

УДК 532.72

© 2001 г. В.А. Городцов

**КОНЕЧНАЯ СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ
В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СПЛОШНОЙ СРЕДЕ**

Показано, что вопрос о конечности скорости распространения возмущений концентрации примеси в многокомпонентной жидкости может быть увязан с соответствующим разделением энергии на внутреннюю и макроскопическую. Если за макроскопическую принимать полную кинетическую энергию смеси компонент в сумме с потенциальной энергией внешних сил, то в рамках локально равновесной линейной термодинамики необратимых процессов диффузия описывается уравнениями гиперболического типа. В силу относительной малости времени локальной релаксации для достаточно крупномасштабных возмущений уравнения упрощаются до обычных уравнений диффузии параболического типа.

Физические представления о конечности скорости распространения сигналов неоднократно заставляли возвращаться к пересмотру обычных теорий диффузии и теплопроводности, выводы которых противоречат ожидаемой конечности [1, 2]. По-видимому, впервые гиперболическое уравнение диффузии (телеграфное уравнение), свободное от парадокса бесконечной скорости, было получено при анализе случайных блужданий В.А. Фоком еще в 1926 г. [3]. Необходимый термодинамический пересмотр произошел гораздо позднее и увязывался с обобщением сформировавшейся к тому времени термодинамики необратимых процессов. Однако часто оно было формальным [4] или опиралось на аксиоматическое введение памяти в связующие зависимости термодинамических потоков и сил [5], на введение диссипативных термодинамических потоков в число определяющих термодинамическое состояние параметров [6] и, наконец, на формальную аксиоматику "рациональной термодинамики" [7]. Ниже будет показано, что значительного обобщения термодинамики необратимых процессов при этом не требуется – достаточно при использовании традиционной локально равновесной термодинамики необратимых процессов в теории сплошных сред применить нестандартное и, по-видимому, более приемлемое разбиение полной плотности энергии смеси на кинетическую и внутреннюю. Вопрос о подобном усовершенствовании традиционного построения с выделением из полной энергии кинетической энергии диффузии, а не кинетической энергии центра масс смеси, был справедливо поставлен в монографии [8] (см. гл. III, § 4); однако не были проанализированы следствия такого разбиения и, в частности, гиперболический характер соответствующего уравнения диффузии.

В каждой материальной точке многокомпонентной сплошной среды отдельные компоненты характеризуются массовыми плотностями $\rho_{(n)}$, скоростями $\mathbf{v}_{(n)}$ и т.п. (во избежание путаницы между номерами компонент среды и векторными и тензорными индексами будем заключать первые в круглые скобки). Ограничимся рассмотрением жидких смесей с двумя компонентами без химических реакций. Тогда полная плотность и количество движения получаются сложением, при котором n принимает значения 1 и 2, и уравнения сохранения массы отдельных компонент и смеси записываются в виде (далее знак суммы относится к суммированию по компонентам)

$$\frac{\partial \rho_{(n)}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_{(n)} \mathbf{v}_{(n)}) = 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

$$\rho = \sum \rho_{(n)}, \quad \rho \mathbf{v} = \sum \rho_{(n)} \mathbf{v}_{(n)}$$

При использовании массовых концентраций компонент, относительных (по отношению к движению центра масс) скоростей и "диффузионных потоков"

$$c_{(n)} \equiv \rho_{(n)} / \rho, \quad \mathbf{w}_{(n)} \equiv \mathbf{v}_{(n)} - \mathbf{v}, \quad \mathbf{J}_{(n)}^c \equiv \rho_{(n)} \mathbf{w}_{(n)} \quad (1)$$

их можно переписать также следующим образом

$$\rho \frac{dc_{(n)}}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_{(n)}^c = \frac{\partial(\rho c_{(n)})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho c_{(n)} \mathbf{v} + \mathbf{J}_{(n)}^c) = 0, \quad \Sigma c_{(n)} = 1, \quad \Sigma \mathbf{J}_{(n)}^c = 0 \quad (2)$$

В аналогичном дифференциальном виде могут быть записаны основные соотношения баланса, отражающие другие законы сохранения в отсутствие источников. Так баланс количества движения для отдельных компонент и для смеси в целом представляется уравнениями (в дальнейшем внешними силовыми источниками будем пренебрегать для упрощения)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_{(n)} v_{(n)i})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_{(n)} v_{(n)i} v_{(n)\alpha} - \tau_{(n)i\alpha}) &= 0 \\ \rho \frac{dv_i}{dt} - \frac{\partial \tau_{\alpha i}}{\partial x_\alpha} &= \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho v_i v_\alpha - \tau_{\alpha i}) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\tau_{ij} \equiv \Sigma (\tau_{(n)ij} - w_{(n)i} w_{(n)j}) = -p \delta_{ij} + \sigma_{ij}$$

Хотя вопрос о записи баланса плотности полной энергии решается столь же просто, если под e и $\mathbf{J}^e$ понимается полная удельная энергия и ее поток, а под $e_{(n)}$, $\mathbf{J}_{(n)}^e$ и $P_{(n)}^e$ — удельная энергия, поток и производство компоненты n ,

$$\frac{\partial \rho_{(n)} e_{(n)}}{\partial t} + \operatorname{div} \{ \mathbf{J}_{(n)}^e + \rho_{(n)} e_{(n)} \mathbf{v}_{(n)} \} = P_{(n)}^e, \quad \rho \frac{de}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}^e = 0$$

$$\rho e = \Sigma \rho_{(n)} e_{(n)}, \quad \mathbf{J}^e = \Sigma \{ \mathbf{J}_{(n)}^e + \rho_{(n)} e_{(n)} \mathbf{w}_{(n)} \}, \quad \Sigma P_{(n)}^e = 0$$

при рассмотрении баланса внутренней энергии на основе приведенных соотношений возникают разночтения в выделении кинетической энергии из полной энергии смеси. Если, как обычно, под кинетической энергией смеси понимать кинетическую энергию центра масс $\rho v^2/2$, то дальнейший термодинамический анализ приводит к известному закону Фика [8–10]. Процесс диффузии тогда описывается уравнениями в частных производных параболического типа, и при этом имеет место парадокс неограниченных скоростей малых длинных возмущений. Однако следует обратить внимание на возможность другого выбора, при котором из плотности энергии выделяется вся кинетическая энергия смеси

$$\frac{1}{2} \Sigma \rho_{(n)} v_{(n)}^2 = \frac{1}{2} \rho v^2 + \frac{1}{2} \Sigma \rho_{(n)} w_{(n)}^2$$

как характеризующая макроскопическое движение (см. краткое обсуждение этого в [8]). Тогда для внутренней энергии, отражающей энергию тепловых движений и короткодействующих межатомных взаимодействий, будет выполняться соотношение баланса

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}^q &= \tau_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} - \Sigma \mathbf{J}_{(n)}^c \cdot \left(\frac{d\mathbf{w}_{(n)}}{dt} + \nabla \frac{w_{(n)}^2}{2} \right) \\ \varepsilon &= e - \Sigma \frac{c_{(n)}}{2} v_{(n)}^2, \quad J_i^q = J_i^e + v_\alpha \tau_{i\alpha} - \Sigma \frac{\rho_{(n)}}{2} w_{(n)}^2 w_{(n)i}, \quad e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \end{aligned}$$

Оно получается вычитанием из уравнения полной энергии уравнения кинетической энергии, а последнее является простым следствием уравнений движения (3) при отсутствии внешних сил.

Приведенные следствия законов сохранения нужно дополнить соотношениями термодинамического характера. В рамках обычной гипотезы локального термодинамического равновесия текущей среды это, прежде всего, соотношения для функций состояния, например для внутренней энергии

$$\varepsilon = \varepsilon(s, \rho, c_1, c_2), \quad d\varepsilon = T ds + p \rho^{-2} d\rho + \Sigma \mu_{(n)} dc_{(n)}$$

Многокомпонентность среды отражается, кроме зависимости состояния от концентраций компонент, в появлении сопряженных им химических потенциалов $\mu_{(n)}$ в дифференциальном соотношении Гиббса. Используемое здесь однотемпературное приближение для описания двухкомпонентной смеси не противоречит примененному выше выделению из полной энергии кинетической энергии диффузии. С точки зрения кинетической теории этой температурой предопределяются средние скорости тепловых движений молекул каждой из компонент, а внутренняя энергия обязана статистическому разбросу их скоростей относительно таких средних. Тем самым, естественно при определении внутренней энергии выделять из полной сумму кинетических энергий компонент смеси, а не энергию их центра масс.

Поскольку между концентрациями и потоками компонент имеются связи, отраженные в формулах (2), то одну из компонент удобно исключить из явного рассмотрения, принимая другую за "примесь в растворе" концентрации $c \equiv c_{(1)}$, а также ввести следующие переобозначения:

$$\mathbf{J} \equiv \mathbf{J}_{(1)}^c, \quad \mu \equiv \mu_{(1)} - \mu_{(2)}, \quad \mathbf{w} \equiv \mathbf{w}_{(1)} - \mathbf{w}_{(2)} = \mathbf{v}_{(1)} - \mathbf{v}_{(2)} \quad (4)$$

Тогда приведенное выше уравнение баланса внутренней энергии вместе с несколько упростившимся соотношением Гиббса

$$d\epsilon = Tds + p\rho^{-2}d\rho + \mu dc$$

и уравнениями баланса масс позволяют выписать уравнение баланса энтропии (в нем $\mathbf{J}^s$ и P^s – поток и производство энтропии)

$$\rho \frac{ds}{dt} + \text{div } \mathbf{J}^s = P^s \geq 0, \quad T\mathbf{J}^s = \mathbf{J}^q - \mu\mathbf{J}$$

$$TP^s = \sigma'_{\alpha\beta} e'_{\alpha\beta} - \mathbf{J}^s \cdot \nabla T - \mathbf{J} \cdot \left(\nabla \mu + \frac{d\mathbf{w}}{dt} + \nabla \frac{w_{(1)}^2 - w_{(2)}^2}{2} \right) + \frac{1}{3} \sigma_{\gamma\gamma} e_{\alpha\alpha}$$

Неотрицательное производство энтропии представляется здесь суммой билинейных произведений скалярных, векторных и тензорных термодинамических потоков $\sigma_{\gamma\gamma}/3$, $\mathbf{J}^s$, $\mathbf{J}$, σ'_{ij} на термодинамические силы соответствующей тензорной размерности $e_{\alpha\alpha}$, ∇T , $\nabla \mu + d\mathbf{w}/dt$, e'_{ij} . Как обычно, здесь из тензоров второго ранга выделяются шаровые части, а оставшиеся девиаторные обозначения такими же буквами со штрихами. В предположении малости отклонения системы от термодинамического равновесия между ними должны быть линейные связи. В рамках этой точности в предпоследнем выражении термодинамической силы опускаем нелинейное выражение с градиентом кинетической энергии диффузии $\nabla(w_{(1)}^2 - w_{(2)}^2)/2$. Поскольку в изотропной среде перекрестные связи между характеристиками разной тензорной размерности в линейном приближении невозможны, то (с учетом соотношений симметрии Онзагера для векторных явлений) получаем соотношения

$$\sigma_{\alpha\alpha} = 3\zeta e_{\beta\beta}, \quad \sigma'_{ij} = 2\eta e'_{ij}$$

$$\mathbf{J} = -\alpha \left(\nabla \mu + \frac{d\mathbf{w}}{dt} \right) - \beta \nabla T, \quad \mathbf{J}^s = -\beta \left(\nabla \mu + \frac{d\mathbf{w}}{dt} \right) - \frac{\gamma}{T} \nabla T \quad (5)$$

$$TP^s = \zeta e_{\alpha\alpha}^2 + 2\eta (e'_{\alpha\beta})^2 + \frac{\kappa}{T} (\nabla T)^2 + \frac{1}{\alpha} \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \geq 0, \quad \kappa \equiv \gamma - \frac{\beta^2}{\alpha} T$$

Из них видно, что в случае изотропной жидкости многокомпонентность в отсутствие химических реакций не сказывается на вязких явлениях, и течение жидкости будет описываться теми же уравнениями Навье – Стокса, что и для однокомпонентной среды. Непосредственного обратного влияния на векторные (диффузию и теплопроводность) и скалярные термодинамические процессы вязкие процессы также не оказывают.

Требование неотрицательности квадратичной формы производства энтропии ведет к неотрицательности двух коэффициентов вязкости, коэффициента теплопроводности и еще одного дополнительного коэффициента

$$\zeta \geq 0, \quad \eta \geq 0, \quad \kappa \geq 0, \quad \alpha \geq 0 \quad (6)$$

Полученные векторные термодинамические связи удобно переписать, принимая во внимание характер зависимости химического потенциала от давления, температуры и концентрации

примеси [10], в несколько преобразованном виде

$$\mathbf{J} + \frac{d}{dt}(\theta \mathbf{J}) = -\rho D \left(\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p \right), \quad D \equiv \frac{\alpha}{\rho} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T}, \quad \theta \equiv \frac{\alpha}{\rho c(1-c)}$$

$$\mathbf{J}^s = \frac{\beta}{\alpha} \mathbf{J} - \frac{\kappa}{T} \nabla T, \quad \mathbf{J} = \rho c(1-c) \mathbf{w} \quad (7)$$

Последняя линейная связь между потоком примеси и разностью скоростей компонент следует из соотношений (1), (2), (4). В силу указанной выше неотрицательности коэффициента α неотрицательным должен быть при учете следствия термодинамической устойчивости $(\partial \mu / \partial c)_{p,T} > 0$ [10] коэффициент диффузии и время локальной релаксации потока примеси:

$$D \geq 0, \quad \theta \geq 0$$

На коэффициенты термодиффузии и бародиффузии k_T , k_p подобных ограничений нет.

Если остановиться на простейшем случае покоящейся однородной жидкости с малыми изменениями концентрации примеси и несущественными изменениями давления и температуры, то кинетические коэффициенты можно считать постоянными. Тогда, используя соотношения (2), (7), для концентрации примеси получим телеграфное уравнение

$$\theta \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c$$

т.е. уравнение гиперболического типа с конечной скоростью распространения возмущений. По соображениям размерности в этом случае выделяются характерные масштабы времени θ , длины $\sqrt{\theta D}$ и скорости $\sqrt{D/\theta}$. Возмущения с меньшими пространственными масштабами распространяются с такой скоростью, затухая повсеместно с одинаковым характерным временем. Для более крупномасштабных возмущений ($L^2/D \gg \theta$) локальная релаксация заканчивается, и имеем обычное пространственное диффузионное расплывание. Телеграфное уравнение при этом переходит в известное уравнение диффузии параболического типа. Время релаксации диффузии обычно очень мало в случае смеси на молекулярном уровне, поскольку отражает конечность малого времени свободного пробега (вывод обобщенного уравнения диффузии на основе асимптотического анализа системы кинетических уравнений Больцмана для смеси газов с учетом изменений функций распределения на таких временах был дан ранее [11, 12]). Его величина оказывается гораздо большей в случаях крупномасштабной неоднородной надмолекулярной структуры компонент смеси.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (99-01-00435).

ЛИТЕРАТУРА

1. Morse P.M., Feshbach H. Methods of Theoretical Physics. V. 1. N.Y.: McGraw-Hill, 1953. = Морс Ф., Фешбах Г. Методы теоретической физики. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 930 с.
2. Joseph D.D., Preziosi L. Heat waves // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. № 1. P. 41–73; Addendum to the paper "Heat waves". 1990. V. 62. № 2. P. 375–391.
3. Фок В.А. Решение одной задачи теории диффузии по методу конечных разностей и приложение его к диффузии света // Тр. Гос. оптич. ин-та. 1926. Т. 4. Вып. 34. 32 с.
4. Luikov A.V. Application of irreversible thermodynamics methods to investigation of heat and mass transfer // Intern. J. Heat Mass Transfer. 1966. V. 9. № 2. P. 139–152.
5. Zwanzig R. Memory effects in irreversible thermodynamics // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 4. P. 983–992.
6. Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. Extended Irreversible Thermodynamics. Berlin etc.: Springer, 1996. 383 p.
7. Truesdell C. Rational Thermodynamics. N.Y.: McGraw-Hill, 1969. 208 p.
8. de Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1962 = Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.

9. Termodinamika del processi irreversibiliti. Bologna, 1960. = Термодинамика необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 426 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 736 с.
11. Хонькин А.Д. Уравнения гидродинамики смеси газов с конечными скоростями распространения возмущений // Моделирование в механике. Новосибирск: Вц СО АН СССР. 1988. Т. 2. № 5. С. 142–147.
12. Khonkin A.D., Orlov A.V. Derivation of the modified diffusion equations in a gas mixture // Phys. Rev. Ser. E. 1994. V. 49. № 1. P. 906–909.

Москва

Поступила в редакцию
8.VI.1999