-0,6785}$$

2. Диффузия в жидкостях. Молекулярная теория жидкостей разработана относительно слабо и поэтому невозможно оценивать коэффициент диффузии в жидкостях с такой же точностью, как для газов.

В технических расчетах обычно применяют уравнение, полученное в предположении, что D_{12} не зависит от концентрации. В этом случае для установившейся диффузии в простом растворе:

$$N_1 = (D_{12} / x_0) \left[(c_1)_1 - (c_1)_2 \right] \quad (3.87)$$

Если плотность постоянна то уравнение приобретает вид:

$$\frac{N_1}{x} + (u_m) c_1 = D_{12} \frac{dc_1}{dx} + Q_1 \quad (3.88)$$

Теория диффузии в многокомпонентных жидких системах не разработана, за исключением разбавленных водных растворов электролитов. Предложены эмпирические корреляции для расчета значений D_{12} в разбавленных растворах. Наиболее широко используется соотношение Вильке и Чанга

$$D_{12} = 7.4 \times 10^{-10} T (XM_2)^{1/2} / \eta V_b^{0.6} \quad (3.89)$$

где T — абсолютная температура, К; X — эмпирический «параметр ассоциации», характеризующий растворитель; M_2 — молекулярный вес растворителя; η — вязкость раствора, П; V_b — мольный объем диффундирующего растворенного вещества, см³/г-моль (находится по закону Коппа, табл. 1.4).

Параметр X принимается равным 2,6 для воды; 1,9 для метанола; 1,5 для этанола и 1,0 для бензола, эфира, гептана и всех прочих неассоциированных растворителей.

Средняя ошибка при использовании уравнения (3.89) для расчета в водных системах составляет 10—15%; значительно большие ошибки получаются для систем с органическими растворителями.

3. Броуновское движение. Выражение для расчета коэффициента диффузии для сферических частиц радиуса r при броуновском движении

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Экспериментальная проверка показала высокую точность определения коэффициента диффузии по приведенной формуле (табл.3.7). В таблице приведены радиус примесной частицы r , отношение опытных D_E и аналитических значений коэффициента диффузии D .

Т а б л и ц а 3 . 7

Сравнение опытных и расчетных результатов

$r \cdot 10^5, \text{ см}$	3,12	3,21	3,39	3,41	3,99	3,68
D_E/D	1,02	1,00	1,03	1,04	1,02	1,01
$r \cdot 10^5, \text{ см}$	3,31	4,11	3,64	2,79	3,93	4,04
D_E/D	0,97	0,97	1,00	0,94	1,01	0,99

4. Ламинарное течение жидкости. При ламинарном потоке жидкости массообмен между соседними слоями происходит только за счет молекулярной диффузии, поэтому коэффициент

диффузии нужно рассчитывать по формулам, рассмотренным в начале данного параграфа.

5. Турбулентный режим течения жидкости. При турбулентном режиме движения жидкости, участвующей в массообмене, перенос массы осуществляется за счет турбулентных пульсаций. Несмотря на большое число теоретических и экспериментальных работ, процесс остается не полностью изученным, поэтому для практических расчетов пользуются эмпирическими формулами.

Отметим известную эмпирическую формулу для круглых труб, приведенную в работе Хинце

$$D_t = 0,02u_0d\sqrt{\lambda}. \quad (3.90)$$

Здесь u_0 - средняя скорость потока в трубе, d - диаметр трубы, λ - коэффициент гидравлического сопротивления трения.

Коэффициент турбулентной диффузии для каналов прямоугольного сечения с большим отношением ширины к высоте при $Re > 10000$ за исключением зон, прилегающих к стенкам, рекомендуется устанавливать по выражению

$$D_t = 0,044 \lambda Re^{0,75}. \quad (3.91)$$

где λ - кинематическая вязкость жидкости.

Для сравнительного анализа данных по коэффициенту турбулентной диффузии преобразуем выражение (2.86)

$$D_t = 0,02u_0d\sqrt{\lambda} = 0,02 \lambda \frac{u_0d}{\lambda} \sqrt{\lambda} = 0,02 \lambda Re \sqrt{\lambda}.$$

Воспользовавшись формулой Блаузиуса для коэффициента сопротивления трения гидравлически гладких труб

$$\lambda = \frac{0,316}{(Re)^{0,25}},$$

получаем следующую зависимость

$$D_a = 0,0112 \lambda Re^{0,875}. \quad (3.92)$$

На рис. 2.7 сопоставлены результаты расчета безразмерного коэффициента турбулентной диффузии (D_e/ν) согласно выражению (3.92) (кривая 1) и по формуле (3.91) (кривая 2). Как можно заметить, результаты разных авторов согласуются между собой. Необходимо отметить, что рекомендация Хинце (3.86) позволяет учесть коэффициент сопротивления трения канала, что расширяет число факторов, определяющих турбулентную диффузию.

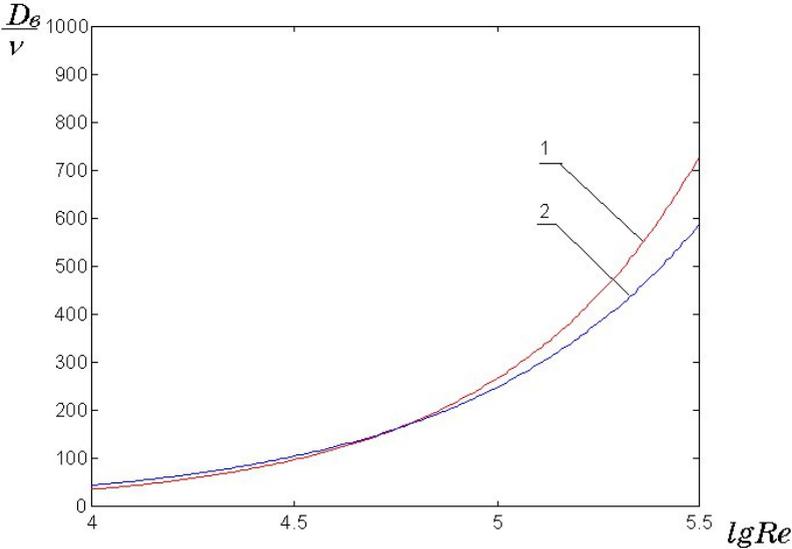


Рис. 3.7. Сопоставление зависимостей для безразмерных коэффициентов диффузии

Данные для турбулентного потока газа в трубах могут быть описаны приближенным уравнением:

$$D_t/\nu = 4,4 \times 10^{-5} Re + 0,13;$$

где D_t – коэффициент турбулентной диффузии, выражен в $m^2/ч$; ρ – плотность среды, $кг/м^3$.

Необходимо отметить, что в общем случае коэффициент диффузии не остается постоянным по сечению канала. При необходимости это изменение можно учесть рекомендациями.

6. Термодиффузия. Это явление заключается в том, что разность температур в однородной газовой смеси приводит к разности концентраций компонент в направлении падения температуры и возникновению диффузии. Задача типична для расчета температур в неизо термических струях, струях, распространяющихся в спутных потоках газа, если скорость струи и спутного потока различаются незначительно.

Явление термодиффузии заключается в том, что разность температур в однородной газовой смеси приводит к возникновению разности концентраций компонент смеси в направлении падения температуры. Представим себе сосуд с плоскими стенками (рис. 2.8а), заполненный однородной газовой смесью. Если поддерживать нижнюю и верхнюю стенки при температурах T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$, то явление термодиффузии большей частью приводит к тому, что у более нагретой верхней стенки оказывается избыток легких молекул, а у холодной стенки избыток тяжелых. Для некоторых смесей наблюдается обратное направление термодиффузии.

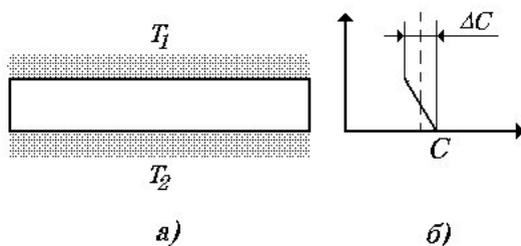


Рис. 3.8. К возникновению термодиффузии

На рис. 3.8б представлено распределение концентрации одной из компонент по высоте. Пунктиром показано распределение концентрации без разности температур. Термодиффузия вызвала частичное разделение смеси на компоненты.

Возникшая разность концентраций стремится выравняться вследствие обычной, концентрационной, диффузии, поток которой, очевидно, направлен против термодиффузионного потока.

В результате совместного действия этих двух процессов устанавливается равновесный градиент концентраций компонент смеси.

Явление термодиффузии нельзя объяснить простыми молекулярно - кинетическими представлениями, которые использовались для объяснения обычной диффузии. В этом явлении существенную роль играют силы отталкивания между молекулами компонент при их столкновении, которые приближенно можно считать убывающими по закону $1/r^n$, где r - расстояние между молекулами. Оказывается, что если показатель степени $n > 5$, термодиффузия происходит в направлении указанном, выше. Если $n < 5$, знак термодиффузионной разности концентраций меняется на обратный и, наконец, при $n = 5$ термодиффузия вовсе невозможна.

Можно рассчитать изменение концентраций компонент смеси, устанавливающейся вследствие термодиффузии с учетом обратной диффузии. Пусть концентрации компонент смеси двух газов равны C и $1-C$. Под концентрацией данной компоненты будем понимать отношение числа молекул этой компоненты к общему числу молекул в смеси. Пусть градиент температуры dT/dx направлен вдоль оси X . Тогда, как показывает теория, установившийся вдоль оси X градиент концентрации

$$\frac{dC}{dx} = \frac{D_T}{D_{12}} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = \frac{D_T}{D_{12}} \frac{d}{dx} \ln T. \quad (3.93)$$

Здесь D_{12} - коэффициент взаимной диффузии компонент, а D_T называется **коэффициентом термодиффузии**, размерность которого, очевидно, такая же, как у D_{12} (т.е. m^2/c). Но в отличие от коэффициента диффузии D_{12} , который практически не зависит от концентраций, D_T оказывается пропорциональным произведению концентраций обеих компонент

$$\frac{D_T}{D_{12}} = \square C(1 - C),$$

где \square - так называемая **постоянная термодиффузии**. Именно эта постоянная зависит от свойств разделяемой смеси и, в частности,

от упомянутого выше показателя степени n выражения $1/r^n$ - закона убывания силы отталкивания между молекулами. Кроме того, постоянная A зависит от относительной разности масс молекул смеси m_1 и m_2 . Приближенное выражение для A имеет вид

$$A \approx \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \frac{n - 5}{n - 1} \approx \frac{m}{2m} \frac{n - 5}{n - 1},$$

где m - среднее значение масс молекул. Откуда ясно, что коэффициент термодиффузии меняет знак при $n=5$. Для большинства газов $n > 5$. Уравнение (2.93) можно переписать следующим образом

$$\frac{dC}{dx} = -c(1-c) \frac{d}{dx} \ln T$$

или

$$\frac{dC}{C(1-C)} = -d \ln T.$$

После интегрирования получаем

$$\frac{C}{1-C} = AT^A.$$

Произвольная постоянная A исключается, если принять во внимание, что $C=C_1$ при $T=T_1$ и $C=C_2$ при $T=T_2$; тогда

$$\frac{C_1}{1-C_1} : \frac{C_2}{1-C_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^A. \quad (3.94)$$

Уравнение (3.94) позволяет вычислить изменение относительных концентраций компонент, вызванное термодиффузией, определить постоянную A и тем самым характер сил взаимодействия между молекулами.

Явление термодиффузии имеет и важное практическое значение, в частности, для разделения изотопов.

Массы изотопов обычно мало отличаются друг от друга (кроме водорода и гелия). Это значит, что $m/(2m) \ll 1$ и,

следовательно $\ll 1$. В этом случае уравнение (1.12) может быть упрощено

$$\frac{C_1}{1 - C_1} : \frac{C_2}{1 - C_2} = e^{\ln \frac{T_1}{T_2}} \approx 1 + \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Выражение, стоящее в левой части уравнения

$$\frac{C_1}{1 - C_1} : \frac{C_2}{1 - C_2} = q$$

является характеристикой степени разделения компонент и называется **коэффициентом разделения**, который при малых значениях, т.е. для изотопов, близок к единице (при $q=1$ разделения нет). Поэтому часто степень разделения характеризуют величиной $q-1$, которая называется коэффициентом обогащения. Очевидно, что

$$q - 1 = \ln \frac{T_1}{T_2} \approx \frac{m}{2m} \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Например, для изотопов неона с атомными весами $A_1=20$ и $A_2=22$ при $T_1=900^\circ\text{K}$ и $T_2=300^\circ\text{K}$ $q \approx 0,03$. Это значит, что исходная концентрация в результате термодиффузии изменяется всего на 3%. Для усиления степени обогащения разность температур, обеспечивающих термодиффузию, используют для создания конвекционного течения газовой смеси. В результате такой конвекции нагретая часть газа движется относительно холодной части, образуя "противоток". Для этого необходимо градиент температуры направить горизонтально, с тем, чтобы сила тяжести могла быть использована для создания вертикальной конвекции.

7. Использование метода аналогий для расчета коэффициента диффузии. При движении потока вихревое движение не только вызывает массопередачу, но, вследствие переноса тепла турбулентным потоком служит причиной теплопередачи, а благодаря переносу количества движения обуславливает возникновение трения. Тесное подобие переноса тепла, массы и количества движения в полном соответствии с положением,

изложенным в предисловии, позволяет записать следующие соотношения

$$\frac{k_{\bar{a}}(y - y_i)}{G(y - y_i)} = \frac{\alpha(T - T_i)}{c_p G \alpha(T - T_i)} = \frac{\alpha_0}{\alpha u^2}$$

или

$$\frac{k_{\bar{a}}}{G} = \frac{\alpha}{c_p G \alpha} = \frac{f}{\alpha}$$

где $k_{\bar{a}}$ - коэффициент массопередачи в газовой фазе; G - мольная скорость; y - мольная доля; α - коэффициент теплоотдачи; c_p - теплоемкость; G' - массовая скорость; T - температура; α_0 - касательные напряжения на стенке; α - плотность жидкости в потоке; u - скорость потока; f - коэффициент трения.

Экспериментальные данные по массопередаче в потоке газа хорошо согласуются с этими формулами. Если число Шмидта близко к единице, то коэффициент трения определяется только из условия поверхностного трения (если в канале имеют место местные потери, формула неприменима). При этих условиях поля концентраций и скоростей подобны и массопередача и перенос количества движения будут происходить одинаковым образом.

3.6. Диффузия и термодиффузия в механических устройствах

Приведенный ниже раздел введен в учебное пособие по двум причинам. Первая – показать общность диффузионных процессов в различных средах. Вторая заключается в том, что специальность «Аэродинамика», для студентов которой написано пособие, находится в институте рельсового транспорта.

Важную роль во взаимодействии деталей многих механизмов играют диффузионные явления. Ими сопровождаются все явления трения, практически все химические реакции в твердом и жидком состояниях и на границе фаз. В трибологических процессах (процессах трения) имеют место: самодиффузия, гетеродиффузия, диффузия в градиенте температур, или термодиффузия;

реактивная диффузия, поверхностная диффузия из газовых, жидких и твердых источников.

Из динамической теории кристаллических структур следует, что атомы (ионы) колеблются около положения равновесия с частотой примерно 10^{13} 1/с. Амплитуда колебаний иногда достаточно велика, чтобы атом перескочил из одного равновесного положения в другое. Если частота переходов при повышенной температуре около 10^{10} 1/с, а расстояние одного перехода 1 ангстрем, то переходящий атом в течение 1 с преодолевает расстояние 1 м. Среднее изменение положения атома за это время примерно 10^{-5} м. Перемещение атома несоизмеримо мало по сравнению с путем, пройденным атомом.

Диффузии и самодиффузия практически начинаются в металлах при $T > 0.3T_m$, где T_m — абсолютная температура плавления металла. При более низкой температуре можно определить значение коэффициента методом измерения внутреннего трения. В системе, состоящей из двух и более фаз с разным составом, протекают процессы взаимной диффузии. Сила, действующая на атомы в результате градиента химического потенциала, вызванного градиентом концентрации, вызывает ориентированное смещение случайных положений хаотичнодвигающихся атомов в направлении действия силы, т. е. в направлении гомогенизации системы. В более общем случае сила, вызывающая изменение положения атомов, может быть связана с градиентом химического потенциала, вызванного градиентом концентраций или неоднородным распределением напряжений, температуры, напряженности электрического поля или сочетанием всех или некоторых из упомянутых факторов.

В трибологических процессах мы имеем дело, как правило, со всем комплексом факторов, доля отдельных сил (полей сил) зависит от условий трения.

Механизм диффузии. Важнейший механизм диффузии — атомный. Можно выделить шесть основных видов объемной диффузии в металлах: меж-узловая, простым или кольцевым обменом атомов, посредством вакансий вдоль границ структуры или границ зерен, релаксационная, посредством зон с ослабленной структурой.

Межузловая диффузия возникает в водороде, азоте, углероде, в некоторых случаях в барии и имеет большие коэффициенты диффузии и низкую энергию активация.

Диффузия или самодиффузия с простым или кольцевым обменным механизмом заключается в одновременном обмене двух соседних атомов или одновременном повороте на соответствующий угол нескольких, например четырех, атомов (рис. 3.9). Некоторый атом, переходя в соседнее кольцо (обозначенное на рисунке пунктиром), может перемещаться дальше в структуре кристалла.

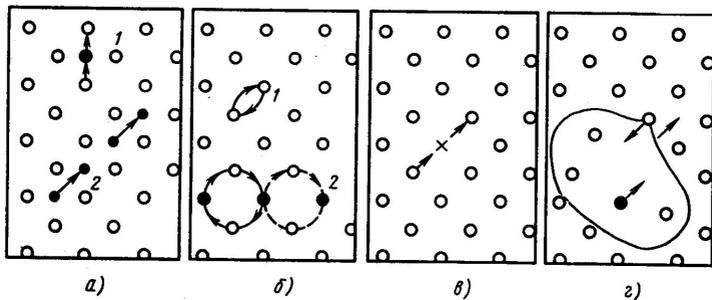


Рис. 3.9. Виды объемной диффузии
 а – узловая: 1 – посредством кровдионов; 2 – самодиффузия;
 б – обмен атомов: 1 – простой; 2 – кольцевой;
 в – посредством вакансий; г – релаксационная

В диффузии посредством вакансий атом, соседствующий с вакансией, занимает ее, образуя, естественно, вакансию на своем старом месте и т. д. Возникает кажущееся движение вакансий. В диффузии этого вида потоку атомов сопутствует поток вакансий.

Диффузии вдоль границ структуры, границ зерен или вдоль систем дислокаций особенно отчетливо обнаруживается при

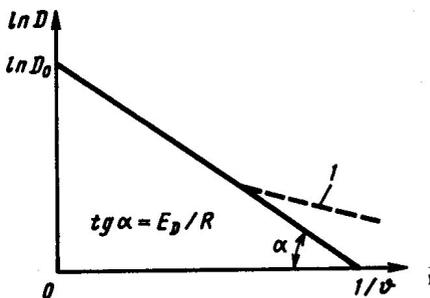


Рис.3.10. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

относительно низкой температуре. Дефекты представляют в этом случае легкие пути диффузии, вызывая снижение энергии активации (рис. 3.10). При более высоких температурах описанные дефекты не играют доминирующей роли, и поэтому можно считать это явление изотропным.

Диффузия в градиенте температуры. Коэффициент диффузии является функцией температуры. В изучении классической диффузии предполагается, что процесс протекает в изотермических условиях. Градиент температуры приводит к переносу массы. Это явление называется термодиффузией Сорета. Простейший пример явления Сорета в кристаллах — это перемещение межузловых примесей в постоянном одномерном градиенте температур.

Термодиффузия

Термодиффузия является примером сопряжения процессов. Градиент температуры приводит к переносу энергии и вещества. Аналогично градиент концентрации приводит к переносу вещества и энергии (эффект Дюфора). Перенос теплоты неразрывно связан с этими факторами.

Энергия, переносимая под воздействием градиента температур, представляет собой энергию отдельных молекул, их энергию трансляции, ротации и т. д. Перенос энергии приводит к переносу молекул как ее носителей. В результате конкурирующих сопряженных процессов необратимый процесс стремится к равновесию, но его тормозят взаимные сопряжения переносов. Система асимптотически стремится к нулю в процессе со сложным внутренним механизмом. Если существует постоянный, определенный и неизменный градиент температуры, то сопряженный с ним перенос энергии приводит к переносу вещества, термодиффузии и увеличению градиента концентрации.

Термодиффузия в твердых телах. Влияние градиента температуры на диффузию в твердых телах вытекает из второго обобщенного дифференциального уравнения Фика. Первое дифференциальное уравнение диффузии обобщено для случая термодиффузии введением множителя, пропорционального градиенту температуры. Второе дифференциальное уравнение

Фика в более общей форме учитывает влияние механических напряжений и градиентов температуры, а также переменную вероятность перехода атомов из одного равновесного положения в другое и переменное количество атомов N_i на единицу поверхности, описанные зависимостью

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right),$$

где c — молекулярная концентрация; D — коэффициент диффузии; t — время.

Для твердых тел

$$\sigma = A \exp \left(- \frac{Q}{KT} \right),$$

следовательно,

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = - \frac{1}{KT} \frac{\partial Q}{\partial x}.$$

Если нет градиентов напряжений, а температура изменяется, то

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = - \frac{1}{KT} \frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{Q}{KT^2} \frac{\partial T}{\partial x},$$

тогда уравнение можно записать в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{c}{KT} \frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{Qc}{KT^2} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Это обобщение второго дифференциального закона Фика, учитывающего диффузию, вызванную градиентом температуры. Дифференцируя первую часть уравнения и учитывая коэффициент диффузии D при градиенте T , можно сказать, что она не будет иметь независимой формы. Отбросив слагаемые с производными второго порядка $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ и $\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}$, получим уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] - \frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{Dc}{T} \frac{\partial Q}{\partial x} \right] + \frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{cDQ}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Первое слагаемое правой части представляет собой классический закон диффузии Фика, два других слагаемых определяются действием градиента температуры. В рассматриваемом случае механические напряжения не учитываются, а значение Q изменяется в результате изменения температуры. Q зависит от межатомных расстояний, окружающих мигрирующий атом, и сильно уменьшается с увеличением этих расстояний и температурного коэффициента расширения. Когда известно Q_0 в некоторой точке тела для температуры T_0 , то для произвольной точки можно написать

$$Q = Q_0 + V_0 \left(T - T_0 \right) \frac{dQ}{dV},$$

где α - температурный коэффициент объемного расширения; V - собственный объем. Поскольку $T = T_0 + \frac{\partial T}{\partial x} x$, можно написать

$$Q = Q_0 + V_0 \frac{dQ}{dV} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Принимая, что температура в твердом теле изменяется линейно, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial x} &= V_0 \frac{dQ}{dV} \frac{\partial T}{\partial x}; \\ \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} &= 0; \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \end{aligned}$$

Подставляя в (2.22) последние преобразования, получим:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] + \frac{Q}{V} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{Dc}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] - \frac{T}{K} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{cD}{T^2} \frac{\partial Q}{\partial x} \right].$$

Приведенное математическое описание термодиффузии, справедливое с точки зрения термодинамики, имеет линейную

зависимость переноса от действующих факторов. При большом градиенте температуры принимается, что межплоскостное расстояние остается постоянным. Считая, что

$$D(x) = D_0 \exp(-\alpha x),$$

где α — межплоскостное расстояние; $\exp(-\alpha x)$ — вероятность перехода; G_i — частота переходов, получаем поток примеси

$$J = -D_0 \exp(-\alpha x) \frac{dC}{dx}.$$

Это уравнение отличается от первого закона Фика и является общим уравнением потока, учитывающим не только влияние концентрации на $D(x)$, но и влияние большого градиента температуры. Сомножитель $D(x)$ в этом уравнении имеет размерность коэффициента диффузии, а при нулевом градиенте температуры он равен коэффициенту термодиффузии. Это уравнение аналогично уравнению Аррениуса

$$D(x) = D_0 \exp\left(-\frac{Q(T(x))}{RT(x)}\right),$$

где D_0 — коэффициент диффузии при бесконечно большой температуре; $Q(T(x))$ — зависящая от температуры энергия активации термодиффузии; $T(x)$ — температура; R — постоянная Больцмана.

Уравнение можно записать в виде

$$J = -D_0 \exp(-\alpha x) \frac{dC}{dx} = -D_0 \exp(-\alpha x) \left(\frac{dC}{dx} - \alpha C \right).$$

Дифференцируя уравнение Аррениуса получим

$$\frac{dD}{dx} = -D \left(\frac{1}{RT} \frac{dQ}{dT} - \frac{Q}{T} \frac{dT}{dx} \right).$$

И далее

$$J = D \frac{C}{KT} \frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{Q}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - D \frac{dT}{dx}.$$

Это уравнение объясняет многие экспериментальные явления, которые прежде были не ясны. Градиент температуры приводит к образованию потока массы, а его направление определяется сомножителем в квадратных скобках. Существование градиента температуры необходимое, но не достаточное условие для возникновения термодиффузионного потока. $D(x)$ в первом приближении является функцией положения при данной температуре. Выражение в квадратных скобках определяет существование градиента температуры, вызывающего поток энергии активации как функцию температуры. Если $\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{Q}{T}$, термодиффузионный поток отсутствует. Если $\frac{\partial Q}{\partial T} > \frac{Q}{T}$, то существует термодиффузионный поток, направленный от низкой температуры к высокой. Результирующий поток так долго будет отличаться от нуля, пока оба члена уравнения не станут равны между собой. Если $\frac{\partial Q}{\partial T} < \frac{Q}{T}$, то термодиффузионный поток будет направлен от высокой температуры к более низкой и, как и в предыдущем случае, результирующий поток будет отличаться от нуля, пока оба члена уравнения не станут равны.

Используя второй закон Фика

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial t}$$

и, подставляя его в уравнение диффузии, получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 [D(x)C(x,t)]}{\partial x^2}.$$

Это уравнение вместе с граничными условиями является основной зависимостью термодиффузии.

Реактивная диффузия. В трибологической практике большое значение имеют такие случаи, в которых диффузия приводит к аллотропным фазовым превращениям (изменения структуры без существенных изменений состава) либо сопутствует реакциям типа твердое тело + твердое тело + твердое тело и приводит к образованию новых твердых фаз со структурой, отличной от структуры и состава исходных фаз. Например, происходят реакция окисления металлов, а в некоторых случаях образование новых граничных слоев в процессе граничного трения (рис. 3.11).

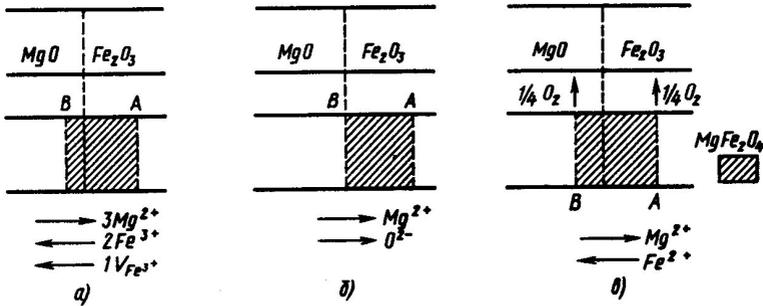


Рис. 3.11. Модели возможных реакций

По сравнению с другими случаями диффузии в твердом теле важным новым фактором в реактивной диффузии является образование новых границ раздела фаз вследствие диффузии и установления состояний равновесия на границе раздела фаз в результате реакции.

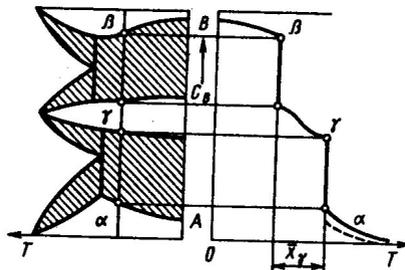


Рис. 3.12. Распределение
концентрации при реактивной
диффузии

Их достижению благоприятствует то, что для получения локального равновесия в этих зонах достаточно диффузии на расстояние всего в несколько ангстрем. В системе, возникающей в результате реакции в твердой фазе $A + B = AB$ и диффузии в системе, исходное вещество A и исходное вещество B , образующие продукт AB , уравниваются на границах разделения фаз A/AB и AB/B . При этом одновременно происходит и стабилизация градиентов концентрации отдельных компонентов системы (рис. 3.12).

Поэтому, рассматривая течение реакции в твердой фазе, происходящей путем диффузии, кроме подвижности ионов надо учитывать и состояние равновесия на границах фаз. Если процессы диффузии приводят к возникновению в области диффузии новой фазы, имеющей иную структуру и зачастую иные свойства, чем у исходной фазы, то в отличие от рассмотренных выше случаев, в которых следствием диффузии было образование твердых растворов без изменений структуры и основных свойств кристаллов, в данном случае процесс диффузии замедляется из-за:

- уменьшения потока диффундирующих атомов, поскольку атомы, проникающие в кристалл, прочно соединяются с его собственными атомами при образовании новой фазы;
- увеличения со временем толщины новой фазы, через которую должны пройти диффундирующие атомы, чтобы попасть внутрь кристалла.

3.7. Бародиффузия

Одной из причин диффузионного процесса может быть действие поля силы тяжести или давления. Такой процесс называется бародиффузией.

Рассмотрим смесь нескольких газов, в которой давление, температура и относительные концентрации изменяются только в направлении оси Ox . По методу Больцмана поток числа молекул i -компонента через площадку $x = x_0$ можно представить в виде

$$q_i = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (n_i)_0 - \frac{dn_i}{dx} \cos^2 \theta \cdot W_x + (u_i)_0 \cos \theta - \zeta \frac{du_i}{dx} \cos^2 \theta \cdot \sin \theta f(u_i) d\theta d\phi du_i \quad (3.95)$$

где n_i - числовая плотность молекул газа i ;
 θ, ϕ - углы сферической системы координат;
 ζ, λ - длина свободного пробега для переноса молекул и тепловой скорости соответственно;
 W_x - составляющая скорости макроскопического движения смеси газов как целого относительно площадки $x = x_0$ (гидродинамической скорости);
 u_i - тепловая скорость молекулы i -газа;
 $f(u_i)$ - функция распределения по скоростям i -газа, нормированная на 1.

Гидродинамическую скорость W для неоднородной смеси можно определить с учётом различия характера отклонения функции распределения молекул по компонентам скоростей от равновесной. В неподвижной относительно смеси газов системе пространственных координат функция распределения по любой выбранной составляющей скорости, например u_{ix} , имеет максимум в пространстве скоростей при $u_{ix} = 0$. Течение смеси как целого со скоростью W смещает этот максимум на величину W .

Функция распределения $f(u_i)$ даёт вероятность нахождения выбранной молекулы i -го газа в интервале скоростей от u_i до $u_i + du_i$, а в системе пространственных координат эта функция усреднена в интервале Δx . Применение такой крупноструктурной функции распределения позволяет записать общий поток для i -компонента смеси в виде (1) и произвести интегрирование.

Пренебрегая величинами второго порядка малости относительно градиентов и Δx , используя уравнение состояния $p_i = n_i kT$ и соотношение для средней величины тепловой скорости $u = (8kT/m)^{1/2}$, после интегрирования получим

$$q_i = n_i W_x - D_i \Delta x n \frac{dc_i}{dx} + \frac{n_i}{p} \times \frac{dp}{dx} \Delta x + \frac{\Delta x}{6} n_i \bar{u}_i \times (2\bar{v} - \bar{v}_i) \frac{d \ln T}{dx}, \quad (3.96)$$

где $D_i = \frac{\Delta x}{3} \bar{u}_i$ - истинный коэффициент диффузии i -компонента;

$$c_i = \frac{n_i}{\Delta x} \frac{n_j}{n_i} = \frac{n_i}{n} - \text{относительная концентрация;}$$

$$p = \Delta x p_i - \text{общее давление смеси.}$$

Перенос, вызванный градиентом давления - бародиффузией, характеризуется (как и обычная диффузия) истинным коэффициентом диффузии D_i . Бародиффузия сопровождает всякое напорное течение чистого газа или смеси, но величина её бывает пренебрежимо мала по сравнению с переносом течения $n_i W$. Например, при пуазейловом течении чистого газа с вязкостью η в капилляре радиусом r отношение объёмов газа, переносимых бародиффузией и течением $\Delta x = 8D_i \Delta x / pr^2$ (или через число Кнудсена $\Delta x = 9,04Kn^2$) для гелия при нормальных условиях и $Kn = 2 \times 10^{-2}$ равно 5×10^{-3} . Но при течении смеси газов бародиффузия приводит к разделению её, поэтому её влиянием на течение пренебрегать нельзя.

Перенос бародиффузией и течением вызван градиентом давления; они совпадают по направлению, но характер их

различный. Перенос течением происходит так, что все молекулы (из рассматриваемых n в единице объёма) в своей скорости имеют составляющую W , т. е. скорость каждой молекулы относительно площадки $x = x_0$ можно представить в виде $W + \dot{u}_i$ (таково отклонение $f(\dot{u})$ в пространстве скоростей). Бародиффузия вызвана неоднородностью числа частиц n_i , которая в свою очередь обусловлена $grad p$. Молекул, пересекающих 1см^2 площадки $x = x_0$ в секунду, например, в положительном направлении оси OX , благодаря тепловому хаотическому движению больше, чем молекул, пересекающих эту площадку в противоположном направлении на $n_i D_i grad p$. Поэтому и формально вводимая «диффузионная скорость» $j_i = q_i / n_i$ не имеет такого реального смысла, как W .

Такое различие гидродинамического и бародиффузионного потока приводит к возникновению в однородной по составу смеси $grad c_i$ при напорном течении - бародиффузионное разделение. Это разделение объясняется тем, что бародиффузия каждого компонента смеси направлена в сторону убывания общего давления, и область пониженного давления будет обогащаться компонентом, имеющим большую скорость бародиффузии (обычно лёгкий газ).

Величину разделения в бинарных смесях обычно характеризуют разностью диффузионных скоростей j_i , которая в изотермическом случае может быть представлена так:

$$j_{12} = j_1 - j_2 = - (D_1 - D_2) \frac{d \ln p}{dx} - \frac{1}{c_1 c_2} D_{12} \frac{dc_1}{dx}, \quad (3.97)$$

где D_{12} - коэффициент взаимной диффузии. В этом случае бародиффузионное разделение описывается разностью истинных коэффициентов диффузии, а в многокомпонентных смесях в каждом конкретном случае его можно рассчитывать, зная значение истинного коэффициента диффузии D_i каждого компонента смеси и вычисляя потоки по приведенной выше формуле.

Выражение для истинного коэффициента диффузии D_i в смеси S газов с учётом персистенции скоростей \bar{u}_{ij} через диаметр столкновения \bar{d}_{ij} ,

$$D_i = \frac{1,051 \bar{u}_i}{3 \sum_{j=1}^s (1 - \bar{u}_{ij}) n_j \bar{d}_{ij}^2 \sqrt{1 + \frac{m_i}{m_j}}}, \quad (3.98)$$

показывает, что не всегда область пониженного давления будет обогащаться более лёгким газом. Кроме того, как и в термодиффузии, для увеличения бародиффузионного разделения в разделяющуюся смесь можно добавить газ или пар, параметры которого выбираются с учётом формулы (2.98).

3.8. Бароэффект

Экспериментально доказано, что при наличии разности температур и в смесях, и в чистом газе имеет место термодиффузия (или термосамодиффузия в случае чистого газа). Термосамодиффузия - это явление возникновения потока частиц чистого газа из холодной области в горячую, имеющее необратимую природу. Такой поток может существовать вместе с потоком обратной природы - конвективным переносом. В установившемся процессе, в замкнутом устройстве алгебраическая сумма этих составляющих равна нулю и результирующий поток частиц через каждое сечение в стационарном процессе равен нулю. Это означает, что в замкнутом приборе на концах капилляра при наличии разности температуры возникает разность давления, необходимая для поддержания компенсирующего гидродинамического течения газа. Таким образом, термодиффузионный бароэффект заключается в существовании разности давления Δp на концах капилляра, соединяющего два сосуда с чистым газом или с газовой смесью, если газ в этих сосудах находится при разных температурах. В чистом газе поток частиц необратимой природы принято называть потоком термосамодиффузии. В современных работах вопрос о

существовании термосамодиффузии рассматривается как дискуссионный, а согласно некоторым авторам его вообще быть не может, а, следовательно, не может быть и термодиффузионного бароэффекта в нормальной гидродинамической области течения. Однако, эффект наблюдается, и он следует из кинетической теории.

Возникновение разности давления Δp на концах капилляра, соединяющего два сосуда с чистым газом при разных температурах, наблюдалось ранее Лосом и Фергюссоном. Они исследовали зависимость Δp аргона и азота для капилляров радиусом от 0.510 до 1.06 мм в области давлений от 0.0295 до ~ 2 мм рт. ст. (основные измерения; имеются отдельные измерения при 10.09 мм рт. ст. для аргона и при 7.99 мм рт. ст. для азота). Была разработана теория термомолекулярного давления в широких капиллярах, основанная главным образом на термодинамике необратимых процессов.

Однако молекулярно-кинетический подход к этому явлению более наглядно раскрывает его механизм и дает в первом приближении количественную характеристику этого эффекта. Механизм образования разности давления на концах капилляра в неизотермической замкнутой системе является сложным. В кнудсеновской области ($2r \ll \lambda$), как общеизвестно, основным является молекулярное течение. В некнудсеновской области ($2r \gg \lambda$), как следует из термодинамики необратимых процессов, отсутствует термомолекулярное давление. Пристеночные эффекты здесь играют подчиненную роль, так как число столкновений молекул со стенками значительно меньше числа столкновений между молекулами. В этой области существенным является диффузионный перенос в неизотермических условиях, который приведет к увеличению давления в горячей области газа и к уменьшению его в холодной. Между горячей и холодной областями газа возникает разность давления, величина которой определяется гидродинамическим сопротивлением между этими областями газа.

В промежуточной области могут иметь место все эффекты, вызывающие изменение давления (молекулярное течение,

тепловое скольжение, термотранспирация и пр.). Величина Δp будет определяться суммой эффектов, которые при данных условиях опыта имеют место.

Здесь необходимо подчеркнуть, что термодиффузионный бароэффект следует отличать от термомолекулярной разности давления, которая существует в кнудсеновской области, и которая не зависит от свойств газа, а определяется разностью температур

$$\Delta p = p_{ai \delta} \frac{\sqrt{T_{ai \delta}} - \sqrt{T_{oi \epsilon}}}{\sqrt{T_{ai \delta}}}. \quad (3.99)$$

Термодиффузионный же эффект существует в нормальной гидродинамической области и зависит от параметров газа, и как мы видим для разных газов различен.

Термодиффузия и термодиффузионный бароэффект объясняется тепловым скольжением и причиной возникновения разности давления считаются граничные условия, приводящие к скольжению пристенного слоя, а затем и всего газа. Уравнения движения в этом случае, как и в однородном по температуре и составу газе, пишутся для средней массовой скорости, а “пробковое” движение с плоским профилем появляется вследствие интегрирования по сечению трубки с граничными условиями - скорость на стенке принимается равной скорости скольжения. Причем скорость скольжения находится обычно как средняя массовая скорость на стенке по диффузионным скоростям, полученным в рамках метода Чепмена - Энскога. Однако, в этом подходе диффузионному переносу навязываются свойства гидродинамического течения. Для гидродинамической скорости граничные условия определяются по диффузионным скоростям. Скорость скольжения определяется выражением

$$v = \Delta \frac{\nabla T}{\nabla x}, \quad (3.100)$$

где Δ - некий коэффициент теплового скольжения. Видно, что эта скорость не меняет знак при обращении времени и характеризует чисто необратимое явление. Далее предполагается подставлять скорость теплового скольжения (3.100) в уравнения Навье -

Стокса, которые обратимы с точки зрения механики, так как в них входит скорость \dot{r} , которая меняет знак при обращении времени. Но, понятно, что уравнения для обратимого явления не могут применяться для описания необратимых процессов, каким является термодиффузия. Поэтому необходимо изначально использовать модель процесса, учитывающую различие обратимой и необратимой составляющих наблюдаемого потока. Кроме того, теория теплового скольжения не позволяет получить окончательной теоретической формулы для коэффициента скольжения λ , а предлагает находить его из эксперимента.

Зависимость величины термодиффузионного бароэффекта от давления можно количественно оценить в рамках элементарной кинетической теории. Пренебрегая бародиффузией, поток числа молекул чистого газа можно записать в следующем виде:

$$q = nW + \frac{1}{3} n \bar{u} \lambda \left(\frac{dn}{dx} - \frac{1}{2} \frac{d \ln T}{dx} \right), \quad (3.101)$$

где W - скорость гидродинамического потока, возникающего под действием термодиффузионного бароэффекта; \bar{u} - средняя скорость теплового движения; n - плотность числа молекул (числовая плотность); λ и λ_ϕ - средние длины свободного пробега соответственно для переноса числовой плотности и переноса тепловой скорости.

Учитывая персистенции скоростей для переноса числа молекул и импульса в чистом газе (по Джинсу $\frac{\lambda}{\lambda_\phi} = 1.337$), уравнение (3.101) можно переписать так:

$$q = nW + 0.837 \frac{n \lambda}{\lambda_\phi} \frac{d \ln T}{dx}, \quad (3.102)$$

где $\frac{1}{3} \lambda \bar{u} = \lambda_\phi$ - коэффициент вязкости.

В стационарном состоянии для замкнутой системы $q = 0$, следовательно,

$$W = -0.837 \frac{\eta}{L} \frac{d \ln T}{dx}. \quad (3.103)$$

Считая, что в капилляре имеет место пуайзелево течение со средней скоростью \dot{W} , а температура меняется линейно по длине капилляра, получим следующее уравнение:

$$\frac{r^2}{8 \eta} \frac{dp}{L} = 0.837 \frac{\eta}{T} \frac{dT}{L}, \quad (3.104)$$

где η - эффективное значение коэффициента вязкости, усредненное по длине и сечению капилляра;

Δp , ΔT - разность давления и температуры на участке капилляра длиной L ;

r - радиус капилляра.

Учитывая, что $\eta = \frac{p \lambda}{RT}$ получим следующее выражение для величины термодиффузионного эффекта Δp :

$$\Delta p = 6.72 \frac{R \eta^2}{r^2 p} \Delta T, \quad (3.105)$$

где R - универсальная газовая постоянная;

λ - молекулярный вес газа.

Исследование термодиффузионного бароэффекта особенно интересно тем, что в нем отчетливо видно различие между обратимым явлением и необратимым. Явление существования диффузионного потока в чистом газе при неизотермических условиях доказано экспериментально и по аналогии самодиффузией в изотермических условиях названо термосамодиффузией. Поток термосамодиффузии \dot{j}_T определяется следующим выражением

$$\dot{j}_T = AD_{11} \frac{d \ln T}{dx} = D_{11}^T \frac{dT}{dx}, \quad (3.106)$$

где D_{11} - коэффициент самодиффузии, а D_{11}^T - коэффициент

термосамодиффузии, T - температура.

Поток термосамодиффузии приведет к увеличению плотности числа молекул в горячей области (по сравнению с равновесной в данной точке при данной температуре) и к уменьшению в холодной, т. е. к увеличению давления в горячей области и к уменьшению в холодной. Эта разность давления является причиной возникновения гидродинамического потока газа из горячей области в холодную – потока обратимой природы. В стационарном состоянии количество газа, переносимого гидродинамическим потоком из горячей области в холодную, будет равно количеству газа, переносимого за то же время диффузионным потоком из холодной области в горячую – потоком необратимой природы. Величина термодиффузионного бароэффекта зависит от гидродинамического сопротивления между горячей и холодной областями газа и в каждом конкретном случае может быть найдена из условия

$$\dot{W} + \dot{j}_T = 0. \quad (3.107)$$

Существование потока термосамодиффузии доказывается опытами, проведенными на нашей кафедре с чистыми газами, когда в одном из методов измерения ρ капля силиконового масла непрерывно двигалась в горизонтальной манометрической трубке от горячей области газа к холодной. Равномерное движение капли в течение длительного времени возможно лишь в том случае, если существует постоянный приток молекул из холодной области газа в горячую.

Существенной проблемой нам также видится неясность в выборе для расчетов тех или иных значений параметров потенциала взаимодействия. Как уже было сказано, при использовании различных подходов применяются разные формулы, и, авторы этих подходов предлагают использовать соответствующие значения эффективных диаметров.

ОСНОВЫ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Физика неравновесных процессов, в частности, процессов тепло- и массопереноса, включает в себя теорию макроскопических процессов и их экспериментальное изучение. Речь идет о процессах, протекающих в сплошных средах. Если длина свободного пробега λ много меньше области, которую занимает среда L , то средю можно в этой области назвать сплошной ($\lambda \ll L$). Она характеризуется непрерывным распределением массы и других параметров. Примерами сплошной среды являются жидкости, твердые тела, плотные газы, многофазные системы. Существует два подхода к исследованию сплошных сред – феноменологический (термодинамический) и статистический (кинетический). Остановимся на первом из них.

Феноменологический подход дает возможность установить наиболее общие соотношения между макроскопическими величинами вне зависимости от микроструктуры вещества. При этом подходе в соотношениях появляются некоторые константы (коэффициенты), которые могут быть определены с помощью кинетической теории или эксперимента.

Наиболее известными и важными феноменологическими соотношениями являются эмпирические законы Фурье, Фика и Ньютона соответственно для молекулярных потоков тепла, вещества, импульса, а также аналогичные выражения для турбулентного переноса. Суть феноменологических теорий процессов переноса заключается в составлении уравнений баланса и замыкании этих уравнений с помощью феноменологических выражений типа законов Фурье, Фика и

Ньютона. Однако большинство таких теорий носит частный характер, поскольку для каждого конкретного физического процесса строится своя теория, к тому же привлекается большой объем эмпирической информации.

Феноменологический подход к изучению необратимых процессов тепло- и массопереноса дает возможность построить феноменологическую теорию, в которой все процессы переноса рассматриваются с единой позиции. А это важно с методологической точки зрения для явлений переноса, особенно в случае сложных систем, к которым относятся диффузионные процессы

Для описания многих реальных процессов переноса вполне достаточно линейной теории. Главная наша задача – вывести замкнутую систему уравнений переноса вещества, импульса, энергии в многокомпонентной среде.

Излагаемый в этой главе материал является еще одним подтверждением гипотезы, высказанной авторами в предисловии о возможности и целесообразности единого подхода к изучению нестационарных форм движения материи.

4.1. Линейные феноменологические законы

Для состояний, близких к равновесию, может быть сформулирована общая теория, основанная на линейных соотношениях между силами и потоками. Производство энтропии на единицу объема σ может быть записано в виде

$$\sigma = \sum_k F_k J_k, \quad (4.1)$$

где F_k - силы, например, $\text{grad}(1/T)$;

J_k - потоки, например, поток теплоты.

Силы вызывают потоки, исчезающий градиент $(1/T)$ вызывает поток теплоты. В равновесии все силы и соответствующие потоки обращаются в нуль, т.е. потоки J_k

являются функциями сил F_k , так что они обращаются в нуль, когда $F_k = 0$. Для малого отклонения сил от их нулевого равновесного значения можно предположить, что потоки являются линейными функциями сил. Другими словами, предполагается, что потоки описываются аналитическими функциями сил, как и в случае с большинством физических переменных.

Отсюда предполагается следующее феноменологическое соотношение между потоками и силами:

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j. \quad (4.2)$$

Здесь L_{kj} являются константами и называются феноменологическими коэффициентами (эти коэффициенты называют также кинетическими, коэффициентами Онсагера или обобщенной проводимостью, поскольку они равны потоку при единичной силе).

Отметим, что (4.2) подразумевает, что, например, такая сила, как градиент ($1/T$), может вызывать не только поток теплоты, но и другие потоки, как, например, поток вещества или электрический ток. Поток, или, что то же, перенос обобщенной координаты называется самопроизвольным, если он вызван сопряженной с ним термодинамической силой. Поток, вызванный не сопряженной с ним силой, называется вынужденным. Само явление переноса какой-либо координаты, которое сопровождается переносом других координат в отсутствие сопряженных с ними термодинамических сил, получило название эффекта увлечения одних обобщенных координат другими.

Термоэлектрический эффект выявляет один из таких перекрестных эффектов, при котором температурный градиент вызывает не только тепловой поток, но и электрический ток, и наоборот (рис.4.1). Другой пример - перекрестная диффузия, при которой градиент концентрации одного компонента вызывает диффузионный поток другого. Такие перекрестные эффекты были известны задолго до термодинамической формулировки теории необратимых процессов, и каждый перекрестный эффект изучался самостоятельно без какого-либо общего формализма. Так,

например, термоэлектрические явления были исследованы в 1850-х годах, и Уильям Томсон (лорд Кельвин) дал теоретические объяснения эффектам, обнаруженным Зеебеком и Пельтье (рис. 4.1). (Впоследствии объяснение Кельвина было признано неверным.

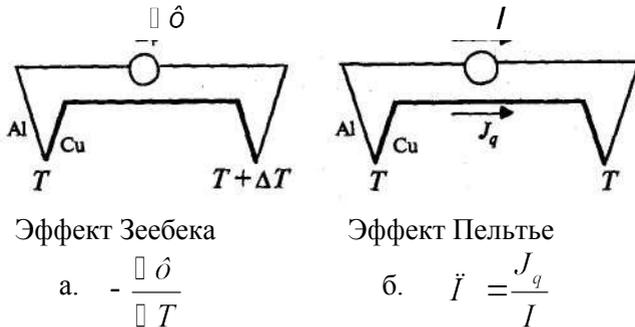


Рис. 4.1. Термоэлектрический эффект - перекрестный эффект между термодинамическими силами и потоками, а - эффект Зеебека: два разнородных металлических проводника соединены в цепь, и каждое соединение находится при разных температурах. В результате генерируется ЭДС. Эта ЭДС, составляющая $\sim 10^{-5}$ В/К, может различаться от образца к образцу. б—эффект Пельтье: два соединения находятся при одинаковой температуре и через них проходит ток. Электрический ток приводит к появлению теплового потока от одного соединения к другому. Тепловой поток Пельтье обычно составляет $\sim 10^{-5}$ Дж/(с • А).

Подобным же образом в XIX в. были обнаружены и изучены другие перекрестные эффекты. В пренебрежении перекрестными эффектами прочно установились следующие феноменологические соотношения:

Закон теплопроводности Фурье $J_q = -k \nabla T(x)$. (4.3)

Закон диффузии Фика $J_k = -D_k \nabla n_k(x)$. (4.4)

Закон электропроводности Ома $I = \frac{V}{R}$. (4.5a)

Другая форма закона Ома
$$I = \frac{E}{\rho}. \quad (4.56)$$

В этих выражениях k - коэффициент теплопроводности, D_k - коэффициент диффузии компонента k и n_k - концентрация компонента k . Закон Ома обычно формулируют в форме (4.5а), где I - сила тока, R - сопротивление и V — напряжение, но можно также использовать формулировку через плотность электрической тока I , электрическое поле E и удельное сопротивление ρ (сопротивление на единицу длины и единицу площади поперечного сечения).

Другие величины в вышеприведенных уравнениях определены в табл. 4.1.

Т а б л и ц а 4.1

Процесс	Сила $F_{\bar{v}}$	Поток (или ток) $J_{\bar{v}}$
Теплопроводность	$\frac{1}{T}$	Поток энергии J_u
Диффузия	$-\frac{D_k}{T}$	Диффузионный ток J_k
Электропроводность	$-\frac{\sigma}{T} = \frac{E}{T}$	Ионный ток I_k

В качестве конкретного примера общего соотношения (4.2) рассмотрим упомянутые выше (рис. 4.1) термоэлектрические явления. Уравнения, описывающие термоэлектрические перекрестные эффекты, имеют вид

$$J_q = L_{qq} \frac{1}{T} + L_{qe} \frac{E}{T}, \quad (4.6)$$

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T} + L_{eq} \frac{1}{T}, \quad (4.7)$$

где коэффициенты L_{qq} , и т.д. соответствуют в (4.2); они могут быть экспериментально измерены для различных проводников.

Феноменологические законы и перекрестные эффекты изучались независимо, и единая теория перекрестных эффектов отсутствовала до тех пор, пока в 1930-х годах не был развит излагаемый здесь формализм. Установление связи производства энтропии с феноменологическими соотношениями является первым шагом в развитии единой теории. В условиях, когда справедливы линейные феноменологические соотношения (4.2), производство энтропии (4.1) принимает квадратичную форму:

$$\dot{S} = \sum_{jk} L_{jk} F_k F_j > 0, \quad (4.8)$$

где сила F_k может быть как положительной, так и отрицательной.

Матрица L_{jk} , удовлетворяющая условию (4.8), должна быть положительно определенной. Свойства положительной определенности матриц хорошо известны. Например, двумерная матрица L_{jk} положительно определена только тогда, когда удовлетворяются следующие условия:

$$L_{11} > 0; L_{22} > 0; (L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{11}L_{22}. \quad (4.9)$$

В общем случае диагональные элементы положительно определенной матрицы должны быть положительны. Дополнительно необходимым и достаточным условием положительно определенной матрицы L_{ij} является положительность определителя и всех главных миноров. Таким образом, согласно второму началу термодинамики, «собственные коэффициенты» L_{kk} должны быть положительными; «перекрестные коэффициенты» L_{ik} ($i \neq k$) могут иметь любой знак. Более того, как мы увидим в следующем разделе, элементы L_{jk} также удовлетворяют соотношению взаимности Онсагера $L_{jk} = L_{kj}$. Положительность производства энтропии и соотношения Онсагера составляют основу неравновесной термодинамики.

4.2. Соотношения взаимности Онсагера и принцип симметрии

Соотношения взаимности $L_{ij} = L_{ji}$, обусловленные перекрестными эффектами, были отмечены Уильямом Томсоном (лордом Кельвином) еще в XIX в.

В первых объяснениях соотношений взаимности были использованы не совсем обоснованные термодинамические рассуждения. По этой причине Томсон рассматривал соотношения взаимности только как предположения. Хорошо обоснованное теоретическое объяснение этих соотношений было развито Ларсом Онсагером (1903-1976) в 1931 г.. Теория Онсагера основана на принципе детального равновесия, или микроскопической обратимости, который справедлив для равновесных систем.

Принцип детального равновесия, или микроскопической обратимости, формулируется на основе общей термодинамической теории равновесных флуктуаций. Основные выводы этой теории сводятся к следующему:

- Энтропия $\Delta_i S$, обусловленная флуктуациями Δ_i , может быть записана в виде

$$\Delta_i S = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{i,j} \Delta_i \Delta_j = \frac{1}{2} \sum_i F_i \Delta_i, \quad (4.10)$$

где F_k - сила, сопряженная термодинамическому потоку $d\Delta_k / dt$, определяется следующим образом:

$$F_k = \frac{\partial \Delta_i S}{\partial \Delta_k} = - \sum_j g_{k,j} \Delta_j. \quad (4.11)$$

- Согласно формуле Эйнштейна, энтропия, обусловленная флуктуациями, определяет следующее распределение вероятности флуктуации:

$$\begin{aligned}
 P(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m) &= Z \exp(\varphi_i S / k) = \\
 &= Z \exp \left[-\frac{1}{2} \varphi_{i,j} g_{i,j} \varphi_i \varphi_j \right],
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

где k - постоянная Больцмана;

Z - нормировочный коэффициент.

•Используя распределение вероятности можно получить следующие выражения для корреляций между F_i и φ_j :

$$\langle F_i \varphi_j \rangle = -k \varphi_{i,j};
 \tag{4.13}$$

$$\langle \varphi_i \varphi_j \rangle = k (g^{-1})_{i,j},
 \tag{4.14}$$

где $k (g^{-1})_{i,j}$ - матрица, обратная матрице $g_{i,j}$.

Это основные результаты теории флуктуации, необходимые при выводе соотношений взаимности $L_{ij} = L_{ji}$.

4.3. Соотношения взаимности Онсагера

Теория Онсагера исходит из предположения, что в случае выполнения линейных феноменологических законов отклонение φ_k затухает по линейному закону

$$J_k = \frac{d\varphi_k}{dt} = -\sum_j L_{k,j} F_j.
 \tag{4.15 а}$$

Эта формула благодаря (4.11) может быть также записана в виде

$$J_k = \frac{d\varphi_k}{dt} = -\sum_{j,i} L_{k,j} g_{i,j} \varphi_i = -\sum_i M_{k,i} \varphi_i,
 \tag{4.15 б}$$

где матрица $M_{k,i}$ - произведение матриц $L_{k,j}$ и $g_{i,j}$. Эквивалентность (4.15 а) и (4.15 б) показывает, что

феноменологические уравнения для потоков, которые обычно записываются в виде (4.15 б), могут быть преобразованы в (4.15 а), где потоки являются линейными функциями сил F_k .

Как показано далее, в соответствии с принципом детального равновесия действие φ_i на $\frac{d\varphi_k}{dt}$ такое же, как и действие φ_k на $\frac{d\varphi_i}{dt}$. Такое условие может быть выражено через корреляцию $\langle \varphi_i d\varphi_k / dt \rangle$ между φ_i и $\frac{d\varphi_k}{dt}$ следующим образом:

$$\left\langle \varphi_i \frac{d\varphi_k}{dt} \right\rangle = \left\langle \varphi_k \frac{d\varphi_i}{dt} \right\rangle. \quad (4.16)$$

Эта корреляция выделяет ту часть потока $\frac{d\varphi_k}{dt}$, которая зависит от переменной φ_i . Как только справедливость (4.16) установлена, соотношения взаимности следуют прямо из (4.15 а). Умножая (4.15 а) на φ_i и производя усреднение, получаем

$$\left\langle \varphi_i \frac{d\varphi_k}{dt} \right\rangle = \varphi_j L_{k,j} \langle \varphi_i F_j \rangle = -k \varphi_j L_{k,j} \varphi_{i,j} = -k L_{k,j}, \quad (4.17)$$

где мы использовали $\langle F_i \varphi_j \rangle = -k \varphi_{i,j}$. Подобным же образом

$$\left\langle \varphi_k \frac{d\varphi_i}{dt} \right\rangle = \varphi_j L_{i,j} \langle \varphi_k F_j \rangle = -k \varphi_j L_{i,j} \varphi_{k,j} = -k L_{i,k}, \quad (4.18)$$

Если равенство (4.16) справедливо, немедленно получаем соотношения взаимности Онсагера

$$L_{k,j} = L_{i,k}. \quad (4.19)$$

Естественно возникает вопрос: почему справедливо (4.16)? Онсагер исходил из того, что это равенство справедливо в силу микроскопической обратимости, которое, согласно Онсагеру, звучит следующим образом:

Переходы между двумя конфигурациями (классами конфигураций) A и B должны происходить в заданный отрезок времени τ одинаково часто как в направлении $A \rightarrow B$, так и в направлении $B \leftarrow A$.

Это утверждение совпадает с принципом детального равновесия. В соответствии с этим принципом, если \square_i принимает значение $\square_i(t)$ в момент времени t и если в момент времени $t + \tau$ некоторая связанная с \square_i переменная \square_k принимает значение $\square_k(t + \tau)$, то обращенный по времени переход должен происходить столь же часто. Это означает, что

$$\langle \square_i(t) \square_k(t + \tau) \rangle = \langle \square_k(t) \square_i(t + \tau) \rangle. \quad (4.20)$$

Отметим, что (4.20) не изменяется при замене \square на $-\square$.

Из этого равенства может быть получено соотношение (4.16), если учесть, что

$$\frac{d\square_k}{dt} \gg \frac{\square_k(t + \tau) - \square_k(t)}{\tau},$$

так что

$$\begin{aligned} \left\langle \square_i \frac{d\square_k}{dt} \right\rangle &= \left\langle \square_i(t) \frac{\square_k(t + \tau) - \square_k(t)}{\tau} \right\rangle = \\ &= \frac{1}{\tau} \langle \square_i(t) \square_k(t + \tau) - \square_i(t) \square_k(t) \rangle; \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \left[\frac{d\left[\right]_i}{dt} \right]_k \right\rangle &= \left\langle \left[\left(\left[\right]_i(t+\Delta t) - \left[\right]_i(t) \right) \right]_k \right\rangle = \\ &= \frac{1}{\Delta t} \left\langle \left[\left[\right]_i(t+\Delta t) - \left[\right]_i(t) \right]_k \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Если теперь использовать соотношение

$$\left\langle \left[\left[\right]_i(t) \right]_k \left[\right]_i(t+\Delta t) \right\rangle = \left\langle \left[\left[\right]_k(t) \right]_i \left[\right]_i(t+\Delta t) \right\rangle$$

и тот факт, что

$$\left\langle \left[\left[\right]_i(t) \right]_k \left[\right]_i(t) \right\rangle = \left\langle \left[\left[\right]_k(t) \right]_i \left[\right]_i(t) \right\rangle$$

(в (4.21) и (4.22)), то придем к равенству (4.16).

Таким образом, принцип детального равновесия, или микроскопической необратимости, выраженный как

$$\left\langle \left[\left[\right]_i(t) \right]_k \left[\right]_i(t+\Delta t) \right\rangle = \left\langle \left[\left[\right]_k(t) \right]_i \left[\right]_i(t+\Delta t) \right\rangle,$$

приводит к соотношениям взаимности $L_{i,j} = L_{j,i}$.

4.4. Принцип симметрии

В общем случае силы и потоки взаимосвязаны, однако эта возможность ограничена общим принципом симметрии, который утверждает, что *макроскопические причины всегда обладают меньшим или равным числом элементов симметрии, чем действия, которые они вызывают*. Принцип симметрии был впервые сформулирован Пьером Кюри, но не в контексте термодинамики. В неравновесную термодинамику этот принцип был введен Пригожиным, что дало возможность, основываясь на симметрии, исключить сопряжение между определенными силами и потоками. Здесь будем ссылаться на этот принцип, называя его «принципом симметрии»; в ряде учебников этот принцип называется

принципом Кюри. Например, скалярная термодинамическая сила - химическое сродство, имеющее очень высокую симметрию изотропии, не может вызывать тепловой поток, который обладает меньшей симметрией из-за своей направленности. В качестве явного примера рассмотрим систему, в которой происходит перенос теплоты и химическая реакция. Производство энтропии определяется следующим выражением:

$$\dot{\sigma} = \int_q \left[\frac{1}{T} + \frac{A}{T} v \right]. \quad (4.23)$$

Из этого выражения вытекают следующие общие линейные феноменологические законы

$$J_q = L_{qq} \left[\frac{1}{T} + L_{qc} \frac{A}{T} \right]; \quad (4.24)$$

$$v = L_{cc} \frac{A}{T} + L_{cq} \left[\frac{1}{T} \right]. \quad (4.25)$$

В соответствии с принципом симметрии, скалярный процесс химической реакции из-за своей высокой степени изотропии и однородности не может вызывать поток теплоты, который имел бы направленность и, следовательно, был бы анизотропен. Другая формулировка этого принципа: скалярная причина не может вызвать векторный эффект. Поэтому $L_{qc} = 0$. Как следствие соотношений взаимности, запишем $L_{qc} = L_{cq} = 0$. В общем случае необратимые процессы различного тензорного ранга (скаляры, векторы и тензоры высшего порядка) не связаны друг с другом.

Из принципа симметрии следует, что каждый вклад в производство энтропии от процессов скалярного, векторного и тензорного характера должен быть положительным. Тогда в вышеупомянутом случае

$$\int_q \left[\frac{1}{T} \right] \dot{\sigma} = 0; \quad \frac{A}{T} v = 0. \quad (4.26)$$

(Производство энтропии из-за химической реакции в каждой фазе также порознь положительно.) Таким образом, принцип симметрии обеспечивает ограничения на взаимосвязь необратимых процессов и производство энтропии в них.

Для иллюстрации экспериментальных приложений соотношений взаимности Онсагера рассмотрим подробно в следующих разделах некоторые перекрестные эффекты.

4.5. Термоэлектрические явления

В качестве первой иллюстрации теории рассмотрим термоэлектрические эффекты, при которых имеет место поток теплоты J_q и электрический ток I_e в проводниках (нижний индекс e означает, что речь идет о потоке электронов). Производство энтропии в единице объема, обусловленное этими двумя необратимыми процессами, и связанные с ними линейные феноменологические законы записываются следующим образом:

$$J_q = L_{qj} \left[\frac{1}{T} \right] + L_{qe} \frac{E}{T}; \quad (4.27)$$

$$J_q = L_{qq} \left[\frac{1}{T} \right] + L_{qe} \frac{E}{T}; \quad (4.28)$$

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T} + L_{eq} \left[\frac{1}{T} \right], \quad (4.29)$$

где E — электрическое поле.

Для одномерной системы, такой, как проводники, векторный характер J_q , и I_e не играет роли, и оба потока могут рассматриваться как скаляры. Чтобы связать коэффициенты L_{qq} и L_{ee} с теплопроводностью k и сопротивлением R , можно записать уравнения (4.28) и (4.29) в одномерной системе как

$$J_q = -\frac{1}{T^2} L_{qq} \frac{\nabla T}{\nabla x} + L_{qe} \frac{E}{T}; \quad (4.30)$$

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eq} \frac{\nabla T}{\nabla x}. \quad (4.31)$$

Закон теплопроводности Фурье (4.3) справедлив, когда нет электрического поля, т.е. $E = 0$. Сравнение выражения для теплопроводности $J_q = -(1/T^2) L_{qq} \nabla T / \nabla x$ с законом Фурье (4.3) приводит к соотношению

$$k = \frac{L_{qq}}{T^2}. \quad (4.32)$$

Теперь можно более точно определить, что значит **близкий к равновесию линейный режим**. Это означает, что коэффициенты L_{qq} , L_{ee} и т.д. могут рассматриваться как константы. Так как $T(x)$ - функция координат, то такое предположение, строго говоря, неверно. Оно соблюдается только в приближении, когда температурные (T) изменения от одного конца системы до другого малы по сравнению со средней температурой, т. е. если для всех x выполняется неравенство

$$\left| \frac{T(x) - T_{\bar{nd}}}{T_{\bar{nd}}} \right| = 1 \left| \frac{T(x) - T_{\bar{nd}}}{T_{\bar{nd}}} \right| = 1 \left| \frac{T(x) - T_{\bar{nd}}}{T_{\bar{nd}}} \right| = 1,$$

где $T_{\bar{nd}}$ - средняя температура, в нашем случае средняя температура проводника. Следовательно, можно аппроксимировать: $T^2 \gg T_{\bar{nd}}^2$ и использовать $kT_{\bar{nd}}^2$ вместо kT^2 .

Чтобы найти соотношение между L_{ee} и сопротивлением R , отметим, что ЭДС $V = -\int_0^l \delta = \int_0^l E dx$, где l - длина системы. Ток I_e не зависит от x . При постоянной температуре ($\nabla T / \nabla x = 0$) ток всецело определяется разностью электрических потенциалов. Интегрируя (4.31) по длине системы, получаем

$$\int_0^l I_e dx = \frac{L_{ee}}{T} \int_0^l E dx \quad \text{или} \quad I_{ee} l = \frac{L_{ee}}{T} V. \quad (4.33)$$

Сравнение этого уравнения (4.5а) с законом Ома дает

$$L_{ee} = \frac{T}{(R/l)} = \frac{T}{r}, \quad (4.34)$$

где r - сопротивление на единицу длины.

Как отмечено в (4.5 б), закон Ома может быть сформулирован в общем виде как

$$I = \frac{E}{\square}. \quad (4.35)$$

где \square — удельное сопротивление;

I - плотность тока;

E — электрическое поле.

Сравнивая (4.32) с (4.39), получаем общее соотношение:

$$L_{ee} = \frac{T}{\square}. \quad (4.36)$$

В одномерной системе \square заменяется на r , т.е. на сопротивление на единицу длины.

4.6. Эффект Зеебека

Перекрестные коэффициенты L_{qe} и L_{eq} могут быть связаны также с экспериментально измеряемыми величинами. В эффекте Зеебека разность температур между двумя контактами различных металлов производит ЭДС. Эта ЭДС измеряется при нулевом токе. Для такой системы могут быть использованы уравнения (4.30) и (4.31). Полагая, что в (4.31) $I_e = 0$ получаем,

$$0 = L_{ee}ET - L_{eq} \frac{\int E dx}{T}. \quad (4.37)$$

Чтобы вывести соотношение между разностью температур ΔT и ЭДС, порожденной этой разностью температур, $\mathcal{E} = - \int E dx$ проинтегрируем это уравнение. При этом предполагаем, что полное изменение ΔT мало и можно использовать приближение $\int T E dx \approx T \int E dx = - T \mathcal{E}$. Тогда

$$L_{eq} = - L_{ee} T \frac{\int E dx}{T}. \quad (4.38)$$

Экспериментально измеряемый параметр $-\left(\int E dx / T\right)_{I=0}$ называется термоэлектрической мощностью. Некоторые типичные значения термоэлектрической мощности представлены в табл. 4.3; их знак может быть как положительным, так и отрицательным. Используя (4.38), коэффициент L_{eq} может быть связан с измеряемыми величинами.

4.7. Эффект Пельтье

В эффекте Пельтье два контакта находятся при постоянной температуре, в то время как через систему протекает ток. Это вызывает поток теплоты от одного контакта к другому. Два контакта поддерживаются при одинаковой температуре только при удалении теплоты от одного из контактов, таким образом поддерживается постоянный тепловой поток J_q . При этих условиях

$$\Pi = \frac{J_q}{I_e}. \quad (4.39)$$

Этот параметр можно измерить; он называется теплотой Пельтье. Некоторые типичные значения Π/T представлены в табл. 4.4. Феноменологический коэффициент L_{qe} может быть связан с

теплотой Пельтье. Так как между двумя контактами отсутствует разность температур, $\nabla T / \nabla x = 0$, и уравнения (4.30) и (4.31) принимают вид

$$J_q = L_{qe} \frac{E}{T}; \quad (4.40)$$

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T}. \quad (4.41)$$

Поделив одно уравнение на другое, используя (4.34) и (4.37), получаем

$$L_{qe} = \frac{L_{ee}}{R/l} = \frac{T}{r}. \quad (4.42)$$

Таким образом, все феноменологические коэффициенты L_{qe} и L_{eq} могут быть связаны с экспериментально определяемыми параметрами перекрестных эффектов.

Теперь, определив все линейные феноменологические коэффициенты через экспериментально измеряемые величины, можно вернуться к соотношениям взаимности. Пусть надо найти один из перекрестных коэффициентов:

$$L_{qe} = L_{eq}. \quad (4.43)$$

Используя (4.40) для L_{eq} и (4.42) для L_{qe} , находим

$$-L_{ee} T \frac{\partial \delta}{\partial T} = L_{ee} \quad \text{или} \quad - \frac{\partial \delta}{\partial T} = \frac{1}{T}. \quad (4.44)$$

Экспериментальные значения, подтверждающие эти расчеты, для некоторых пар проводников представлены в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4.2

Некоторые экспериментальные данные, подтверждающие соотношения Онсагена

Термопара	$T, ^\circ C$	$\Pi/T,$ мк В/К	$-\frac{\partial \Pi}{\partial T},$ мк В/К	L_{qe} / L_{eq}
Cu-Al	15.8	2.4	3.1	0.77
Cu-Ni	0	18.6	20	0.93
Cu-Ni	14	20.2	20.7	0.976
Cu-Fe	0	-10.16	-10.15	1.00
Cu-Bi	20	-71	-66	1,08
Fe-Ni	16	33.1	31.2	1.06
Fe-Hg	18.4	16.72	16.66	1.004

4.8. Диффузия

В этом разделе применим теорию линейной неравновесной термодинамики к процессу диффузии. Когда одновременно диффундируют несколько компонентов, то поток одного компонента влияет на поток другого. Производство энтропии в единице объема, вызванное многокомпонентной диффузией, равно

$$\dot{\sigma} = - \sum_k J_k \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \quad (4.45)$$

где J_k - поток вещества, а μ_k - химический потенциал компонента k . При изотермических условиях соответствующие линейные соотношения имеют вид:

$$J_i = - \sum_k \frac{L_{ik}}{T} \mu_k \quad (4.46)$$

Нашей первой задачей является найти связь линейных коэффициентов L_{ik} с экспериментально измеряемыми

коэффициентами диффузии D_{ik} . Для многокомпонентной диффузии (в изотермических условиях) «обобщенный закон Фика» может быть записан в виде

$$J_i = - \sum_k D_{ik} \nabla n_k(x), \quad (4.47)$$

где $n_k(x)$ - концентрация компонента k в точке x .

В качестве примера в табл. 4.3 представлены коэффициенты диффузии расплава силиката CaO - Al₂O₃ - SiO₂ при различных температурах.

Рассмотрим систему, состоящую из двух компонентов. Согласно соотношению Гиббса - Дюгема, химические потенциалы, а следовательно, и силы не все независимы. Для двухкомпонентной системы, когда T и p постоянны, имеем

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (4.48)$$

Т а б л и ц а 4.3

Феноменологические коэффициенты для диффузии в расплаве силиката

T, K	$D_{11}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{12}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{21}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{22}, \text{м}^2/\text{с}$
1723	$(6.8 \pm 0.3)10^{-11}$	$(-2.0 \pm 0.5)10^{-11}$	$(-3.3 \pm 0.5)10^{-11}$	$(4.1 \pm 0.3)10^{-11}$
1773	$(1.0 \pm 0.1)10^{-10}$	$(-2.8 \pm 0.8)10^{-11}$	$(-4.2 \pm 0.8)10^{-11}$	$(7.3 \pm 0.3)10^{-11}$
1823	$(1.8 \pm 0.2)10^{-10}$	$(-4.6 \pm 0.6)10^{-11}$	$(-6.4 \pm 0.5)10^{-11}$	$(1.58 \pm 0.3)10^{-11}$

Состав силиката (масс. %): 40% CaO, 20% AlO₃ и SiO₂.

Так как $d\mu_k = dr \nabla \mu_k$ для произвольного dr , уравнение (4.48) приводит к следующему соотношению между градиентами химических потенциалов:

$$n_1 \nabla \mu_1 + n_2 \nabla \mu_2 = 0. \quad (4.49)$$

Это показывает, что термодинамические силы не все независимы. Так же и не все потоки J_k EMBED Equation.DSMT4 еских состояний соотношения между потоками наиболее удобно выражать как условия «отсутствия объемного потока», например для двухкомпонентной системы:

$$J_1 V_1 + J_2 V_2 = 0, \quad (4.50)$$

где V_k - парциальный молярный объем.

Выбор сечения, через которое проходят потоки с соблюдением условия (4.50), называется системой отсчета Фика. Отметим, что только в этом случае в бинарной системе $D_{12} = D_{21}$. В системе центра масс $D_{12} = D_{21} v_1/v_2$, где v_1 и v_2 - парциальные молярные объемы.

В целях упрощения для обозначения парциальных молярных объемов вместо $v_{m,k}$ используем v_k . Это уравнение означает, что диффузионные потоки не влияют на изменения в объеме (рис. 4.2).

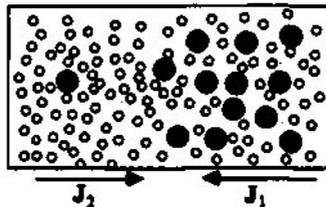


Рис. 4.2. Диффузия в двухкомпонентной системе. В большинстве физических примеров диффузионный поток компонентов не вызывает изменения объема.

Принимая во внимание (4.49), производство энтропии из-за диффузии при изотермических условиях можно записать как :

$$\sigma = - \frac{1}{T} J_1 - \frac{n_1}{n_2} J_2 \quad (4.51)$$

Теперь, используя условие (4.50), выражение для производства энтропии в отсутствие объемного потока может быть записано в виде

$$J_1 = -\frac{1}{T} J_1 - \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} J_1. \quad (4.52)$$

Линейное феноменологическое соотношение, связывающее поток J_1 с сопряженной силой в (4.52), имеет вид

$$J_1 = -L_{11} \frac{1}{T} + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} J_1. \quad (4.53)$$

Можно связать это уравнение с законом Фика, записав $J_1 = -D_1 n_1$ и заметив, что $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial \ln n_1}{\partial n_1} \right) n_1$. Таким образом,

$$J_1 = -L_{11} \frac{1}{T} + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \left(\frac{\partial \ln n_1}{\partial n_1} \right) n_1 = -D_1 n_1. \quad (4.54)$$

Отсюда следует соотношение между феноменологическим коэффициентом L_{11} и коэффициентом диффузии D

$$L_{11} = \frac{D_1 T}{1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \left(\frac{\partial \ln n_1}{\partial n_1} \right) n_1}. \quad (4.55)$$

Для диффузии вещества в растворе n_2 - число молей растворенного вещества в единице объема, а n_1 - число молей растворителя в единице объема. Напомним, что для разбавленного идеального раствора $\ln x_1 = \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + RT \ln x_1$, где $x_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \gg n_1 / n_2$ причем $n_1 \ll n_2$. Эти условия упрощают соотношения между L_{11} и D :

Equation.DSMT4

$$L_{11} = \frac{D_1 n_1}{R}.$$

(4.56)

Эта формула, устанавливающая связь между обычным коэффициентом диффузии и соответствующим феноменологическим коэффициентом.

Чтобы проверить соотношения взаимности Онсагера, необходимо иметь в системе как минимум три компонента. Для трехкомпонентной изотермической диффузии производство энтропии в единице объема равно

$$\dot{\sigma} = -\frac{J_1}{T} \mu_1 - \frac{J_2}{T} \mu_2 - \frac{J_3}{T} \mu_3. \quad \text{Equation.DSMT4}$$

Запишем для трехкомпонентной системы уравнение Гиббса — Дюгема и условие отсутствия объемного потока [см. (4.49) и (4.50)]:

$$n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + n_3 \mu_3 = 0, \quad (4.58, 4.59)$$

$$J_1 v_1 + J_2 v_2 + J_3 v_3 = 0.$$

Предположим, что J_3 и μ_3 — переменные растворителя, а J_1 и μ_1 , J_2 и μ_2 — переменные двух растворенных веществ, чья перекрестная диффузия нас интересует. Используя (4.58) и (4.59), из выражения для производства энтропии можно исключить J_3 и μ_3 . Производство энтропии тогда может быть записано только через переменные двух растворенных веществ J_1 и μ_1 , J_2 и μ_2 :

$$\dot{\sigma} = \dot{F}_1 J_1 + \dot{F}_2 J_2, \quad (4.60)$$

где термодинамические силы \dot{F}_1 и \dot{F}_2 имеют вид

$$F_1 = -\frac{1}{T} \mu_1 + \frac{n_1 V_1}{n_3 V_3} \mu_1 + \frac{n_2 V_2}{n_3 V_3} \mu_2; \quad (4.61)$$

$$F_2 = -\frac{1}{T} \mu_2 + \frac{n_2 V_2}{n_3 V_3} \mu_2 + \frac{n_1 V_1}{n_3 V_3} \mu_1. \quad (4.62)$$

Итак, запишем феноменологические соотношения:

$$\dot{J}_1 = L_{11} \dot{F}_1 + L_{12} \dot{F}_2, \quad (4.63)$$

$$\dot{J}_2 = L_{21} \dot{F}_1 + L_{22} \dot{F}_2. \quad (4.64)$$

Для проверки соотношений взаимности теперь надо связать L_{ik} и экспериментально измеряемые коэффициенты диффузии D_{ik} обобщенного закона Фика:

$$\dot{J}_1 = -D_{11} \nabla n_1 - D_{12} \nabla n_2; \quad (4.65)$$

$$\dot{J}_2 = -D_{21} \nabla n_1 - D_{22} \nabla n_2. \quad (4.66)$$

Следует отметить, что при $\dot{J}_2 = 0$ эти уравнения приводят к тому, что постоянный поток $\dot{J}_1 = \text{const}$, связанный с градиентом концентрации n_1 вызывает градиент концентрации n_2 . Предположим, что потоки и градиенты концентраций направлены вдоль только одного направления, скажем x , так что все градиенты соответствуют производным по x . (Расширение последующих вычислений на трехмерный случай нетрудно сделать.) Поскольку химические потенциалы μ_k являются функциями n_k , можно переписать силы F_k через градиенты концентраций двух диффундирующих компонентов. Таким образом,

$$\frac{\nabla_{11}}{\nabla X} = \frac{\nabla_{11}}{\nabla n_1} \frac{\nabla n_1}{\nabla X} + \frac{\nabla_{12}}{\nabla n_2} \frac{\nabla n_2}{\nabla X}. \quad (4.67)$$

Подобное соотношение может быть записано и для градиента ∇_2 . Используя эти соотношения в (4.61) и (4.62) и подставляя их в (4.63) и (4.20), потоки J_k могут быть записаны через градиенты n_k . После некоторых вычислений могут быть получены следующие соотношения между коэффициентами диффузии и линейными коэффициентами Онсагера:

$$L_{11} = \frac{dD_{11} - bD_{12}}{ad - bc}; L_{12} = \frac{dD_{12} - bD_{11}}{ad - bc}; \quad \text{Equation.DSMT4}$$

$$L_{21} = \frac{dD_{21} - bD_{22}}{ad - bc}; L_{22} = \frac{dD_{22} - bD_{21}}{ad - bc}; \quad \text{Equation.DSMT4}$$

в которых

$$a = 1 + \frac{n_1 v_1}{n_3 v_3} \frac{\nabla_1}{\nabla n_1} + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3} \frac{\nabla_2}{\nabla n_1}; \quad (4.70a)$$

$$b = 1 + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3} \frac{\nabla_2}{\nabla n_1} + \frac{n_1 v_1}{n_3 v_3} \frac{\nabla_1}{\nabla n_1}; \quad (4.70b)$$

$$c = 1 + \frac{n_1 v_1}{n_3 v_3} \frac{\nabla_1}{\nabla n_2} + \frac{n_2 v_2}{n_3 v_3} \frac{\nabla_2}{\nabla n_2}; \quad (4.71a)$$

$$\text{EMBED Equation.DSMT4} \quad (4.71b)$$

Отметим, что единственное отличие (4.70 а, б) от (4.71а, б) состоит в том, что производные $\nabla/\nabla n_1$ заменены на $\nabla/\nabla n_2$. Эти соотношения могут быть записаны более компактно в матричной форме. Очевидно, смысл соотношений взаимности $L_{12} = L_{21}$ сводится к следующему:

$$aD_{12} + bD_{22} = cD_{11} + dD_{21}. \quad (4.72)$$

Т а б л и ц а 4.4

Экспериментальные данные по перекрестной диффузии в расплаве силиката и проверка соотношений взаимности Онсагера

Система	D_{11} м ² /с	D_{12} м ² /с	D_{12} м ² /с	D_{22} м ² /с	L_{12}/L_{21}	T , К
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	$6.8 \cdot 10^{-11}$	$-2.0 \cdot 10^{-11}$	$-3.3 \cdot 10^{-11}$	$4.1 \cdot 10^{-11}$	1.46 ± 0.44	1723
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$-2.8 \cdot 10^{-11}$	$-4.2 \cdot 10^{-11}$	$7.3 \cdot 10^{-11}$	1.46 ± 0.44	1773
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$-4.6 \cdot 10^{-11}$	$-6.4 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	1.29 ± 0.36	1823

Т а б л и ц а 4.5

Экспериментальные значения коэффициентов диффузии для системы толуол—хлорбензол—бромбензол при $T = 30^\circ \text{C}$ и проверка соотношений взаимности Онсагера

x_1	x_2	$D_{11} \cdot 10^9$ м ² /с	$D_{12} \cdot 10^9$ м ² /с	$D_{12} \cdot 10^9$ м ² /с	$D_{22} \cdot 10^9$ м ² /с	L_{12}/L_{21}
0.25	0.50	1.848	-0.063	-0.052	1.797	1.052
0.26	0.03	1.570	-0.077	-0.012	1.606	0.980
0.70	0.15	2.132	0.51	-0.071	2.062	0.942
0.15	0.70	1.863	0.049	-0.068	1.841	0.915

x_1 – мольная доля толуола; x_2 – мольная доля хлорбензола

Экспериментальные данные для некоторых трехкомпонентных систем приведены в табл. 4.4 и 4.5. Связь между химическими потенциалами и концентрациями не всегда точно известна, а достоверные измерения коэффициентов диффузии довольно затруднительны. Тем не менее видно, что в пределах ошибок эксперимента соотношения взаимности выполняются очень хорошо.

4.9. Теплопроводность в анизотропных твердых телах

В анизотропных твердых телах поток теплоты может отличаться по направлению от градиента температуры; температурный градиент в одном направлении может вызывать тепловой поток в другом направлении. Производство энтропии определяется выражением

$$\dot{S} = \sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \frac{1}{T} \vec{j}_i \cdot \vec{\nabla} T \quad (4.73)$$

где x_i — декартовы координаты.

Феноменологические законы для такой системы имеют вид

$$\vec{j}_{qi} = \sum_k L_{ik} \frac{1}{T} \vec{\nabla} T = \sum_k \frac{-L_{ik}}{T^2} \vec{\nabla} T. \quad (4.74)$$

Для анизотропных твердых тел теплопроводность является тензором второго ранга. Эмпирический закон Фурье в этом случае записывается как

$$\vec{j}_{qi} = - \sum_k k_{ik} \vec{\nabla} T. \quad (4.75)$$

Сравнение (4.74) с (4.75) приводит к следующему:

$$L_{ik} = T^2 k_{ik}. \quad (4.76)$$

Соотношение взаимности $L_{ik} = L_{ki}$ тогда означает, что

$$k_{ik} = k_{ki}, \quad (4.77)$$

т. е. теплопроводность является симметричным тензором. Для многих твердых тел из симметрии их кристаллической структуры следует, что $k_{ik} = k_{ki}$. Однако это вовсе не означает подтверждения соотношений взаимности, поскольку из

тригональной (C_3, C_{3i}), тетрагональной (C_4, S_4, C_{4h}) и гексагональной (C_6, C_{3h}, C_{6h}) симметрии кристаллов вытекает, что

$$k_{12} = -k_{21}. \quad (4.78)$$

Если соотношения взаимности справедливы, то

$$k_{12} = k_{21} = 0. \quad (4.80)$$

Уравнение (4.78) подразумевает, что температурный градиент в направлении x вызывает поток теплоты в положительном направлении y , но градиент в направлении y вызывает поток теплоты в отрицательном направлении x . Из соотношения взаимности Онсагера следует, что это невозможно. Метод экспериментальной проверки этого соотношения принадлежит Войту и Кюри (рис. 4.10). Другой метод основан на работе Миллера. Для кристаллов апатита (фосфата кальция) и доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) найдено $(k_{12}/k_{11}) < 0,0005$, что подтверждает справедливость соотношений взаимности.

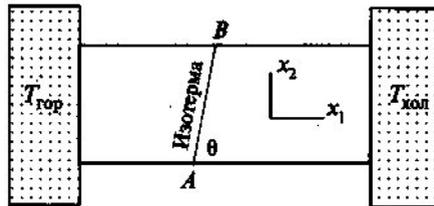


Рис. 4.3. Метод Кюри и Войта проверки соотношений взаимности для анизотропной теплопроводности.

Пусть анизотропное твердое тело с такой симметрией кристаллов, что $k_{12} = k_{21}$, помещено между двумя тепловыми резервуарами с температурами $T_{\text{гор}}$, $T_{\text{хол}}$. Если соотношение взаимности

выполняется, то $k_{12} = k_{21} = 0$ и изотерма перпендикулярна оси x_1 , т. е. $\theta = 90^\circ$.

4.10. Термодиффузия

Взаимодействие между потоками теплоты и вещества вызывают два эффекта: эффект Соре и эффект Дюфура. В эффекте Соре поток теплоты порождает поток вещества. В эффекте Дюфура при смещении газов выделяется теплота. В данном случае соотношения взаимности могут быть получены, если воспользоваться выражением для производства энтропии при диффузии и теплопроводности :

$$dS = J_u \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^w J_k \frac{1}{T} = \quad (4.81)$$

$$J_u - \sum_{k=1}^w J_k \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^w J_k \frac{1}{T} =$$

Однако, как бы того ни хотелось, это выражение не разделяет полностью градиент температуры и градиент концентрации, поскольку J_k является функцией T , n_k и p . Явную форму J_k можно записать, используя соотношение

Equation.DSMT4

Equation.DSMT4

$$dJ_k = (dJ_k)_{p,T} + \frac{J_k}{T} dT + \frac{J_k}{p} dp, \quad (4.82)$$

где $(dJ_k)_{p,T} = \frac{J_k}{n} dn$ Equation.DSMT4 аций.

Тогда

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{p,T}.$$

Таким образом, (4.82) можно записать как

Equation.DSMT4

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = S_k dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{n_k,T} dp, \quad (4.83)$$

где парциальная молярная энтропия $S_k = (dS/dn_k)_{p,T}$.

Здесь рассматриваются системы в состоянии механического равновесия, для которых $dp = 0$. Так как изменение некой величины Y по координате можно записать как $dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial r}\right) dr$, то, используя (4.83), получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} - S_k T = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} + S_k T^2 \frac{1}{T}. \quad (4.84)$$

Предполагается, что система находится в механическом равновесии, причем учитывается, что $dp = 0$. Подставим (4.84) в (4.81):

$$J_q = \sum_{k=1}^w J_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} + TS_k\right)_{p,T} \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^w J_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T}. \quad (4.85)$$

Теперь, используя $G = H - TS$, легко увидеть, что $\left(\frac{\partial G}{\partial n_k} + TS_k\right)_{p,T} = H_k$, где парциальная молярная энтальпия $H_k = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k}\right)_{p,T}$. Используя такое определение, поток теплоты, учитывающий поток вещества, может быть определен как

$$J_q = \sum_{k=1}^w J_k H_k. \quad (4.86)$$

В замкнутой системе при постоянном объеме изменение энтальпии из-за изменения состава равно обмену теплоты с

внешней средой. В открытой системе при фиксированном объеме обмен теплоты определяется разностью между изменениями энергии и энтальпии, обусловленными потоком вещества. Вектор J_q , определенный в (4.86), называется приведенным тепловым потоком. В терминах J_q производство энтропии может быть записано как

$$\dot{S} = J_q \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^w J_k \frac{(\mu_k)_{T,p}}{T}. \quad (4.87)$$

Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему. Как уже отмечалось для диффузии, в силу соотношения Гиббса - Дюгема при постоянных p и T химические потенциалы не являются независимыми.

Из (4.49) получаем

$$n_1 (\mu_1)_{p,T} + n_2 (\mu_2)_{p,T} = 0. \quad (4.88)$$

Кроме того, в отсутствие объемного потока из (4.50) получаем условие

$$J_1 v_1 + J_2 v_2 = 0. \quad (4.89)$$

Как и при выводе (4.52), соотношения (4.88) и (4.89) могут быть использованы в (4.87), так что

$$\dot{S} = J_q \frac{1}{T} - \frac{1}{T} J_1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} J_1 \frac{(\mu_1)_{p,T}}{T}. \quad (4.90)$$

Теперь можно записать феноменологические соотношения для потоков теплоты и вещества:

$$J_q = L_{qq} \frac{1}{T} - L_{q1} \frac{1}{T} + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} J_1 \frac{(\mu_1)_{p,T}}{T}; \quad (4.91)$$

$$\vec{J}_q = L_{1q} \frac{1}{T} - L_{11} \frac{1}{T} + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \left(\frac{1}{n_1} \right)_{p,T}. \quad (4.92)$$

Чтобы связать эти выражения с законами теплопроводности Фурье и законами диффузии Фика, запишем градиенты как

$$\left(\frac{1}{n_1} \right)_{p,T} = - \frac{1}{n_1} \frac{1}{T} n_1;$$

$$\left(\frac{1}{T} \right)_{p,T} = - \frac{1}{T^2} T,$$

так что два потока принимают вид:

$$\vec{J}_q = - \frac{L_{qq}}{T^2} T - L_{q1} \frac{1}{T} + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \left(\frac{1}{n_1} \right)_{p,T} n_1; \quad (4.93)$$

$$\vec{J}_1 = - \frac{L_{1q}}{T^2} T - L_{11} \frac{1}{T} + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \left(\frac{1}{n_1} \right)_{p,T} n_1; \quad (4.94)$$

Теперь можно определить коэффициенты диффузии и теплопроводности

$$D_1 = L_{11} \frac{1}{T} + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \left(\frac{1}{n_1} \right)_{p,T}; \quad k = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (4.95)$$

и получить соотношения взаимности

$$L_{q1} = L_{1q}. \quad (4.96)$$

Перекрестный поток $-\left(L_{1q}/T^2\right) T$ обычно представляется как $-n_1 D_T T$, в котором D_T - коэффициент термодиффузии, так что поток вещества пропорционален n_1 . Отношение коэффициента

термодиффузии к коэффициенту обычной диффузии называется коэффициентом S_{ore}

$$s = \frac{D_T}{D_1} = \frac{L_{1q}}{D_1 T^2 n_1}. \quad (4.97)$$

В закрытой системе с градиентом температуры (рис. 4.4) из-за потоков теплоты устанавливаются градиенты концентраций. Полагая $J_1 = 0$ можно получить стационарную величину градиента концентрации

$$J_1 = - \frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - D_1 \nabla n_1 = 0. \quad (4.98)$$

Поскольку $L_{1q} / T^2 = n_1 D_T$, отношение градиентов запишем следующим образом:

$$\frac{\nabla n_1}{\nabla T} = - \frac{n_1 D_T}{D_1} = - n_1 s_T. \quad (4.99)$$

Коэффициент S_{ore} имеет размерность T^{-1} . В общем случае он мал и составляет от 10^{-2} до 10^{-3} для электролитов, неэлектролитов и газов, но в полимерных растворах может принимать большие значения. Явление термодиффузии может использоваться при разделении изотопов.

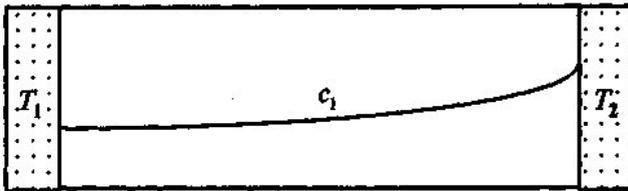


Рис. 4.4. Термодиффузия. Градиент температуры и обусловленный этим поток теплоты вызывает градиент концентрации

Поток теплоты, вызываемый потоком вещества, определяется коэффициентом Дюфура D_d . Поскольку теплота сопровождает поток вещества и пропорциональна концентрации n_1 , коэффициент Дюфура определяется как

$$n_1 D_d = L_{q1} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \frac{\nabla n_1}{\nabla n_1} \right). \quad (4.100)$$

Так как $L_{1q}/T^2 = n_1 D_T$, то соотношение взаимности Онсагера $L_{1q} = L_{q1}$ определяет отношение коэффициента Дюфура и к коэффициенту термодиффузии:

$$\frac{D_d}{D_T} = T \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \frac{\nabla n_1}{\nabla n_1} \right). \quad (4.101)$$

Это соотношение было подтверждено экспериментально.

Таким образом, неравновесная термодинамика представляет обобщенную теорию необратимых процессов. Соотношения взаимности Онсагера являются общими и справедливыми для всех систем, в которых выполняются линейные феноменологические соотношения.

ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ ДИФФУЗИИ

5.1. Взаимодиффузия жидкостей и газов

Рассмотрим процесс нестационарной взаимодиффузии, процесс выравнивания концентраций в следующем простейшем случае, который трудно в полной мере практически осуществить, но который дает ясное представление о механизме процесса.

Пусть два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены между собой трубкой длиной L с площадью сечения S (рис. 5.1) и наполнены смесью газов разного состава при одинаковых, однако, давлениях и температурах. Пусть концентрации интересующей нас компоненты в обоих сосудах равны соответственно C_1 и C_2 .

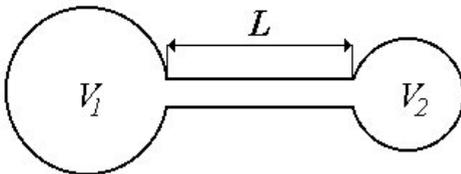
Вследствие диффузии концентрации в обоих сосудах будут выравниваться, т.е. будет убывать со временем разность концентраций

$$\Delta C = C_2 - C_1.$$

Определим по какому закону происходит это убывание. Для простоты рассуждений положим, что концентрация рассматриваемой компоненты мала. Тогда можно положить, что

$$\text{grad}C = \frac{\Delta C}{L},$$

и уравнение (1.36) принимает вид



$$N = -D \frac{\Delta C}{L}.$$

В процессе диффузии молекулы примесной

Рис. 5.1. Выравнивание концентрации 1 в сосуд 2. За бесконечно малый промежуток времени dt число молекул, диффундировавших в сосуд 2, очевидно, равно

$$dN = -D \frac{C}{L} S dt. \quad (5.1)$$

(напомним, что диффузионный поток, в данном случае $D \frac{C}{L}$, - это число молекул, проходящих через единицу площади за единицу времени). Из-за этого перехода молекул их плотность в сосуде 1 уменьшилась на некоторую величину dC_1 , а в сосуде 2 увеличилась на величину dC_2 . Очевидно, что

$$dC_1 = -\frac{dN}{V_1},$$

$$dC_2 = \frac{dN}{V_2}.$$

Поэтому концентрации молекул в сосудах 1 и 2 по прошествии времени dt станут другими

$$C_1' = C_1 + dC_1 = C_1 - \frac{dN}{V_1},$$

$$C_2' = C_2 + dC_2 = C_2 + \frac{dN}{V_2}.$$

Следовательно, спустя время dt , разность концентраций станет равной

$$\Delta C' = C_1' - C_2' = C_2 - C_1 + \frac{1}{V_1} dN - \frac{1}{V_2} dN =$$

$$= \Delta C + \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) dN.$$

Подставив сюда значение dN из (5.1), получим

$$\Delta C' = \Delta C - D \frac{C}{L} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) S dt.$$

Отсюда следует, что изменение разности концентраций за время dt равно

$$d(C) = -C' - C - D \left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right] \frac{S}{L} dt.$$

Величина

$$\frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} = V_0$$

называется приведенным объемом. При

$$V_1 = V_2 = V, \quad V_0 = \frac{V}{2}.$$

Следовательно

$$d(C) = -D \left[\frac{S}{V_0 L} \right] C dt$$

или

$$\frac{d(C)}{C} = -D \frac{S}{V_0 L} dt.$$

После интегрирования данного уравнения имеем

$$\ln C = -D \frac{S}{V_0 L} t + \ln A,$$

где A - постоянная интегрирования. Отсюда

$$C = A e^{-D \frac{S}{V_0 L} t}.$$

Постоянную A легко найти, если известна начальная разность концентраций C_0 , т.е. разность концентраций в момент времени $t = 0$. В самом деле, подставив в последнее уравнение $t = 0$ и $C = C_0$, получим

$$A = C_0,$$

тогда

$$C = C_0 e^{-D \frac{S}{V_0 L} t} \quad (5.2)$$

Это равенство и дает ответ на поставленный вопрос о законе убывания разности концентраций со временем. Мы видим, что разность концентраций со временем убывает по экспоненциальному закону и тем быстрее, чем больше значение величины

$$D \frac{S}{V_0 L},$$

которая для данного опыта является постоянной величиной. Заметим, что величина, обратная этой постоянной

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{V_0 L}{S},$$

имеет размерность времени. Физический смысл ее легко понять из уравнения (5.2), из которого следует, что при $t = \tau$ разность концентраций n становится равной n_0/e , т.е. уменьшается в e раз по сравнению с начальной. Таким образом, смысл постоянной состоит в том, что она равна тому промежутку времени, которое требуется для того, чтобы концентрация диффундирующей компоненты уменьшилась в e раз. Величину обычно называют постоянной времени процесса молекулярной диффузии. Уравнение (5.2) можно теперь переписать в виде

$$C = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Ясно, что чем меньше постоянная времени, тем быстрее происходит процесс выравнивания.

Диффузия в газах при атмосферном давлении, вообще говоря, процесс медленный. Чтобы получить количественное представление о том, как медленно происходит выравнивание концентраций, проведем численный расчет рассмотренного нами схематического опыта. Пусть объемы сосудов, представленных на рис. 3.1, равны $V_1 = V_2 = 1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$ и пусть сосуд 1 наполнен смесью азота и кислорода, а в сосуде 2 находится чистый азот.

Если длина соединительной трубки $L = 10 \text{ см} = 0,1 \text{ м}$ и площадь ее сечения $S = 1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$, то, приняв коэффициент диффузии кислорода в азоте равным $D = 0,17 \text{ см}^2/\text{с} = 0,17 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ (при атмосферном давлении), получим, что для данного опыта постоянная времени равна

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{V_0 L}{S} = \frac{10^{-3} \cdot 0,1}{0,17 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4}} \approx 5,88 \cdot 10^4 \text{ с} \approx 16,3 \text{ часа.}$$

Это значит, что разность концентраций только приблизительно через сутки уменьшится где-то в три раза.

Рассмотрим еще одну задачу взаимодиффузии с учетом распределения концентрации по координате.

Цилиндр разделен тонкой перегородкой. В полостях цилиндра находятся различные газы. Перегородка быстро удаляется, и газы диффундируют в течение некоторого промежутка времени.

Считая концентрацию пропорциональной парциальному давлению, имеем следующее дифференциальное уравнение диффузии для данного случая

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

где p - парциальное давление одного из газов; D - коэффициент диффузии.

Для упрощения решения уравнения заменим величину p на новую переменную, которая изменялась бы от 0 до 1 с увеличением t от нуля до бесконечности. Обозначим через p_0 начальное парциальное давление. Если обе части цилиндра имеют одинаковый объем, то p будет изменяться в пределах от p_0 до $1/2 p_0$. Тогда новая переменная P будет

$$P = 2 \frac{p}{p_0} - \frac{1}{2}.$$

Подставляя ее в уравнение диффузии, получим

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}.$$

Если газы находятся под одинаковым давлением p_0 в обеих половинах, то концентрация будет симметрична относительно средней точки в цилиндре и решение нужно найти только для одной половины цилиндра. Расположим начало координат в центре и положим, что длина цилиндра равна $2r_0$.

Тогда начальные и граничные условия будут

$$P = 1 \text{ при } t = 0;$$

$$P = 0 \text{ при } x = r_0;$$

$$P = 0 \text{ при } x = 0;$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \text{ при } x = r_0.$$

Последнее условие вытекает из тех соображение, что в конце цилиндра диффузия не происходит. Используя решение вида (2.9), получаем

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-Da^2t)(C_2 \cos ax + C_3 \sin ax).$$

Определим постоянные так, чтобы удовлетворить начальному и граничным условиям. Имеем

$$C_2 = 0; \quad \cos ar_0 = 0; \quad a = \frac{(2n-1)\pi}{2r_0};$$

Тогда

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-D \frac{(2n-1)^2 \pi^2 t}{2r_0^2}\right) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2r_0} x.$$

Используя начальное условие при $t = 0$, найдем

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \frac{(2n-1)\pi}{2r_0} x.$$

Сравнивая это разложение с разложением единицы по синусам

$$1 = \frac{4}{\pi} \sin \frac{\pi x}{2r_0} + \frac{1}{3} \sin \frac{3\pi x}{2r_0} + \frac{1}{5} \sin \frac{5\pi x}{2r_0} + \dots,$$

получим

$$P = \frac{4}{\pi} \left(\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4r_0^2}\right) \sin \frac{\pi x}{2r_0} + \frac{1}{3} \exp\left(-9 \frac{\pi^2 Dt}{4r_0^2}\right) \sin \frac{3\pi x}{2r_0} + \dots \right).$$

Если обозначить массу одного из исходных газов, оставшуюся в той половине цилиндра, в которой он находился до диффузии, через M , то

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2r_0} \int_0^{r_0} P dx = \\ &= \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4r_0^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9\pi^2 Dt}{4r_0^2}\right) + \dots \end{aligned}$$

Величина коэффициента диффузии может быть найдена для бинарной смеси по формулам или таблице (см. п.2.5).

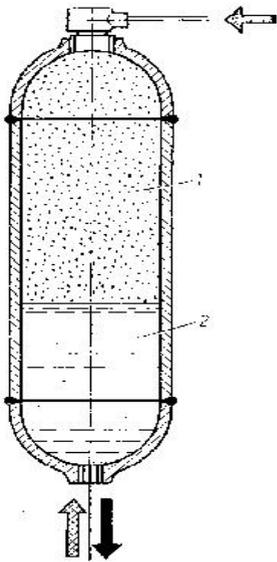


Рис. 5.2. Газогидравлический аккумулятор без разделителя

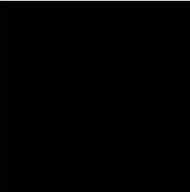
Практически к этому же решению сводится такая типичная для систем гидравлических приводов задача, как диффузия газа в жидкость. Пауза с сохранением усилия на выходном звене исполнительного механизма гидравлического привода осуществляется чаще всего с помощью газо-гидравлического аккумулятора [10]. Если газ и жидкость не разделены специальным разделителем (рис. 3.2), то в процессе выдержки газ, находящийся в верхней полости аккумулятора 1, частично диффундирует в рабочую жидкость 2, что приводит к падению поддерживаемого давления.

В устройствах гидравлической опрессовки изделий и выдержки их под давлением, если давление создается сжатым воздухом, находящимся над жидкостью, также процесс диффузии может привести к падению поддерживаемого давления.

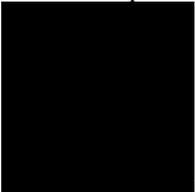
Решение этой задачи не отличается от изложенного выше, а значение коэффициентов диффузии газа в жидкость приведены в литературе. Так, например, коэффициент диффузии азота в воду равен $1,64 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, кислорода в воду $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

5.2. Выравнивание поля концентрации в трубе при точечном источнике

Как видно из уравнения (2.76), решение задачи о диффузии точечного источника в круглом цилиндрическом канале зависит только лишь от диффузионного числа Пекле Pe_d . Для рабочего диапазона чисел Рейнольдса реальных систем (в частности, систем

вентиляции) значение числа Пекле  остается практически постоянным и определяется относительной шероховатостью. Поэтому анализ поведения аналитического решения для безразмерной концентрации будет носить обобщенный характер для различных режимов течения.

Проведем анализ решения для значения диффузионного

 числа Пекле . Данная величина соответствует, например, следующим параметрам потока: число Рейнольдса $Re = 4,27 \times 10^5$, число Шмидта $Sc = 8,63 \times 10^{-4}$, относительная шероховатость $\bar{\sigma} = 6,25 \times 10^{-4}$, эффективный коэффициент диффузии $D_E = 0,0174 \text{ м}^2/\text{с}$, кинематическая вязкость $\nu = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, коэффициент гидравлического сопротивления трения $\lambda = 0,0184$.

На рис.3.3 представлены распределения концентрации по радиусу при различных расстояниях от точечного источника в

момент времени $q = nW + \frac{1}{3} n \bar{u} \bar{c} \left(\frac{\bar{c}}{\bar{c}_0} - \frac{1}{2} \frac{d \ln T}{dx} \right)$. Как можно видеть, графики для различных расстояний пересекаются примерно в одной зоне, лежащей на расстоянии 0,56...0,62 радиуса трубы от центра. Очевидно, что установка датчика концентрации примеси в данной зоне будет давать показания независимо от расстояния до источника.

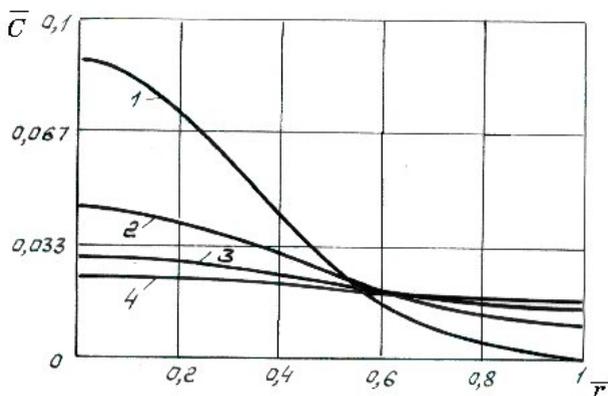


Рис. 5.3. Распределение концентрации по радиусу трубы на различных расстояниях от источника (1 - $5d$, 2 - $10d$, 3 - $15d$, 4 - $20d$)

Количественно степень равномерности распределения концентрации по сечению канала может быть оценена по рис. 3.4, где приведена зависимость отношения концентраций на границе и на оси трубы от расстояния до источника. Видно, что при расстоянии до источника $20d$ степень равномерности достигает 0,75, а при $30d$ - превышает 0,9.

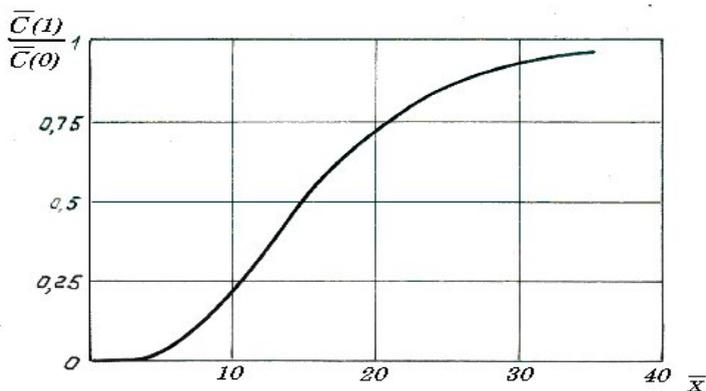


Рис. 5.4. Зависимость степени равномерности концентрации по сечению от расстояния до источника

Проведенный анализ аналитического решения уравнения диффузии точечного источника позволяет сделать вывод о том, что при турбулентном режиме течения длина пути выравнивания концентрации практически не зависит от числа Рейнольдса (средней скорости потока). Это можно объяснить тем, что при меньшей скорости на той же длине увеличивается время диффузионного процесса.

Необходимо также отметить, что рассматриваемый случай точечного источника является предельным. На практике плотность мощности источников примесных молекул носит более равномерный характер, поэтому выравнивание концентрации по сечению будет происходить на меньшей длине канала.

5.3. Выравнивание поля концентрации в трубе при круговом источнике

На рис. 5.5 показано распределение концентрации молекул по радиусу трубы на расстоянии $10d$ от плоского кругового источника для различных его размеров, установленное согласно (2.81) при рассмотренных выше исходных данных. Как и следовало ожидать, при увеличении размера источника распределение становится менее неоднородным, а при размере источника, совпадающим с радиусом трубы, распределение полностью однородно. Интересно отметить, что все кривые пересекаются в одной точке, лежащей на расстоянии $0,62$ радиуса трубы от ее оси. Это значит, что если датчик концентрации поместить в этой точке, он покажет значение концентрации в однородном потоке, которая устанавливается на значительно больших расстояниях от источника.

Наиболее точную информацию о степени однородности распределения дает величина отношения концентрации у стенок трубы к концентрации на оси. Ее величина изменяется от нуля при полностью неоднородном распределении, до единицы при полностью однородном. Зависимость этой величины от расстояния до источника при различных размерах источника приведена на рис. 3.6. Она позволяет количественно оценить степень однородности распределения. Так, при расстояниях порядка $27,5d$,

степень однородности превышает 0,9 для всех размеров источника. Отметим, что кривые для размеров источника меньше 0,1 практически совпадают с кривой для 0,1, т. е. при таких размерах источник можно считать точечным.

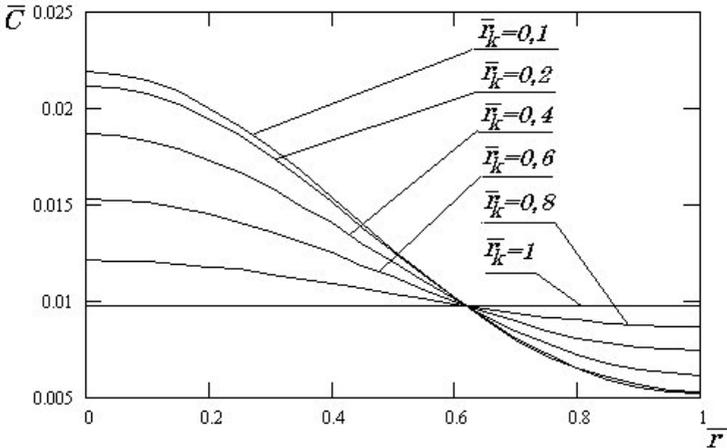


Рис. 5.5. Распределение концентрации по радиусу на расстоянии $10d$ от источника

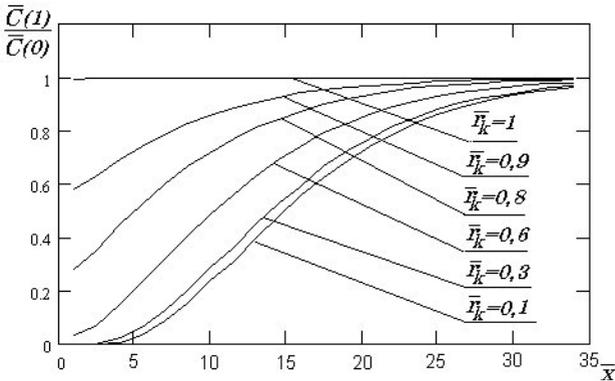


Рис.5.6. Зависимость отношения концентрации у стенок к концентрации на оси от расстояния до источника

Качественно характер распределения концентрации в трубе можно представить по рис.3.7, где показаны линии равного уровня

концентрации на продольном сечении канала для $2 \leq \bar{x} \leq 30$ для $\bar{r}_k = 0,6$.

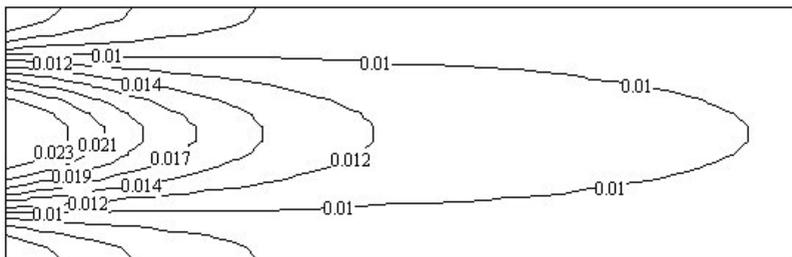


Рис. 5.7. Линии равного уровня концентрации на продольном сечении канала для радиуса источника $\bar{r}_k = 0,6$

5.4. Диффузия примеси, введенной в поток жидкости в круглой трубе

Измерение скорости потока жидкости путем введения в его некоторое сечение радиоактивного вещества или электролита с последующим замером активности или электропроводности в другом сечении, ниже по потоку, получило применение в различных областях техники и в особенности в физиологии (измерение скорости течения крови в артериях).

Этот метод усложнен тем, что введенное вещество диффундирует вдоль и против потока. Если в поток жидкости в точке 1 введена порция вещества (рис.5.8.), то из-за переноса вещества конвекцией и диффузией контур объема, заполненного веществом, деформируется и размывается. При измерении концентрации в точке 2, лежащей ниже по течению от точки ввода вещества, наблюдается сначала повышение концентрации, достигается максимум и затем происходит снижение концентрации до нуля.

Прямой расчет скорости потока по времени прохождения примеси от точки 1 до точки 2 и расстоянию между этими точками L затруднителен тем, что не ясно, с какой величиной концентрации необходимо связывать момент прохождения введенного вещества мимо точки измерения 2. Приближенная

теория метода разработана Г. Тейлором. Добавим, что если скорость потока известна, то теория может быть использована для определения коэффициента молекулярной диффузии примеси в жидкости.

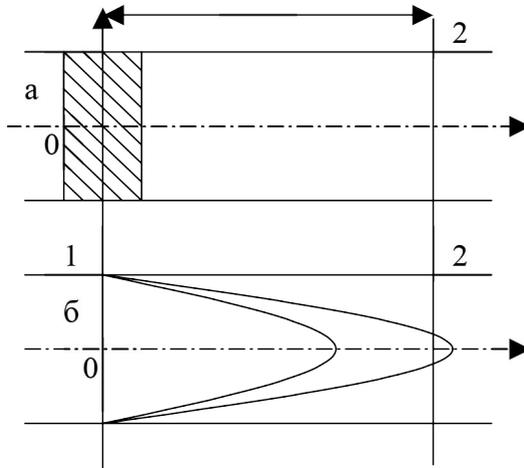


Рис. 5.8. Диффузия введенной в поток примеси:
 а – в начальный момент времени $Fo = 0$;
 б – в фиксированный момент времени $Fo = Fo^*$.

Выбрав в качестве характерного размера радиус трубы $x_0 = R$, а в качестве характерной скорости - максимальную скорость $U_0 = U_{\max}$ потока на оси трубы, для установившегося течения жидкости в круглой трубе имеем:

$$V_3 = 1 - \eta_1^2; \quad V_1 = V_\phi = 0. \quad (5.3)$$

Учитывая, что концентрация примеси является функцией радиальной η_1 и аксиальной η_3 координат, уравнение массопереноса с учетом (5.3) запишем в виде:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial Fo^2} + SmRe(1 - \eta_1^2) \frac{\partial S}{\partial \eta_3} = \frac{1}{\eta_1} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \left(\eta_1 \frac{\partial S}{\partial \eta_1} \right) + \frac{\partial^2 S}{\partial \eta_3^2} \quad (5.4)$$

Сформулируем краевые условия. Поток примеси на стенку отсутствует:

$$\frac{\partial S}{\partial \eta_1} \Big|_{\eta_1=1} = 0. \quad (5.5)$$

Учитывая симметрию потока, имеем:

$$\frac{\partial S}{\partial \eta_1} \Big|_{\eta_1=0} = 0. \quad (5.6)$$

На большом расстоянии от точки ввода примеси в потоке ее содержание равно

$$S \Big|_{\eta_3 \rightarrow \infty} = 0. \quad (5.7)$$

Вместо начального условия задаем количество примеси Q_0 , введенное в начальный момент времени в поток в точке $\eta_3=0$. Это количество примеси будет оставаться во времени неизменным, поэтому справедливо следующее интегральное условие:

$$Q_0 = 2 \int_{-1}^1 d\eta_3 \int_0^1 S d\eta_1 = const. \quad (5.8)$$

Решение сформулированной задачи (3.2) - (3.6) ищется в виде ряда:

$$S = \frac{Q_0 e^{-p^2}}{8\sqrt{Fo}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{SmRe \left(H_k(p) \right)}{8\sqrt{Fo}} \left(\eta_1 \right)^k, \quad (5.9)$$

$$\text{где } p = \frac{\eta_3}{2\sqrt{Fo}}, \quad \left(\eta_1 \right)^k = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{C_{k-1}^{j+1} \left(1 - \eta_1^2 \right)^{j+3k}}{2(j+3k)}, \quad H_k(p) = (-1)^k e^{p^2} \frac{d^k}{dp^k} \left(e^{-p^2} \right)$$

- функции Эрмита; C_{k-1}^{j+1} - известные коэффициенты.

Выражение (3.9) удовлетворяет граничным условиям и сходится при любых p для всех $\eta_1 > 0$.

Измерения концентрации в точке с фиксированными координатами η_1, η_3 в фиксированный момент времени весьма затруднительны. Удобнее выполнить замеры средней по сечению трубы концентрации примеси \bar{S} в некоторой точке по длине трубы $\eta_3 = \eta_3^*$ и измерение \bar{S} во времени.

Введем \bar{S} выражением:

$$\bar{S} = \int_0^1 \eta_1 S d\eta_1. \quad (5.10)$$

Тогда, используя (3.9), имеем:

$$\bar{S} = \frac{Q_0 e^{-p^2}}{8\sqrt{\eta_3} Fo} \sum_{k=0}^{\infty} W_k \int_0^1 \frac{SmRe \eta_1^k}{8\sqrt{Fo}} H_k(p), \quad (5.11)$$

где

$$W_k = \int_0^1 \eta_1^k (\eta_1) d\eta_1. \quad (5.12)$$

Численным расчетом установлено, что коэффициенты W_k ограничены и убывают с ростом k . Получено: $W_0 = 1$, $W_1 = 1/3$, $W_2 = 0,045$, и т. д.

Выразив \sqrt{Fo} через p и η_3 , выражение (3.9) удобно записать в виде:

$$\frac{4\sqrt{\eta_3}}{Q_0} \bar{S} = \frac{pe^{-p^2}}{\eta_3} \sum_{k=0}^{\infty} W_k \int_0^1 \frac{SmRe \eta_1^k}{4\eta_3} H_k(p) \quad (5.13)$$

Запись (3.13) удобна для расчетов, когда, зафиксировав координату η_3 , переменным аргументом является время Fo или P .

Ясно, что для нахождения скорости потока или величины $SmRe$ при известном коэффициенте диффузии D примеси в жидкости нет необходимости определять величину \bar{S} или пропорциональную ей величину $4\sqrt{\eta_3} \bar{S} / Q_0$.

Достаточно в опыте лишь зафиксировать момент времени $Fo = Fo^*$, когда эта величина достигает максимума при заданном расстоянии $\eta_3 = \eta_3^*$. Критическому значению $Fo = Fo^*$ будет соответствовать критическое значение параметра $p = p^*$.

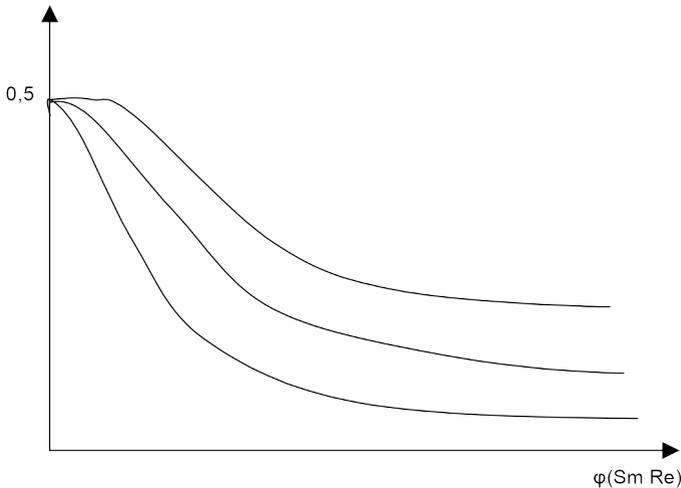


Рис.5.9. График функции $p^* = \varphi(Sm Re, \eta_3^*)$ для определения параметра $Sm Re$

Очевидно, $f_{max} = f_{max}(p^*, \eta_3^*, Sm Re)$ и поэтому заранее может быть построен график функции (рис.5.9)

$$p^* = \frac{\eta_3^*}{2\sqrt{Fo}} = \varphi(Sm Re, \eta_3^*),$$

по которому нетрудно определить величину параметра $Sm Re$. Поскольку D в таком опыте предполагается известным, то отсюда легко определить U_{max} . Этот же график может быть использован для нахождения D , если средняя скорость $\bar{U} = 0,5U_{max}$ определена из независимых измерений.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ТУРБУЛЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ

Изложенные в предыдущих разделах методы исследования турбулентной диффузии представляют собой полуэмпирический подход, основанный на использовании гипотезы Фика-Буссинеска. Современные методы решения задач опираются на статистическую теорию, использование которой дало значительные результаты.

Особенностью турбулентных потоков является то, что действительно установившееся движение среды является установившимся только для средних во времени значений скорости и давления, в то время как мгновенные значения скорости и давления испытывают нерегулярные пульсации. Вследствие неупорядоченности не представляется возможным описать движение во всех деталях как функцию времени и пространственных координат. Но турбулентное движение не упорядоченно в таком смысле, что поддается описанию с помощью законов теории вероятности. При этом оказывается возможным определить средние значения скорости, давления, концентрации и т.п.

Турбулентность называется **однородной**, если она во всех областях поля течения имеет количественно одну и ту же структуру. Турбулентность является **изотропной**, если ее статистические характерные особенности не зависят от направления, так что имеет место совершенная неупорядоченность. В этом случае не может существовать среднего напряжения сдвига и, следовательно, градиента осредненной скорости. Когда осредненная скорость имеет градиент, турбулентность будет

неизотропной, или **анизотропной**. Поскольку градиент средней скорости связан с существованием среднего напряжения сдвига, то для обозначения этого класса течений также используется выражение «турбулентность в потоке со сдвигом».

6.1. Исследование диффузии на основе анализа интегральных характеристик турбулентности

Исследование диффузии путем анализа интегральных характеристик турбулентности основан на подходе Лагранжа к описанию течения среды.

Пусть частица среды в начальный момент времени находится в начале координат. Проследим за движением этой частицы в поле турбулентного течения с компонентами $u_x(t)$, $u_y(t)$ и $u_z(t)$ мгновенной скорости в направлениях x , y , и z соответственно. Каждая из компонент изменяется беспорядочно и будет считаться случайной величиной.

Предварительно отметим случай, когда общее течение среды отсутствует. Тогда осредненные значения компонент мгновенной скорости равны нулю

$$\langle u_x \rangle = \langle u_y \rangle = \langle u_z \rangle = 0. \quad (6.1)$$

Статистические характеристики этих случайных величин могут быть описаны средними квадратичными отклонениями компонент скорости и их производных. Пусть турбулентность потока однородна и изотропна. Тогда статистические характеристики турбулентности не изменятся при переносе, вращении или зеркальном отражении осей координат. В частности,

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = 0. \quad (6.2)$$

Частица, которая в исходный момент находилась в начале координат, через интервал времени t окажется в точке с координатами x , y , и z . Эти координаты определяются следующими выражениями:

$$x = \int_0^t u_x(s) ds, y = \int_0^t u_y(s) ds, z = \int_0^t u_z(s) ds. \quad (6.3)$$

Координаты x , y , и z также являются случайными величинами, и характеристики их флуктуаций могут быть описаны отдельно для каждого промежутка времени t . Так же, как и для компонент скорости, имеем

$$\langle x \rangle = \langle y \rangle = \langle z \rangle = 0 \quad (6.4)$$

и

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \sigma^2(t). \quad (6.5)$$

Функция $\sigma^2(t)$, очевидно, зависит от характеристик турбулентности. Положим, что

$$\langle y^2 \rangle = \left\langle \left(\int_0^t \int_0^t u(s) ds \right)^2 \right\rangle = \int_0^t \int_0^t \langle u(s_1) u(s_2) \rangle ds_1 ds_2. \quad (6.6)$$

Здесь и далее будем через u обозначать компоненту мгновенной скорости в направлении оси координат.

Вводя коэффициент корреляции по Лагранжу

$$R(h) = \frac{\langle u(t) u(t+h) \rangle}{\langle u^2 \rangle}, \quad (6.7)$$

получим

$$\langle y^2 \rangle = \langle u^2 \rangle \int_0^t \int_0^t R(s_2 - s_1) ds_1 ds_2. \quad (6.8)$$

Коэффициент корреляции (6.7) учитывает связь между компонентой скорости частицы в определенный момент времени и той же компонентой скорости той же частицы через промежуток времени h . Этот коэффициент называют коэффициентом лагранжевой корреляции.

Считая, что $s_2 = s_1 + h$ и принимая во внимание, $R(h)$ – четная функция h , можно привести уравнение (6.8) к виду

$$\begin{aligned}
\langle y^2 \rangle &= \langle u^2 \rangle \int_0^t \int_{-s_1}^{t-s_1} R(s) ds = \\
&= \langle u^2 \rangle \int_0^t \int_0^{s_1} R(s) ds + \int_0^t \int_0^{t-s_1} R(s) ds.
\end{aligned} \tag{6.9}$$

После изменения порядка интегрирования получим

$$\langle y^2 \rangle = 2 \langle u^2 \rangle \int_0^t (t-s) R(s) ds. \tag{6.10}$$

Представим, что в исходный момент времени $t = 0$ в начале системы координат сосредоточено большое число частиц. К моменту t из этих частиц образуется облако, окружающее начало координат. Распространение частиц в направлении оси Oy можно измерить с помощью дисперсии $\langle y^2 \rangle$. Уравнение (6.10) представляет собой уравнение одномерной диффузии. В трехмерном случае оно дает проекцию распространения частиц на ось y .

Рассмотрим два частных случая.

А. Промежуток времени t велик по сравнению с масштабом турбулентности

$$L_t = \int_0^{\infty} R(s) ds. \tag{6.11}$$

В этом случае уравнение (6.10) принимает вид

$$\langle y^2 \rangle = 2 \langle u^2 \rangle L_t t - 2 \langle u^2 \rangle \int_0^{\infty} s R(s) ds = 2 \langle u^2 \rangle L_t t - const. \tag{6.12}$$

Для достаточно больших t постоянная в уравнении (6.12) пренебрежимо мала по сравнению с первым членом, следовательно

$$\langle y^2 \rangle = 2 \langle u^2 \rangle L_t t. \tag{6.13}$$

Таким образом, для весьма больших значений t дисперсия $\langle y^2 \rangle$ пропорциональна времени t .

Б. Промежуток времени t мал по сравнению с L_t . В этом случае корреляционную функцию $R(h)$ можно записать в виде

$$R(h) = 1 - \frac{h^2}{2} \frac{1}{\langle u^2 \rangle} \left\langle \frac{du}{dt} \right\rangle, \quad (6.14)$$

где членами более высокого порядка по h пренебрегли.

Определим теперь время следующим образом

$$\frac{1}{\tau^2} = \frac{1}{\langle u^2 \rangle} \left\langle \frac{du}{dt} \right\rangle = - \frac{d^2 R(0)}{dt^2}. \quad (6.15)$$

Величину называют лагранжевым малым масштабом турбулентности.

Уравнение (6.14) можно представить в виде

$$R(h) = 1 - \frac{h^2}{2\tau^2}. \quad (6.16)$$

Подставляя уравнение (4.16) в уравнение (6.10), получим

$$\langle y^2 \rangle = 1 - \frac{1}{12} \frac{t^2}{\tau^2} \langle u^2 \rangle t^2. \quad (6.17)$$

Если t весьма мало $t^2 \ll \tau^2$, то

$$\langle y^2 \rangle \approx \langle u^2 \rangle t^2. \quad (6.18)$$

Для существенно малых промежутков времени t дисперсия $\langle y^2 \rangle$ пропорциональна квадрату времени диффузии.

Таким образом, распространение турбулентной диффузии $\sqrt{\langle y^2 \rangle}$ в начале процесса пропорционально времени диффузии, а для достаточно больших промежутков времени – квадратному корню из интервала времени диффузии. Изменение $\langle y^2 \rangle$ между

этими двумя предельными случаями зависит от формы корреляционной кривой и значений $\langle u^2 \rangle$.

Следует отметить, соотношение (6.10) справедливо для турбулентной диффузии в покоящейся несжимаемой жидкости при отсутствии вырожденной турбулентности. Если применить это соотношение к турбулентному потоку со средней скоростью U , приняв за начальный момент времени t , когда частицы находятся в точке $x=0$, т.е. в точке расположения источника, то, чтобы получить соответствующую формулу в терминах x , можно использовать следующее преобразование

$$t = \frac{x}{U}, \quad \frac{d}{dt} = U \frac{d}{dx}. \quad (6.19)$$

Характер коэффициента корреляции может быть определен на основе экспериментальных данных.

Для определения средней концентрации при турбулентной диффузии в потоке несжимаемой среды предварительно рассмотрим облако частиц, которые в начальный момент времени сконцентрированы в источнике вещества. Эти частицы будут распределены в облаке в соответствии с законом, эквивалентным вероятности, с которой частица должна находиться в точке x, y, z и который будет функцией $f(x, y, z)$. Примем, что закон распределения вероятностей задается Гауссовским распределением, т.е.

$$P(x < \xi < x + dx, y < \eta < y + dy, z < \zeta < z + dz) = \\ = A \exp[-k^2(x^2 + y^2 + z^2)] dx dy dz. \quad (6.20)$$

Поскольку интегрирование уравнения (6.20) по всему пространству дает единицу, то распределение вероятностей можно выразить через дисперсию $\langle y^2 \rangle$ следующим образом:

$$P(x < x + dx, y < y + dy, z < z + dz) = \frac{1}{(2\langle y^2 \rangle)^{3/2}} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\langle y^2 \rangle}\right] dx dy dz. \quad (6.21)$$

Заметим, что, как было уже установлено, дисперсия $\langle y^2 \rangle$ является функцией времени диффузии. Далее используем уравнение (6.21) при исследовании турбулентной диффузии в потоке среды.

Пусть число частиц, входящих за единицу времени из начальной точки диффузии в поток со средней скоростью U , равно Q , причем от нуля отличается только x – составляющая средней скорости потока U . Осредненная концентрация $\langle C(x, y, z) \rangle$ частиц в любой точке (x, y, z) есть число частиц, исходящих из начала диффузии, которые проходят через единичную площадку, перпендикулярную средней скорости в точке (x, y, z)

$$\frac{\langle C(x, y, z) \rangle}{Q} = \int_0^x \frac{1}{(2\langle y^2 \rangle)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(x - Ut)^2 + y^2 + z^2}{2\langle y^2 \rangle}\right] dt. \quad (6.22)$$

Рассмотрим уравнение (4.22) для двух частных случаев.

А. Расстояние вдоль оси x от начала достаточно мало по сравнению с $L_t U$, где L_t задается уравнением (6.11), дисперсия $\langle y^2 \rangle$ определяется уравнением (6.18). В этом случае уравнение (4.22) принимает вид

$$\frac{\langle C \rangle U}{Q} = \frac{1}{(2\langle y^2 \rangle)^{3/2}} \frac{1}{x^2} \exp\left[-\frac{1}{2\langle y^2 \rangle}\right] \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{\langle y^2 \rangle}{2}} \frac{\exp\left[-\frac{\langle y^2 \rangle}{2}\right]}{r} \operatorname{erf}\left[\frac{\langle y^2 \rangle}{\sqrt{2\langle y^2 \rangle}}\right]\right], \quad (6.23)$$

где

$$\sigma = \frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{U}, \quad \sigma = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \quad r^2 = y^2 + z^2.$$

Здесь предполагалось, что турбулентность однородна; следовательно, $\langle C \rangle$ является функцией не (x, y, z) , а (x, r) ; - интенсивность турбулентности.

При малых значениях интенсивности турбулентности уравнение (6.23) можно аппроксимировать выражением

$$\frac{\langle C \rangle U}{Q} = \frac{1}{4} \frac{1}{x^2} \frac{1}{\sigma^2} \exp\left[-\frac{1 - \sigma^2}{2\sigma^2}\right] \operatorname{erf}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\right] \quad (6.24)$$

При уравнение (6.24) может быть еще более упрощено. В этом случае

$$\frac{\langle C \rangle U}{Q} = \frac{1}{2} \frac{1}{x^2} \frac{\sigma^3}{\sigma^2} \exp\left[-\frac{1 - \sigma^2}{2\sigma^2}\right] \quad (6.25)$$

За исключением больших значений r , уравнение (6.25) хорошо аппроксимируется выражением

$$\frac{\langle C \rangle U}{Q} = \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{1}{x^2} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \frac{r^2}{x^2}\right] \quad (6.26)$$

Б. Теперь рассмотрим случай, когда расстояние велико по сравнению с характеристической длиной $L_t U$. В этом случае дисперсия $\langle y^2 \rangle$ определяется уравнением (6.13). Можно ввести следующее определение коэффициента турбулентной диффузии D_t

$$D_t = \langle u^2 \rangle L_t = \frac{\langle y^2 \rangle}{2t} \quad (6.27)$$

Уравнение (6.22) тогда приобретает следующий вид

$$\frac{\langle C \rangle U}{Q} = \frac{1}{2 D_t} \exp\left[-\frac{x}{2D_t} U\right] \quad (6.28)$$

где

$$r = \sqrt{x^2 + t^2}.$$

Теперь можно рассчитать дисперсию $\langle y^2 \rangle_n$, измеряемую в потоке среды на больших расстояниях от источника. Она дается следующим выражением

$$\langle y^2 \rangle_n = \frac{\int_0^Y \langle y^2 c \rangle dy}{\int_0^Y \langle c \rangle dy}. \quad (6.29)$$

Используя уравнения (6.27) и (6.28) из уравнения (6.29) можно получить

$$\langle y^2 \rangle_n = \frac{2xD_t}{U} \frac{J_1^* \left(\frac{xU}{2D_t} \right)}{J_0^* \left(\frac{xU}{2D_t} \right)}, \quad (6.30)$$

где J_0^* и J_1^* – модифицированные функции Бесселя второго рода соответственно нулевого и первого порядков.

При больших $\frac{xU}{2D_t}$ уравнение (6.30) принимает вид

$$\langle y^2 \rangle_n = \frac{2xD_t}{U}. \quad (6.31)$$

6.2. Полуэмпирический анализ турбулентной диффузии

Полуэмпирический подход к анализу турбулентной диффузии детально изложен в пп. 1.5-1.6. Он основывается на введении коэффициента турбулентной диффузии согласно гипотезе Фика-Буссинеска. Дополнительной возможностью такого анализа является критериальная подобность диффузионных

процессов с процессами теплопроводности, что позволяет обобщать результаты анализа и закономерности обоих процессов.

Отметим, что в общем случае коэффициент турбулентной диффузии D_t , введенный по гипотезе Фика-Буссинеска, является тензором с девятью компонентами $D_{txx} \dots D_{tzz}$

$$-\langle Cu_x \rangle = D_{txx} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla x} + D_{txy} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla y} + D_{txz} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla z}; \quad (6.32)$$

$$-\langle Cu_y \rangle = D_{tyx} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla x} + D_{tyy} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla y} + D_{tyz} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla z}; \quad (6.33)$$

$$-\langle Cu_z \rangle = D_{tzx} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla x} + D_{tzy} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla y} + D_{tzz} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla z}. \quad (6.34)$$

В случае изотропной турбулентности только три диагональных члена отличны от нуля, т.е.

$$-\langle Cu_x \rangle = D_{txx} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla x}; \quad (6.35)$$

$$-\langle Cu_y \rangle = D_{tyy} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla y}; \quad (6.36)$$

$$-\langle Cu_z \rangle = D_{tzz} \frac{\nabla \langle C \rangle}{\nabla z}. \quad (6.37)$$

В частном случае

$$D_{txx} = D_{tyy} = D_{tzz} = D_t. \quad (6.38)$$

6.3. Вероятностный анализ турбулентной диффузии

Уравнения турбулентной диффузии можно вывести из распределения вероятностей перемещения отмеченных частиц, которое тесно связано с пространственным распределением осредненной концентрации. Полное решение задачи о турбулентной диффузии таким подходом практически

недостижимо, так как требуется рассматривать совместное распределение вероятностей перемещения любого числа отмеченных частиц, что слишком сложно. Однако для упрощения можно рассмотреть распределение вероятностей перемещения только одной отмеченной частицы, что, как показано ниже, позволяет выявить ряд существенных свойств турбулентной диффузии.

Задачу упростим еще более, предположив, что поле турбулентного движения статистически однородно, но на характеристики по направлениям не накладывается никаких ограничений. Нас интересует вероятность нахождения отмеченной среды в данной точке пространства в данный момент времени. Каждая частица первоначального объема отмеченной среды будет рассматриваться по отдельности. Такая частица перемещается турбулентным движением, и в последующие моменты времени присутствие других отмеченных частиц среды не оказывает влияния на вероятность ее нахождения в определенной точке. Поэтому, зная статистические характеристики движения одиночной частицы, можно вывести некоторые закономерности диффузии облака отмеченных частиц с постоянной интенсивностью переносимого свойства. Уравнение, описывающее турбулентную диффузию, линейно, поэтому для изучения случая, когда начальная интенсивность переносимого свойства непрерывно меняется в пространстве, может быть использован метод суперпозиции.

Представим себе, что в момент времени $t=t_0$ среда, занимающая некоторый объем V , содержит с единичной интенсивностью диффундирующее свойство; этим определяется отмеченный объем. Тогда задача состоит в определении распределения осредненной интенсивности или концентрации этого свойства в последующие моменты времени. Это эквивалентно нахождению вероятности $P(\vec{x}, t)$ того, что в момент времени t точка, определяемая радиус-вектором \vec{x} , окажется в пределах отмеченной среды; начальное условие дает

$$P(\vec{x}, t) = \begin{cases} 1, & \vec{x} \in V; \\ 0, & \vec{x} \notin V. \end{cases}$$

Объем отмеченной среды не изменяется во времени, поэтому

$$\int P(\overset{\downarrow}{x}, t) dV(\overset{\downarrow}{x}) = V, \quad (6.39)$$

где $dV(\overset{\downarrow}{x})$ - элемент объема в точке $\overset{\downarrow}{x}$, и интегрирование выполняется по всему пространству.

Введем теперь $Q(\overset{\downarrow}{x}, t, t_0)$ - функцию плотности вероятности перемещения для данной частицы в течении интервала времени от t до t_0 . Если возможно установить форму функции плотности вероятности для различных моментов времени, то можно определить пространственное распределение осредненной концентрации свойства, переносимого частицами среды, и достигается возможность получить дифференциальное уравнение распространения во времени этой осредненной концентрации. Осредненная концентрация в момент времени t в конечном объеме отмеченной среды равна

$$P(\overset{\downarrow}{x}, t) = \int P(\overset{\downarrow}{x}, t_0) Q(\overset{\downarrow}{x} - \overset{\downarrow}{x}\xi, t, t_0) dV(\overset{\downarrow}{x}\xi). \quad (6.40)$$

Из уравнения (4.40) легко получить параметры, описывающие распределение осредненной концентрации. Например, «центр» распределения осредненной концентрации в момент времени t имеет координаты

$$\begin{aligned} C_i &= \frac{1}{V} \int x_i P(\overset{\downarrow}{x}, t) dV(\overset{\downarrow}{x}) = \\ &= \langle C_i(t_0) \rangle + \int (x_i - x_i\xi) Q(\overset{\downarrow}{x} - \overset{\downarrow}{x}\xi, t, t_0) dV(\overset{\downarrow}{x}\xi) = \\ &= \langle C_i(t_0) \rangle + \langle x_i(t) \rangle. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Аналогично второй момент рассеивания осредненной концентрации отмеченной среды равен

$$\begin{aligned} d_{ij}(t) &= \frac{1}{V} \int (x_i - c_i)(x_j - c_j) P(\overset{\downarrow}{x}, t) dV(\overset{\downarrow}{x}) = \\ &= d_{ij}(t_0) + \langle x_i(t) x_j(t) \rangle. \end{aligned} \quad (6.42)$$

Поэтому изменения в положении центра и во вторых моментах осредненной концентрации не зависят от формы облака отмеченной среды и идентичны соответствующим величинам для одиночной частицы.

Изменения в моментах более высокого порядка осредненной концентрации могут быть выражены, исходя из моментов более высокого порядка распределения перемещения $\overset{\uparrow}{x}(t)$.

Иногда удобно ввести Фурье-преобразования приведенного распределения вероятностей. Эти преобразования определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \square \left(\overset{\uparrow}{k}, t \right) &= \square P \left(\overset{\uparrow}{x}, t \right) e^{i\overset{\uparrow}{k} \cdot \overset{\uparrow}{x}} d\overset{\uparrow}{x}, \\ \square \left(\overset{\uparrow}{k}, t \right) &= \square Q \left(\overset{\uparrow}{x}, t, t_0 \right) e^{i\overset{\uparrow}{k} \cdot \overset{\uparrow}{x}} d\overset{\uparrow}{x}, \end{aligned} \quad (6.43)$$

где $\overset{\uparrow}{k}$ - вектор частоты или волновой вектор, имеющий компоненты по каждой из координат в трехмерном преобразовании Фурье функции поля скорости.

В этом случае уравнение (4.40) эквивалентно уравнению

$$\square \left(\overset{\uparrow}{k}, t \right) = \square \left(\overset{\uparrow}{k}, t_0 \right) \square \left(\overset{\uparrow}{k}, t, t_0 \right). \quad (6.44)$$

С чисто теоретических позиций о функции плотности вероятности $\overset{\uparrow}{x}(t)$ можно сказать очень мало. Из экспериментов найдено, что распределение плотности вероятности каждой компоненты перемещения $x_i(t)$ совпадает в пределах ошибки эксперимента с нормальным. Все экспериментальные данные получены для одномерной диффузии и ничего не говорят о распределении вероятностей, например, x_1 при заданных значениях x_2 и x_3 . Таким образом, экспериментальные результаты не дают сведений, достаточных, чтобы написать выражение для $Q(\overset{\uparrow}{x}, t_0, t)$. Сделаем предположение, что распределения x_1 , x_2 и x_3 как совместно, так и раздельно являются нормальными. В этом случае соответствующие выражения для Фурье-преобразования функции Q имеют вид

$$\langle k, t, t_0 \rangle = \exp \left[- \frac{k_i k_j}{2} \langle x_i(t) x_j(t) \rangle \right], \quad (6.45)$$

а из уравнения (6.44) получаем

$$\frac{\langle k, t, t_0 \rangle}{\langle t \rangle} = - D_{ij} k_i k_j \langle k, t \rangle, \quad (6.46)$$

где

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{\langle x_i \rangle \langle x_j \rangle}{\langle t \rangle} \right\rangle. \quad (6.47)$$

Используя преобразование Фурье уравнения (6.46), получаем следующее дифференциальное уравнение для распределения вероятностей

$$\frac{\langle P(\dot{x}, t) \rangle}{\langle t \rangle} = D_{ij} \frac{\langle P^2(\dot{x}, t) \rangle}{\langle x_i \rangle \langle x_j \rangle}. \quad (6.48)$$

Уравнение (6.48) по существу идентично уравнению турбулентной диффузии (см. п. 1.5).

Из уравнения (6.40) ясно, что если Q удовлетворяет линейному дифференциальному уравнению, то и P удовлетворяет этому уравнению. D_{ij} есть коэффициент турбулентной диффузии, представляющий собой тензор второго ранга.

Тензор D_{ij} можно следующим образом выразить через корреляции между компонентами скорости частицы в различные моменты времени

$$\begin{aligned} D_{ij}(t) &= \frac{1}{2} \frac{\langle x_i \rangle \langle x_j \rangle}{\langle t \rangle} = \frac{1}{2} \langle \langle x_i(t) u_j(t) \rangle + \langle x_j(t) u_i(t) \rangle \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \langle \langle u_i(tc) u_j(t) \rangle + \langle u_j(tc) u_i(t) \rangle \rangle dt. \end{aligned} \quad (6.49)$$

В общем случае не удается предсказать форму тензора коэффициента диффузии $D_{ij}(t)$, однако в двух предельных случаях выражение (4.49) упрощается. Когда $(t-t_0)$ настолько мала, что

подынтегральную функцию данного уравнения можно заменить ее значением при $t = t_0$, тензорный коэффициент диффузии равен

$$D_{ij} \approx (t - t_0) \langle u_i(t_0) u_j(t) \rangle. \quad (6.50)$$

С другой стороны, разница $(t - t_0)$ может быть настолько велика, что весь интеграл (6.49) стремится к постоянной величине. Если принять, что вырождение турбулентности отсутствует, то функция $u(t)$ становится стационарной случайной функцией, а $\langle u_i(t_0) u_j(t) \rangle$ оказывается функцией только $(t - t_0)$

$$\langle u_i(t_0) u_j(t) \rangle = f(t - t_0),$$

где $f(r)$ при стремлении r к бесконечности быстро стремится к нулю. Следовательно, в этом случае

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{t_0}^t \langle u_i(t_0) u_j(t) \rangle + \langle u_i(t) u_j(t_0) \rangle dt = const,$$

т.е. при $(t - t_0)$

$$D_{ij} \approx const. \quad (6.51)$$

Изложенное можно рассматривать как теоретическое обоснование ранее использованного допущения постоянства коэффициента турбулентной диффузии (см. п. 1.6, 4.3).

Таким образом, общий характер зависимости коэффициента турбулентной диффузии от времени выяснен. Вначале он равен нулю и с увеличением t возрастает сначала линейно, затем более медленно и, наконец, стремится к постоянному значению. Следует заметить, что уравнение (6.48) получено в предположении однородности поля турбулентности, тогда как в большинстве практических задач отсутствие пространственной однородности весьма заметно (см., например, гл. 4). Применяя уравнение (6.48) к любой практической задаче, следует вводить поправку на неоднородность турбулентности. Однако существует ряд практических случаев, например потоки в аэродинамических и вентиляционных трубах, в атмосфере, когда турбулентность

близка к однородной и где использование уравнения (6.48) вполне допустимо.

6.4. Турбулентная диффузия как Марковский процесс с «памятью»

Представим себе город, в котором все улицы параллельны двум осям x и y декартовой системы координат и расположены на одинаковом расстоянии друг от друга. Если «пьяница» совсем лишен «памяти», то на каждом перекрестке вероятность того, что он выберет любую из четырех улиц, равна $\frac{1}{4}$. Траектория движения «пьяницы» в зависимости от времени t определяется совокупностью двух случайных функций $x(t)$ и $y(t)$. Индекс соответствует данному эксперименту (т.е. данному переходу, проделанному рассматриваемым «пьяницей»). С этой задачей проведены довольно интересные исследования.

Весьма примечателен следующий результат. Случайное блуждание может быть определено в пространстве любого числа измерений (1, 2, 3), однако двумерный и трехмерный случаи существенно различаются. В двумерном случае вероятность того, что «пьяница», отправляющийся из начала координат 0, через некоторый промежуток времени достигнет любого заданного пункта P , равна единице, тогда как в трехмерном случае эта вероятность равна только 0,35.

Случайное блуждание, не зависящее от своей предыстории, является примером так называемых марковских процессов. Схема марковского процесса, оказавшегося столь плодотворным при исследовании броуновского движения (см. п. 1.3), тем не менее, слишком проста для применения ее к теории турбулентности. Вероятность положения P частицы в любое время $t > s$ должна зависеть не только от известного положения Q в момент времени s , но также по меньшей мере от некоторой части траектории частицы перед s .

Представим одномерный случайный переход «пьяницы», сохранившего некоторую «память». Рассмотрим большое число не взаимодействующих между собой частиц, начинающих двигаться

по прямой из начала координат с постоянной скоростью u в течение промежутка времени τ . За время τ каждая частица проходит расстояние $d=u\tau$, причем в начальный момент половина частиц движется в одном направлении (направо) $(+u)$, а другая половина – в противоположном направлении (налево) $(-u)$. С этого момента после каждого промежутка времени τ каждая частица начинает новое частичное движение и может либо продолжать двигаться в том же направлении, либо двигаться в противоположном. Процесс продолжается в течении большого числа интервалов времени и частичных движений. Пусть плотность вероятности $(n,)$ дает дробное число частиц, которые находятся на расстоянии d справа от начала координат $(+x)$ в моменты времени $n\tau$. Вероятность того, что после момента времени $n\tau$ в точке d частица, чье первоначальное движение было направлено вправо (направление $+$) и чье последующее движение будет иметь то же направление, обозначена через $P_{\uparrow\uparrow}(\tau, \tau + 1)/(\tau + 2)$. Точно таким же образом вероятность, что частица, двигавшаяся в первый промежуток времени направо, изменит свое направление, обозначена через $P_{\uparrow\downarrow}(\tau, \tau + 1)/\tau$. Для движения частицы в промежутке времени после момента $t = n\tau$ имеются четыре различные вероятности, которые можно сокращенно обозначить следующим образом

$$\begin{aligned}
 P_{\uparrow\uparrow}(\tau, \tau + 1)/(\tau + 2) &= p, & P_{\downarrow\downarrow}(\tau, \tau + 1)/\tau &= q, \\
 P_{\uparrow\downarrow}(\tau, \tau - 1)/\tau &= p\phi, & P_{\downarrow\uparrow}(\tau, \tau - 1)/\tau &= q\phi
 \end{aligned}
 \tag{6.52}$$

Очевидно, что

$$p + q = 1, \quad p\phi + q\phi = 1.
 \tag{6.53}$$

В случае изотропной турбулентности $p=p'$ и $q=q'$. Для анизотропного случая, если за предпочтительное направление движения принимается движение вправо, получим

$$k = p - p' > 0.
 \tag{6.54}$$

Корреляция между направлениями движения в последовательные промежутки времени для частиц, движущихся вправо, равна $c=p-q$, а частиц, движущихся влево, $c'=p'-q'=c-2k$. Корреляция между направлениями движения в течение не следующих один за другим интервалов (разделенных) здесь считается равной нулю.

Пусть $(n,)$ - число частиц, приходящих слева, $(n,)$ - число частиц, приходящих справа, при общем числе $(n,)$. Тогда

$$\square(n+i, \square+j) = \square(n+i, \square+j) + \square(n+i, \square+j),$$

где i и j - любые целые числа, причем такие, что величина $(n+i)$ всегда неотрицательна, а $(+j)$ принимает любое положительное или отрицательное целое значение либо нуль. Символически данное уравнение можно записать в таком виде

$$\square_{i,j} = \square_{i,j} + \square_{i,j}. \quad (6.55)$$

Число частиц, находящихся в данной точке в определенный момент времени, может быть также выражено через сумму частиц, которые находятся на расстоянии единицы длины вправо, поправ туда слева, и числа частиц, находящихся слева и поправших туда справа, т.е.

$$\square_{i,j} = \square_{i+1,j+1} + \square_{i+1,j+1}. \quad (6.56)$$

Частицы, двигающиеся вправо, состоят как из частиц с постоянным направлением движения, так и частиц, недавно изменивших свое направление. Так, например,

$$\square_{i,j} = p\square_{i-1,j-1} + q\square_{i-1,j-1} \quad (6.57)$$

и

$$\square_{i,j} = p\square_{i-1,j+1} + q\square_{i-1,j+1}, \quad (6.58)$$

где p , p' , q и q' определены равенствами (6.52). Из уравнений (6.55-6.58) можно получить разностное уравнение для

$$\square_{i,j} = (1-p-pc)\square_{i-2,j} + p\square_{i-1,j-1} + p\square_{i-1,j+1}. \quad (6.59)$$

Для изотропной турбулентности $p=p'$, и из (6.59), полагая $i=+1$, а $j=0$, получаем

$$\bar{\rho}(n+1, \bar{\rho}) = p \bar{\rho} \bar{\rho} (n, \bar{\rho} - 1) + \bar{\rho} (n, \bar{\rho} + 1) \bar{\rho} - c \bar{\rho} (n - 1, \bar{\rho}). \quad (6.60)$$

Для анизотропной турбулентности уравнение (6.59) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(n+1, \bar{\rho}) = & \frac{1+c}{2} \bar{\rho} \bar{\rho} (n, \bar{\rho} - 1) + \bar{\rho} (n, \bar{\rho} + 1) \bar{\rho} - \\ & - c \bar{\rho} (n - 1, \bar{\rho}) - k \bar{\rho} \bar{\rho} (n, \bar{\rho} + 1) + \bar{\rho} (n - 1, \bar{\rho}). \end{aligned} \quad (6.61)$$

Влияние анизотропии здесь описывается только последним членом.

Выведем уравнение турбулентной диффузии для непрерывного распределения, для чего выполним предельный переход в разностном уравнении (6.61) при 0 и n .

В таком предельном процессе (n) можно заменить на t ; $\bar{\rho}$ на dt , d на u и d на dy . Разлагая в ряд Тейлора, получим

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(n+1, \bar{\rho}) = & \bar{\rho}(t+dt, y) = \bar{\rho}(t, y) + \frac{\bar{\rho}'(t, y)}{\bar{\rho} t} dt + \\ & + \frac{\bar{\rho}''(t, y)}{\bar{\rho} t^2} \frac{dt^2}{2!} + \dots = \bar{\rho}(t, y) + \frac{\bar{\rho}'(t, y)}{\bar{\rho} t} dt + \\ & + \frac{\bar{\rho}''(t, y)}{\bar{\rho} t^2} \frac{dt^2}{2!} + \dots, \end{aligned} \quad (6.62)$$

где $(t, y) = (t, y)$. Здесь (t, y) использована вместо (t, y) в случае непрерывного распределения. Подставляя (6.62) и аналогичные ему выражения для других членов в уравнении (6.61), получим

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{\bar{\rho}'}{\bar{\rho} t} (-1+c-k) dt + \frac{\bar{\rho}'}{\bar{\rho} y} (-k) dy + \\ & + \frac{\bar{\rho}''}{\bar{\rho} t^2} (-1+c-k) \frac{(dt)^2}{2!} + \frac{\bar{\rho}''}{\bar{\rho} y^2} (1+c-k) \frac{(dy)^2}{2!} + \end{aligned} \quad (6.63)$$

$$+ \frac{\overline{\eta^3}}{\overline{\eta^3}} (-k) \frac{(dy)^3}{3!} + \frac{\overline{\eta^3}}{\overline{\eta^3}} (-1+c-k) \frac{(dt)^3}{3!} + O\left[\frac{(dy)^4}{4!}, \frac{(dt)^4}{4!}\right].$$

Рассмотрим теперь отдельные случаи, представляющие интерес.

А. Когда частицы движутся совершенно беспорядочно, корреляция между направлениями движения отсутствует, $c=0$. Предположим, кроме того, что турбулентность изотропна, $k=0$. Если $dy \neq 0$ при $dt \neq 0$, так что

$$\frac{(dy)^2}{2dt} = D_t, \quad (6.64)$$

то уравнение (4.63) принимает вид

$$\frac{\overline{\eta}}{\overline{\eta t}} = D_t \frac{\overline{\eta^2}}{\overline{\eta^2}}. \quad (6.65)$$

Это обычное уравнение турбулентной диффузии. При выводе его используются следующие предположения: предполагается существование соотношения (4.64), означающего, что частицы движутся с бесконечной скоростью, и предполагается, что корреляция между направлениями движения отсутствует. Оба эти предположения, очевидно, неудовлетворительны.

Б. Рассмотрим теперь случай идеальной корреляции, $c=1$, в изотропной среде, $k=0$. Примем также, что $dy \neq 0$ при $dt \neq 0$ так, что

$$\left[\frac{dy}{dt} \right]^2 = u^2. \quad (6.66)$$

Уравнение (6.63) при этом переходит в волновое уравнение

$$\frac{\overline{\eta^2}}{\overline{\eta t^2}} = u^2 \frac{\overline{\eta^2}}{\overline{\eta^2}}. \quad (6.67)$$

Эта модель процесса лучше, чем описываемая уравнением (4.65), в том отношении, что здесь скорость частиц уже конечна.

Однако предположение об идеальной корреляции ($c=1$) все же вызывает возражение.

В. Предположим, что $c=1$, а $k=0$, т.е. диффузия изотропна и имеет место неидеальная корреляция. Далее примем, что $dy=0$ и $c=1$ при $dt=0$, так что

$$\left\langle \frac{dy}{dt} \right\rangle^2 = u^2, \quad \frac{1-c}{dt} = \frac{1}{A}. \quad (6.68)$$

Уравнение (6.63) при этом принимает вид

$$\frac{\langle y^2 \rangle}{\langle t^2 \rangle} + \frac{1}{A} \frac{\langle y \rangle}{\langle t \rangle} = u^2 \frac{\langle y^2 \rangle}{\langle y \rangle^2}. \quad (6.69)$$

Данное телеграфное уравнение изотропной турбулентной диффузии получено Гольдштейном. Оно описывает процесс диффузии при непрерывных во времени движениях частиц, так что $c=1$, а все перемещения происходят с конечной скоростью. Эти предположения более обоснованы, чем гипотезы, принятые в первых двух случаях.

Г. Распространим уравнение (6.69) на анизотропный случай $c \neq 1$ и $k \neq 0$. Для этого примем, что предельный переход при $dt=0$, $dy=0$, $c=1$, $k=0$ совершается так, что

$$\left\langle \frac{dy}{dt} \right\rangle^2 = u^2, \quad \frac{1-c}{dt} = \frac{1}{A}, \quad \frac{k}{dt} = \frac{1}{B}. \quad (6.70)$$

В этом случае уравнение (6.63) принимает следующий вид

$$\frac{\langle y^2 \rangle}{\langle t^2 \rangle} + \left\langle \frac{1}{A} + \frac{1}{B} \frac{\langle y \rangle}{\langle t \rangle} + \frac{u}{B} \frac{\langle y \rangle}{\langle y \rangle} - u^2 \frac{\langle y^2 \rangle}{\langle y \rangle^2} \right\rangle = 0. \quad (6.71)$$

В заключении отметим, что между уравнением диффузии Гольдштейна (6.69) или (6.71) и обычным уравнением диффузии (6.65) или (6.48) существует принципиальное различие. Уравнение диффузии (6.69) или (6.71) является уравнением гиперболического типа, когда как прежнее уравнение диффузии (6.65) или (6.48) – параболическим уравнением. Следует заметить, что уравнение Гольдштейна выведено на более рациональной основе, и,

следовательно, можно заключить, что оно более точно описывает явление турбулентной диффузии.

**ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ
И ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ**

Задачи

- В результате некоторого процесса вязкость идеального газа увеличилась в 2 раза, а коэффициент диффузии – в 4 раза. Как и во сколько раз изменилось давление газа ?
- Как изменится коэффициент диффузии D идеального газа, если его объем увеличить в n раз
а) изотермически; б) изобарически.
- Идеальный газ состоит из жестких двухатомных молекул. Как и во сколько раз изменится коэффициент диффузии D , если объем газа адиабатически уменьшить в $n=10$ раз ?
- Найти показатель политропы n процесса, совершаемого идеальным газом, при котором остается неизменным коэффициент диффузии.
- Оценить промежуток времени, через который аммиак (NH_3) будет обнаружен на расстоянии 10 см от бутылки, после того, как ее открыли. $D \sim 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.
- Оценить коэффициент диффузии молекулы кислорода в воздухе при нормальных условиях.
- Оценить радиус молекулы кислорода на основании измерения коэффициента диффузии при нормальных условиях: $D=1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.
-
- Оценить коэффициент диффузии газа H_2 низкой концентрации

при его диффузии в воздухе. Эксперимент дает при $t=20$ С и $P=1$ атм величину $D=6.3 \cdot 10^{-5}$ м²/с.

- а) Вывести закон Грэхема, который утверждает, что «скорость диффузии молекул газа обратно пропорциональна квадратному корню из массы молекулы»;
 - б) Показать, что скорость диффузии обратно пропорциональна квадрату плотности;
 - в) Какой газ будет диффундировать быстрее, кислород или азот? Насколько быстрее (в процентах) ?
- Коэффициент диффузии пепсина в воде при 20 С равен $9,0 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Оценить размеры и массу молекулы пепсина. Вязкость воды при 20 С равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ Па с.
 - Оценить среднюю толщину «слоя» крови, который течет через мембраны легких. Почему эта величина так важна при определении скорости переноса альвеолярного кислорода в кровь ?
 - Внутри твердого тела диффундирует вещество, нанесенное на его поверхность в виде тонкого слоя (выпаривание раствора).
 - А) Показать, что по истечении времени t концентрация n примесных атомов в твердом теле зависит от расстояния x от поверхности следующим образом:

$$n = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-x^2/4Dt}$$

Б) Построить график этого решения.

В) Оценить относительное количество атомов, которые продиффундировали по крайней мере на удвоенное среднеквадратичное расстояние.

- Толщина слоя окисла, образованного на плоском металлическом образце, возрастает с течением времени. Предположим, что в атмосфере концентрация кислорода такая же, как в поверхностном слое окисла, а концентрация кислорода на границе окисел-металл все время имеет меньшее постоянное

значение. Пусть скорость утолщения окисного слоя определяется скоростью диффузии кислорода в этом слое.

Показать, что в этих условиях толщина слоя x зависит от времени t как

$$x = B\sqrt{t}$$

где B – постоянная.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Курс «Диффузионные процессы в стационарных газовых потоках» является логическим продолжением курсов «Аэрогидромеханика», «Тепломассоперенос», законы и уравнения в которых дополняются разными постулатами. Таким образом, совокупность перечисленных курсов охватывает теорию и практику широкого курса физических явлений, без знания которых невозможно представить современного специалиста.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

1. Основные понятия диффузии: примесь, концентрация, диффузионный поток.
2. Закон Фика, коэффициент диффузии.
3. Молекулярная диффузия. Вывод уравнения молекулярной диффузии.
4. Самодиффузия. Коэффициент самодиффузии.
5. Броуновское движение, длина свободного пути, траектория частицы.
6. Дифференциальное уравнение одномерного движения частицы при броуновском движении.
7. Уравнение диффузии в потоке.
8. Диффузия в турбулентном потоке.
9. Подобие диффузионных и тепловых процессов.
10. Методы решения уравнений диффузии:
 - метод разделения переменных;
 - метод интегральных преобразований;
 - метод функций Грина.
11. Коэффициент диффузии и его определение.
12. Диффузия в жидкостях.
13. Диффузия в твердых телах.
14. Термодиффузия.
15. Бародиффузия.
16. Термодиффузионный бароэффект.
17. Типичные задачи диффузионных процессов:
 - взаимодиффузия жидкостей и газов;
 - выравнивание поля концентрации в различных условиях;
 - диффузия примеси, введенной в поток жидкости.
18. Исследование диффузии на основе интегральных соотношений характеристик турбулентности.
19. Полуэмпирический анализ турбулентной диффузии.
20. Вероятностный анализ турбулентной диффузии.
21. Турбулентная диффузия как марковский процесс с «памятью».

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко А.А., Соколов В.И., Дымнич А.Х., Уваров П.Е. Основы технической механики жидкостей и газов. - Луганск: Издательство ВУГУ, 1998. - 272 с.
2. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
3. Недопекин Ф.В. Теория тепломассопереноса: Учебное пособие. – Донецк: ДонГУ, 1991. – 172 с.
4. Недопекин Ф.В. Физико-химическая гидродинамика: Учебное пособие. – Донецк: Издательство УкрНТЭК, - 2002. – 106 с.
5. Недопекин Ф.В., Ступин А.Б. Феноменологическая и статистическая теория неравновесных процессов. –Донецк: ДонНУ, 2006. – 119 с.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика от тепловых двигателей до диссипативных структур. –М.: Мир, 2002. – 461 с.
7. Стратонович Р. Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. — М.: Наука, 1994.
8. Ступин А.Б., Недопекин Ф.В. Феноменологическая теория неравновесных процессов. - Донецк: ДонНУ, 1997. – 57 с.

Дополнительная

9. Бай Ши-и. Турбулентное течение жидкостей и газов. - М.: ИЛ, 1962. – 344 с.
10. Вейник А.и. Термодинамика. – Минск: Высшая школа, 1968. – 464 с.
11. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. – М.: Наука, 1974. – 544 с.
12. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомол А.С. Теплопередача. – М.: Энергия, 1969. – 440 с.

13. Кикоин И.К., Кикоин А.К. Молекулярная физика. – М.: Физматгиз, 1963. – 500 с.
14. Левич В. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Из-во АН СССР, 1952. – 623 с.
15. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
16. Седов Л.И. Методы подобия и размерности в механике. – М.: Наука, 1981. – 448 с.
17. Соколов В.И., Коваленко А.А., Минин С.А. Критериальный подход к анализу диффузионных процессов в турбулентных потоках. - Луганск: ВУГУ, 1999. -18 с.
18. Хинце И.О. Турбулентность. - М.: Физматгиз, 1963.- 680 с.
19. Хоблер Т. Массопередача и абсорбция. – Л.: Химия, 1964. – 479 с.
20. Rosenov W.M., Hartneet J.P. Handbook of Heat Transfer Fundamentals. – N.-Y.: MacGrow Hill book Company, 1985. – 1374 p.
21. De Groot S.R., Masur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. — Amsterdam: North Holland, 1969. (Русский перевод: Де Гроот С. Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.)
22. Forland K. S. Irreversible Thermodynamics: Theory and Applications.—N.Y.: John Wiley, 1988.
23. Naase R. Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: Dover, 1990. (Русский перевод: Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. — М.: Мир, 1967.)
24. Prigogine I. Etude Thermodynamique des Processus Irreversibles. — Liege: Desoer, 1947. (Русский перевод: Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. — М.: ИЛ, 1960.)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Г Л А В А 1	
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ	7
1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ДИФФУЗИИ	7
1.2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ	8
1.3. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ	17
1.4. УРАВНЕНИЕ ДИФФУЗИИ В ПОТОКЕ	23
1.5. ДИФФУЗИЯ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ	28
1.6. АНАЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА	35
Г Л А В А 2	
КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА	40
2.1. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА	40
2.2. МЕТОД ЭНСКОГО-ЧЕПМЕНА	45
2.3. УРАВНЕНИЕ ПЕРВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТОГО ГАЗА И ЕГО РЕШЕНИЕ	47
2.4. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТОГО ГАЗА	50
2.5. КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ПРОСТОГО ГАЗА	53
2.6. УРАВНЕНИЯ ПЕРВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ.	56
2.7. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ И ТЕРМОДИФФУЗИИ	58
2.8. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ	62
2.9. КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМОДИФФУЗИИ	64
2.10. УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ	65
2.11. ЧАСТОТА СТОЛКНОВЕНИЙ И ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА. НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ЭНСКОГА-ЧЕПМЕНА	69
2.12. УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ЭНСКОГА-ЧЕПМЕНА.	72
Г Л А В А 3	
МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ДИФФУЗИИ	74

3.1. МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕРЕМЕННЫХ В РЕШЕНИИ УСЕЧЕННЫХ УРАВНЕНИЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФфуЗИИ	74
3.2. МЕТОД ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ	92
3.3. МЕТОД ФУНКЦИЙ ГРИНА	99
3.4. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ В РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЯ ДИФфуЗИИ В ПОТОКЕ	106
3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ	118
3.6. ДИФфуЗИЯ И ТЕРМОДИФфуЗИЯ В МЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ	133
3.7. БАРОДИФфуЗИЯ	142
3.8. БАРОЭФФЕКТ	145
Г Л А В А 4	
ОСНОВЫ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	152
4.1. ЛИНЕЙНЫЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ	153
4.2. СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНСАГЕРА И ПРИНЦИП СИММЕТРИИ	158
4.3. СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНСАГЕРА	159
4.4. ПРИНЦИП СИММЕТРИИ	162
4.5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	164
4.6. ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА	166
4.7. ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ	167
4.8. ДИФфуЗИЯ	169
4.9. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В АНИЗОТРОПНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	177
4.10. ТЕРМОДИФфуЗИЯ	179
Г Л А В А 5	
ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ ДИФфуЗИИ	185
5.1. ВЗАИМОДИФфуЗИЯ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ	185
5.2. ВЫРАВНИВАНИЕ ПОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ В ТРУБЕ ПРИ ТОЧЕЧНОМ ИСТОЧНИКЕ	192
5.3. ВЫРАВНИВАНИЕ ПОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ В ТРУБЕ ПРИ КРУГОВОМ ИСТОЧНИКЕ	194
5.4. ДИФфуЗИЯ ПРИМЕСИ, ВВЕДЕННОЙ В ПОТОК ЖИДКОСТИ В КРУГЛОЙ ТРУБЕ	196

Г Л А В А 6

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ТУРБУЛЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ	202
6.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИНТЕГРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТУРБУЛЕНТНОСТИ	203
6.2. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТУРБУЛЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ	210
6.3. ВЕРОЯТНОСТНЫЙ АНАЛИЗ ТУРБУЛЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ	211
6.4. ТУРБУЛЕНТНАЯ ДИФФУЗИЯ КАК МАРКОВСКИЙ ПРОЦЕСС С «ПАМЯТЬЮ»	216
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ И ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ	223
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	226
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ	227
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	228

Навчальне видання

Недоп'юкін Федір Вікторович
Коваленко Алім Олексійович
Соколов Володимир Ілліч
Калюжний Геннадій Сергійович
Андрійчук Микола Данилович

ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ
В СТАЦІОНАРНИХ ГАЗОВИХ ТЕЧІЯХ

Техн. редактор Т.М. Драгозов
Оригінал-макет О.В. Могильна

Підписано до друку 05.02.2004.

Формат 60×84¹/₁₆ Папір типограф. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. 9,3. Обл.-вид. арк. 10,2.

Тираж 100 екз. Вид. № 385. Замов № _____. Ціна договірна.

Видавництво

Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

Адреса видавництва : 91034, м. Луганськ, кв. Молодіжний, 20а

Телефон: 8 (0642) 41-34-12, **факс.** 8 (0642) 41-31-60

E-mail: uni@snu.edu.ua

http: www.snu.edu.ua