

Лекция 3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ДИФФУЗИИ

1. Математика законов Фика

Рассмотрим теперь диффузионные уравнения, связанные с законами Фика более подробно.

1.1 Однородная изотропная среда

В случае трехмерной диффузии первый закон Фика имеет вид:

$$j = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \operatorname{grad} C = -D \nabla C, \quad (1)$$

где j – поток диффузанта через единицу поверхности.

Второй закон Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \operatorname{div} \operatorname{grad} C = D \nabla^2 C. \quad (2)$$

В простейшем случае одномерной диффузии (например, диффузии в неограниченной пластине) двумя основными дифференциальными формами законов диффузии Фика являются:

$$J = -DS \frac{\partial C(x)}{\partial x} \quad (1a)$$

и

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2a)$$

Ур.1a дает скорость проникновения диффузанта через единицу поверхности некоторой среды при стационарном состоянии потока, выраженную через градиент концентрации и постоянную, называемую коэффициентом диффузии D . S - площадь поверхности, через которую проходит диффузионный поток. Второе уравнение определяет накопление диффузанта в определенной точке среды как функцию времени. Таким образом, это уравнение относится к нестационарному состоянию потока.

1.1 Неоднородная среда

В неоднородной среде, коэффициент диффузии является функцией координаты, тогда:

$D = f(x, y, z)$ и

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} C). \quad (3)$$

В анизотропной среде, диффузия идет по каждой из координатной оси со своим коэффициентом диффузии D_x , D_y и D_z .

Имеем:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (4)$$

Если воспользоваться подстановкой $\xi = \frac{x\sqrt{D}}{\sqrt{D_x}}$; $\eta = \frac{y\sqrt{D}}{\sqrt{D_y}}$; $\varsigma = \frac{z\sqrt{D}}{\sqrt{D_z}}$, то получим

обычную форму диффузионного уравнения:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \varsigma^2} \right). \quad (5)$$

Необходимо учитывать, что при осложнении диффузии другими параллельно идущими процессами ход этого комплексного процесса должен описываться выражениями, отличными от вытекающих из решений «классических» уравнений диффузии. Предположение о постоянстве D

оправдывается не всегда – часто коэффициент диффузии зависит от концентрации диффузанта, градиента концентрации, пространственной координаты и времени диффузионного эксперимента (а иногда – от всех этих параметров вместе). Несложно осуществить вывод уравнений диффузии, когда D не является постоянным. Уравнение первого закона Фика при этом остается неизменным, а при выводе уравнения второго закона D , как переменную величину не выносят за знак повторного дифференцирования.

1.2 Концентрационная зависимость коэффициента диффузии.

Если коэффициент диффузии является функцией концентрации $D = f(C)$, то в многомерном случае

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right] = \nabla(D \nabla C) = \text{div}(D \text{grad} C) \quad (6)$$

В случае одномерной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial D(C)}{\partial C} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2. \quad (7)$$

Введем обозначения: $A(C_i) = \frac{\partial D(C_i)}{\partial C_i}$; $B(C_i) = D(C_i)$, тогда Ур.7 переписется в виде:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = A(C_i) \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)^2 + B(C_i) \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (7a)$$

1.3 Временная зависимость коэффициента диффузии

Если коэффициент диффузии зависит от времени $D = f(\tau)$, то можно воспользоваться решениями уравнений для постоянного коэффициента диффузии, используя подстановку:

$$D = \frac{1}{t} \int_0^t D(\tau) d\tau. \quad (8)$$

1.4 Геометрия диффузионной среды

В уравнении (2) предполагается, что площадь поперечного сечения твердого тела, перпендикулярного диффузионному потоку S , а также параметр D постоянен. Интересно, однако, рассмотреть случай, когда они будут переменными.

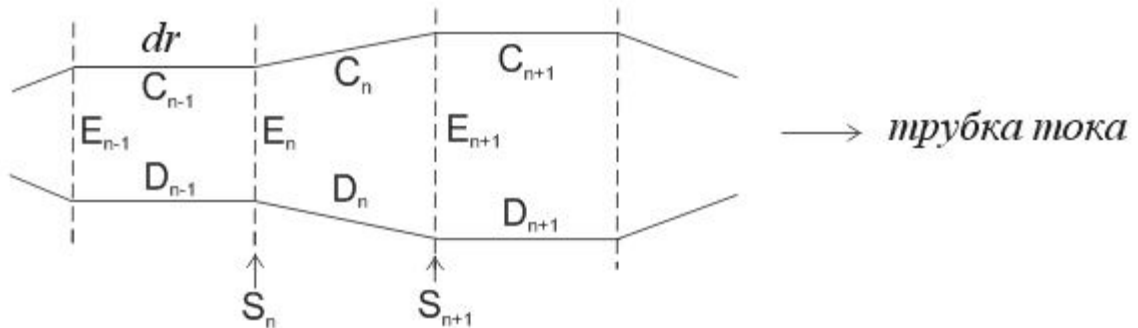


Рис.1 Деление диффузионного тока на элементарные объемы

Предположим, что площадь поперечного сечения тела, перпендикулярного диффузионному потоку S , переменна. Разобьем тело на ряд элементарных объемов длиной dr и введем понятие трубки тока.

Диффузия по такой трубке тока будет описываться общим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial r} \left(DS \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (9)$$

где r – некоторое произвольное направление (оно может быть и изогнутым).

Легко видеть, что уравнение (9) рассматривает декартовы координаты как частный случай математического описания твердого тела, которое приводит к системе трех прямолинейных ортогональных диффузионных линий. В общем случае на практике гораздо удобнее не пользоваться произвольной системой координат, а разделить твердое тело сетью линий тока в соответствии с их реальным расположением в теле. Особенно такой подход перспективен при изучении диффузии в сложных средах.

Из уравнения (9) легко получить выражения для одномерных задач, когда поверхность S является однозначной функцией координаты r , т.е. $S(r)$, или является величиной постоянной. Например, полагая $S(r) = 4\pi r^2$, мы получим дифференциальное уравнение диффузии для шара:

1) Сферические координаты

Трехмерное уравнение диффузии может быть выражено в сферических координатах r , θ и φ при помощи уравнений преобразования: $x=r\sin\theta\cos\varphi$, $y=r\sin\theta\sin\varphi$, $z=r\cos\theta$

Тогда уравнение для 2-го закона Фика принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] \quad (10)$$

Если коэффициент диффузии нельзя считать постоянным, то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin\theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \right] \quad (11)$$

2) В случае сферически симметричной диффузии (диффузия в шаре):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right], \quad (12)$$

при $D=\text{const}$ имеем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (13)$$

Если положить $S(r) = 2\pi rh$, где h – высота цилиндра ($h = \text{const}$), получим уравнение диффузии для неограниченного цилиндра ($h \gg R$, где R – радиус цилиндра).

3) Диффузия в образце цилиндрической формы.

В цилиндрической системе координат координатами являются радиус r , угол θ и расстояние вдоль оси цилиндра z . Связь цилиндрических координат с декартовыми выражается соотношениями: $x=r\cos\theta$, $y=r\sin\theta$. В этом случае выражение для 2-го закона Фика принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (14)$$

При постоянном коэффициенте диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (15)$$

4) Неограниченный цилиндр:

Если распределение концентрации зависит только от радиуса r и не зависит от координат θ и z , будет иметь место случай цилиндрической (аксиальной) симметрии; диффузия в этом случае подчиняется уравнению:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (16)$$

При $D=\text{const}$ это уравнение преобразуется к виду:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (17)$$

5) Конечный цилиндр:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (18)$$

где θ – азимутальный угол, z – направление оси цилиндра.

6) Пластина:

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}; \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (19)$$

В общем случае дифференциальное уравнение диффузии при постоянном коэффициенте D для любых координат $\xi_i = 1, 2, 3$ можно написать так:

$$\frac{\partial C(\xi_1, \xi_2, \xi_3)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = D \left\{ \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \xi_i} \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}{\alpha_i^2} \frac{\partial C(\xi_1, \xi_2, \xi_3)}{\partial \xi_i} \right\}, \quad (20)$$

где $\alpha_i^2 = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial x_j}{\partial \xi_i} \right)^2$, $j = 1, 2, 3$; x_j – декартовы координаты.

Часто дифференциальное уравнение диффузии в среде произвольной формы записывают в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^v} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^v \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right], \quad (21)$$

где параметр v определяет геометрию образца.

В частном случае

$v=0$, $-R \leq r \leq R$ – цилиндр с непроницаемой боковой поверхностью (таблетка, пластина);

$v=1$, $0 \leq r \leq R$ – цилиндр с непроницаемыми торцами;

$v=1$, $R_1 \leq r \leq R_2$ – полый цилиндр непроницаемыми торцами;

$v=2$, $0 \leq r \leq R$ – сфера (шар);

$v=2$, $R_1 \leq r \leq R_2$ – полая сфера (сферическая оболочка).

1.5 Диффузия при наличии химической реакции

При наличии химической реакции первого порядка (радиоактивного распада, постоянного удержания), диффузионное уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC, \quad (22)$$

где k – постоянная необратимой химической реакции 1-го порядка (сек^{-1}).

Уравнение 1 обычно называется уравнением диффузии при наличии стока (исчезновения) диффундирующих частиц.

Замечание. Рассмотрим уравнение:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - kC^* \quad (22a)$$

Подстановка $C^* = C \exp(-\lambda t)$ переводит (1a) в уравнение классической диффузии 1б:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (22б)$$

Действительно:

$$\frac{\partial C}{\partial t} e^{-\lambda t} - \lambda C e^{-\lambda t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} e^{-\lambda t} - \lambda C e^{-\lambda t}$$

После сокращения на экспоненту получим Ур.1б.

Решение Ур.1a имеет вид:

$$C^* = \lambda \int_0^t e^{-\lambda t} C dt + C e^{-\lambda t} \quad (22\text{в}).$$

Доказательство:

Продифференцировав Ур.1в по t получим:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \lambda C e^{-\lambda t} - \lambda C e^{-\lambda t} + \frac{\partial C}{\partial t} e^{-\lambda t} = \frac{\partial C}{\partial t} e^{-\lambda t} \quad (22\text{г})$$

а, продифференцировав по x :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \lambda \int_0^t \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} e^{-\lambda t} dt + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} e^{-\lambda t}$$

и т.к. $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, то

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \lambda \int_0^t \frac{\partial C}{\partial t} e^{-\lambda t} dt + e^{-\lambda t} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Замечая из Ур.1г получим:

$$D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} = \lambda \int_0^t \frac{\partial C^*}{\partial t} + \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad \text{или} \quad D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} = \lambda C^* + \frac{\partial C^*}{\partial t}, \quad \text{читая}.$$

При наличии источника, F , диффундирующих частиц:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + F, \quad (23)$$

где F – мощность источника.

При наличии источника (F) и стока (k):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + F - kC. \quad (24)$$

Подобное уравнение используется при описании диффузии короткоживущих радиоактивных газов, образующихся при ядерных реакциях. В эманационном методе (диффузия короткоживущего радона-220, с постоянной скоростью образующегося из находящегося в исследуемом веществе радия-224) соответственно имеем:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \lambda_2 C_2 - \lambda_1 C_1, \quad (25)$$

где λ_2 – постоянная распада и C_2 – концентрация радия, λ_1 – постоянная распада и C_1 – концентрация радона. Таким же уравнением будет описываться диффузия при наличии временного удержания атома диффузанта в ловушке (например, в дефекте): λ_1 – постоянная захвата, λ_2 – постоянная освобождения атома.

1.6 Диффузия при наличии адсорбции диффузанта

Если в процессе диффузии происходит локализация диффундирующих молекул, т.е. молекула проводит некоторое время в связанном состоянии, а потом продолжает свой путь, то:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial B}{\partial t}. \quad (26)$$

Например, если диффузия сопровождается адсорбцией диффузанта на поверхности микропор в соответствии с законом Ленгмюра, то характеристическая функция адсорбции:

$$B = \frac{C}{\alpha + \beta C}. \quad (27)$$

В стационарном состоянии выполняется условие $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ и уравнение:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (28)$$

носит название уравнение Лапласа (уравнение эллиптического типа).

Полный диффузионный поток записывается в виде:

$$J = -DS \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\Sigma}, \quad (29)$$

где S – поверхность образца, знак Σ – означает, что нас интересует градиент концентрации на поверхности тела.

Замечание. В математической физике уравнение для стационарной диффузии при наличии источника (или стока) диффузанта, Q :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{D} Q = 0$$

называется уравнением Пуассона, при $Q=0$, т.е. при отсутствии источников (стоков) диффузанта – уравнением Лапласа:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0.$$

Уравнения Лапласа и Пуассона принадлежат к дифференциальным уравнениям эллиптического типа.

2. Законы растворения

2.1 Закон Генри

Основным законом, определяющим максимальное количество вещества, которое можно ввести в твердое тело, является закон Генри:

$$C = K_p \cdot p, \quad (30)$$

где K_p - константа растворимости, p – парциальное давление газа в системе. Константа растворимости считается независимой от давления газа, но на практике это выполняется в сравнительно узком интервале давлений. Закон Генри применим только к одноатомным газам.

2.2 Закон Сивертса

В случае диффузии двухатомного газа, распадающегося на атомы при вхождении в твердое тело (например, диффузия водорода в палладии, или диффузия кислорода в серебре), справедлив закон Сивертса:

$$C = K_s \sqrt{p}. \quad (31)$$

В пористых телах и в некоторых типах дефектных или микрогетерогенных сред растворимость (адсорбция) газа определяется более сложной изотермой (Ленгмюра, Дубинина и др.), или даже суперпозицией нескольких изотерм.

3. Размерности параметров в уравнениях растворения и диффузии

При справедливости закона Генри, константа растворимости определяется как объем газа в кубических сантиметрах, приведенный к стандартной температуре и давлению, который растворен в 1 см^3 твердого тела при температуре опыта, если давление газа равно 1 атм.

Примечание. Давление – физическая величина, характеризующая интенсивность нормальных (перпендикулярных к поверхности) сил F , с которыми одно тело действует на поверхность S другого. Если силы распределены по поверхности равномерно, то давление $P=F/S$. Давление измеряется в паскалях (Па), атмосферах (атм), в мм рт.ст. и др. Паскаль – единица давления и механического напряжения СИ, названная по имени Б.Паскаля. Обозначается: Па. $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 10 \text{ дин/см}^2 = 0,102 \text{ кгс/м}^2 = 10^{-5} \text{ бар} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт.ст.} = 0,102 \text{ мм вод.ст.}$ Атмосфера, внесистемная единица давления. Нормальная или физическая атмосфера (обозначается атм) равна $101325 \text{ Па} = 1013,25 \text{ гПа} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 10332 \text{ мм вод. ст.} = 1,0332 \text{ атг}$; техн. атмосфера равна $1 \text{ кгс/см}^2 = 735,56 \text{ мм рт. ст.} = 10^4 \text{ мм вод. ст.} = 98066,5 \text{ Па}$. Ньютон – единица силы СИ; сила, сообщающая телу массой 1 кг ускорение 1 м/с^2 в направлении действия силы; обозначается: Н. Названа по имени И.Ньютона. $1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин} = 0,102 \text{ кгс}$.

Для одноатомного газа, $K_p = \left[\frac{\text{см}^3_{\text{газа}} (STP)}{\text{см}^3_{\text{тв. тела}} \cdot \text{атм}} \right]$ - при нормальных условиях.

Для двухатомного газа, $K_s = \left[\frac{\text{см}^3}{\text{см}^3 \sqrt{\text{атм}}} \right]$.

В системе СИ рассматривается количество газа в объеме 1 м^3 при давлении окружающего газа в 1 ньютон на 1 м^2 .

Коэффициент диффузии имеет размерность $\frac{\text{длина}^2}{\text{время}}$, обычно $\text{см}^2/\text{сек}$ (В системе СИ – $\text{м}^2/\text{с}$).

В стационарном состоянии поток:

$$j = DK_p \left(\frac{p_1 - p_2}{H} \right).$$

Введем обозначение: константа проницаемости

$$P \equiv K_p D, \quad (32)$$

тогда для одноатомного газа константа проницаемости:

$$P = \frac{jH}{p_1 - p_2}.$$

Для двухатомного газа:

$$P = \frac{jH}{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}}.$$

Константа проницаемости, P , играет важную роль при изучении прохождения газа через мембрану.

Константу проницаемости принято выражать в см^3 , приведенных к стандартной температуре и давлению газа, прошедшего за 1 сек через 1 см^2 площади мембраны толщиной 1 мм при разности давлений 1 см рт.ст. или 1 атм. Тогда размерность константы проницаемости P :

$$\left[\frac{\text{см}^3 \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \text{см рт.ст.}} \right] \quad \text{или} \quad \left[\frac{\text{см}^3 \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \text{атм}} \right].$$

В американской и английской литературе:

$$\left[\frac{\text{см}^3 \text{мм}}{\text{см}^2 \text{сек} \cdot \text{см рт.ст.}} \right] \quad \text{или} \quad \left[\frac{\text{см}^3 \text{см}}{\text{см}^2 \text{сек} \cdot \text{мм рт.ст.}} \right].$$

Существуют следующие соотношения между этими величинами:

$$1 \frac{\text{см}^3 \text{см}}{\text{см}^2 \text{сек} \cdot \text{атм}} = 7,6 \frac{\text{см}^3 \text{мм}}{\text{см}^2 \text{сек} \cdot \text{см рт.ст.}} = 760 \frac{\text{см}^3 \text{см}}{\text{см}^2 \text{сек} \cdot \text{мм рт.ст.}}.$$

При рассмотрении процессов переноса газов через мембрану, когда поток диффундирующего газа измеряется в моль/с, а давление в паскалях, Па, проницаемость измеряется в $(\text{моль} \cdot \text{м}) / (\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па})$ или $(\text{моль} \cdot \text{м}) / (\text{с} \cdot \text{Н})$.

В системе СИ:

$$D \left[\frac{m^2}{сек} \right]; \quad K_p \left[\frac{m^2}{H} \right]; \quad P = \left[\frac{m^2}{сек} \left(\frac{H}{m^2} \right)^{-1} \right] \quad \text{или} \quad \left[\frac{m^4}{сек \cdot H} \right],$$

$$\text{причем } 1 \frac{m^4}{сек \cdot H} = 10^9 \frac{см^3 см}{см^2 сек \cdot атм}.$$

Альтер предложил ввести для единицы проницаемости название «баррер».

$$1 \text{ Баррер} = 1 \frac{г \cdot см}{сек \cdot см^2 \text{ бар}}.$$

Чтобы получить числовые значения коэффициента проницаемости в единицах СИ, т.е. в (моль*м)/с*м²*Па), следует значение коэффициента проницаемости в (см³*см)/(см²*с*см.р.ст.) умножить на 3,36*10⁻⁶, а значение коэффициента проницаемости, выраженное в (см³*см)/(см²*с*атм), умножить на 4,425*10⁻⁸. Чтобы получить числовые значения коэффициента растворимости в единицах СИ, т.е. в моль/(м³*Па), следует значение коэффициента растворимости в [см³]/(см³*атм) умножить на 4,36*10⁻⁴. Здесь [см³] означает объем газа при нормальных условиях. Числовое значение коэффициента диффузии при измерении в м²/с на 10⁴ меньше числового значения того же коэффициента диффузии при измерении в см²/с.

4. Краевые задачи теории диффузии

Дифференциальное уравнение диффузии, выведенное на основе общих законов физики, устанавливает связь между временным и пространственным изменением концентрации в любой точке тела, в которой происходит диффузионный процесс. Дифференциальное уравнение диффузии имеет бесконечное множество решений. Чтобы из этого множества выбрать решение, характеризующее конкретный рассматриваемый процесс, и дать полное математическое описание процесса, необходимо к основному дифференциальному уравнению присоединить дополнительные условия, включающие геометрические, физические и краевые условия.

Геометрические условия определяют форму и линейные размеры тела.

Физические условия определяют физические параметры: коэффициент диффузии, константу растворимости, объемную плотность потока диффузанта.

Краевыми условиями называют совокупность начального и граничного условий. Начальные условия задаются только при изучении нестационарных процессов и состоят в задании распределения концентрации внутри тела в момент времени, выбранный за начальный. Граничные условия отображают условия диффузионного взаимодействия между окружающей средой и поверхностью тела.

Граничные условия для изучаемой задачи могут быть заданы несколькими способами; в теории диффузии различают граничные условия I, II, III, IV родов. (Граничные условия IV рода иначе называют условиями сопряжения). Следует помнить, что число граничных условий превышает число границ. Так, в задаче по дегазации шарика (одномерный случай), необходимо задать условия как на внешней поверхности шарика, так и в центре. Часто граничные условия задаются «на бесконечности».

4.1 Граничные условия 1-го рода

В граничных условиях I – рода задается распределения концентрации диффузанта по поверхности Σ тела, как функция координат и времени.

$$C_{\Sigma} = \varphi(x, y, z, t). \quad (33)$$

В частном случае концентрация на поверхности – функция только времени

$$C_{\Sigma} = \varphi(t)$$

При наличии двух плоскостей (как это имеет место в методе газопроницаемости) задаются две функции изменения концентрации диффузанта на входе в образец (например, пластину толщиной H). Тогда граничные условия первого рода принимают вид:

$$C(0,t)=\varphi_1(t); \quad C(H,t)=\varphi_2(t).$$

Подобный режим в теории диффузии обозначается как граничная задача I-I.

В более простом случае – концентрация постоянна (условие Дирихле).

$$C_{\Sigma}(\tau) = C_0 = const.$$

Если концентрация на границе в процессе эксперимента поддерживается равной нулю, то вводится понятие поглощающей стенки.

$$C_{\Sigma} = 0.$$

Типичным примером, в котором на различных границах поддерживаются различные варианты граничных условий первого рода, является случай проницаемости плоской мембраны толщиной H . Здесь $C(0,t)=C_0$, $C(H,t)=0$.

4.2 Условия 2-го рода

В условиях II – рода задается распределение плотности потока диффузанта для каждой точки поверхности как функция координат и времени

$$j_{\Sigma} = -D \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{\Sigma} = \varphi(x, y, z, t), \quad (34)$$

где \bar{n} - внутренняя нормаль к поверхности Σ .

Общий случай: $j_{\Sigma}(\tau) = f(\tau)$.

Частный случай: $j_{\Sigma}(\tau) = j_c = const$

Если поток за поверхности зависит от координаты, но не зависит от времени, граничное условие называется условием Неймана.

Важным частным случаем является отражающая стенка (отсутствие потока через внешние поверхности образца – условие диффузионной изоляции): $j = 0$.

В последнем случае граничная поверхность изолирована (диффузия через нее невозможна, поток диффузанта через такую границу равен нулю).

Если образец имеет две границы (например, тонкая пластина), то в зависимости от условий на его внешних поверхностях различают граничные задачи II-II, I-II и II-I.

В центре шарика (сферы) поток отсутствует, следовательно, в центре – граничное условие II-го рода (на поверхности I-го рода).

4.3 Условия 3-го рода

В граничных условиях III – рода задают закон конвективного массообмена между поверхностью тела и окружающей средой.

Общий случай:

$$\frac{\partial C}{\partial n} + hC \Big|_{\Sigma} = \varphi(t). \quad (35)$$

Упругая стенка:

$$j_{\Sigma} = -D \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{\Sigma} = \pm k_s (C_{\Sigma} - C_c); \quad (36)$$

где C_{Σ} – концентрация на поверхности; C_c – концентрация примеси в окружающей среде, k_s – коэффициент пропорциональности, характеризующий интенсивность концентрационного взаимодействия среды с заданной концентрацией диффузанта C_c с поверхностью тела. В нестационарных процессах концентрация диффузанта в окружающей среде в общем случае изменяется во времени.

В этом случае на поверхности тела задается плотность потока диффузанта, возникающего из-за разности концентраций диффузанта на поверхности тела и в окружающей среде.

Ур.36 является аналитическим выражением граничного условия III рода, которое широко применяется при аналитических исследованиях массо-переноса в твердых телах, обтекаемых потоками жидкости или газа на границе между телом и флюидом.

Уравнение для упругой стенки полностью идентично уравнению Ньютона для теплообмена лучеиспусканием. Оно подразумевает, что концентрация не мгновенно устанавливается на поверхности, а в процессе некоторого времени, т.е. граница оказывает сопротивление диффузионному потоку (иногда более сильное, чем собственно диффузия). В этом случае поток не является постоянным, а изменяется как разность между концентрациями в твердом теле и в окружающем объеме.

Приведем вывод выражения для упругой стенки.

При справедливости закона Генри можно записать следующие выражения для потоков на поверхности твердого тела:

$$j_1 = -k_1 C_1|_{x=0} \rightarrow \text{поток газа из твердого тела;}$$

$$j_2 = k_2 p \rightarrow \text{поток из газа в твердое тело,}$$

где k_1 – константа дегазации; k_2 – константа насыщения.

Если бы установилось равновесие, то $j_1 = j_2$.

В нашем случае равновесия нет и $j_1 \neq j_2$.

Внешний поток: $k_2 p - k_1 C|_{x=0} = j_{\text{внеш}}$.

$$\text{Внутренний поток: } j_{\text{внут}} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}.$$

$j_{\text{внут}} = j_{\text{внеш}}$ – т.к. нет накопления примеси на поверхности раздела фаз.

Тогда:

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_2 p - k_1 C|_{x=0} \text{ или}$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_1 (C|_{x=0} - K_p p),$$

где $K_p = k_2/k_1$.

Мы получили выражение, идентичное общему случаю.

Действительно:

$$\frac{\partial C}{\partial x} - \left(\frac{k_1}{D} \right) C_0 = -\frac{k_1 K_p}{D} p = \text{const} = \varphi(t); \quad \frac{\partial C}{\partial x} - hc = \varphi(t).$$

Граничные условия III-го рода представляют собой общий случай. Из него может быть получены выражения для условий I-го и II-го рода.

При $k_1 \rightarrow \infty$, $\left(\frac{D}{k} \right) \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = C_0 - K_p p \rightarrow 0$, т.е. $C_0 = K_p p$ – условие I-го рода (закон

Генри). При $k = 0$, граничное условие II-го рода.

При сорбции $C_{x=0} < C_{\text{равн}}$, при дегазации $C_{x=0} > C_{\text{равн}}$.

Граничные условия 3-го рода можно разделить на три категории: 1) Линейные; 2) Нелинейные; 3) Нестационарные. Следует отметить, что наличие на поверхности (поверхностях) образца сложных химических процессов, в том числе - сопровождающихся выделением или поглощением тепла, приводит к граничным условиям 3-го рода весьма сложного вида.

В общем виде, при исследовании процессов диффузии в двустороннем образце возможно возникновение различных граничных задач: I-I, II-II, III-III, I-II, II-I, I-III, III-I, II-III, III-II, что может существенно затруднить обработку и интерпретацию данных диффузионных экспериментов.

К счастью, на практике часто встречаются согласованные (однородные нулевые) граничные условия:

$C_{\Sigma} = 0$ – поглощающая стенка;

$\left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_{\Sigma} = 0$ – отражающая стенка;

$\left. \frac{\partial C}{\partial n} + hC \right|_{\Sigma} = 0$ – упругая стенка.

В первой части Курса лекций мы будем оперировать именно ими.

4.4 Условия 4-го рода

Граничные условия сопряжения (IV–рода) соответствуют массообмену поверхности тела с окружающей средой или массообмену соприкасающихся твердых тел, когда концентрация на соприкасающихся поверхностях одинакова (в случае газообразного диффузанта подчиняется закону Генри). Задаются они в виде

$$K_{p1}C_1 = K_{p2}C_2 \quad (37a)$$

$$-D_1 \left. \frac{\partial C_1}{\partial n} \right|_{x=\Sigma} = -D_2 \left. \frac{\partial C_2}{\partial n} \right|_{x=\Sigma} \quad (37b)$$

где K_{p1} и K_{p2} – константы растворимости, а D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии диффузанта в соприкасающихся средах 1 и 2, соответственно. $\frac{\partial}{\partial n}$ означает дифференцирование вдоль нормали к поверхности раздела.

Первое равенство выражает условие непрерывности концентрационного поля, а второе – закон сохранения энергии на поверхности соприкосновения двух сред (или тел) - Потоки на границе должны быть равны друг другу.

В отличие от случая теплопроводности где разрыва температуры на границе раздела фаз нет, в диффузии на границе раздела твердых тел возможны разрывы концентраций. Лишь в частном случае, при равенстве констант растворимости диффузанта в обеих фазах (при $K_{p1} = K_{p2}$), то в точке $x = 0$, $C_1 = C_2$ и разрыва в концентрационном поле на границе фаз нет.

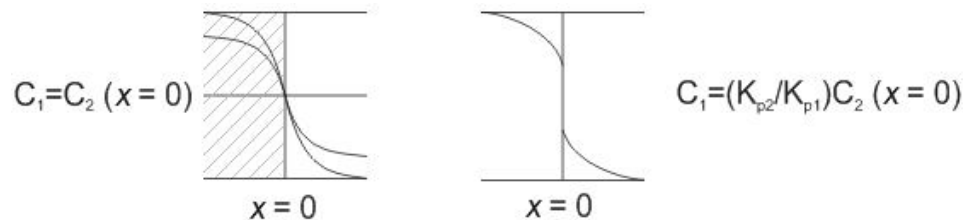
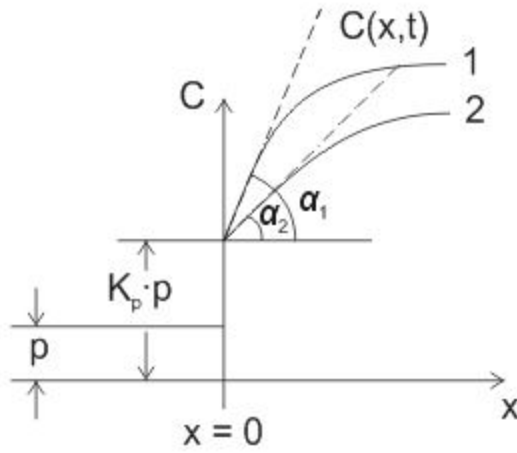


Рис.2 Разрывы концентраций диффузанта на границе раздела фаз при реализации граничных условий 4-го рода

4.5 Графическое представление граничных условий

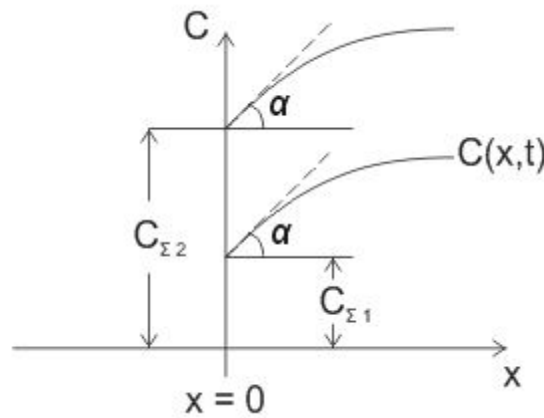
I - рода



tga - переменн.

C_x - постоянн.

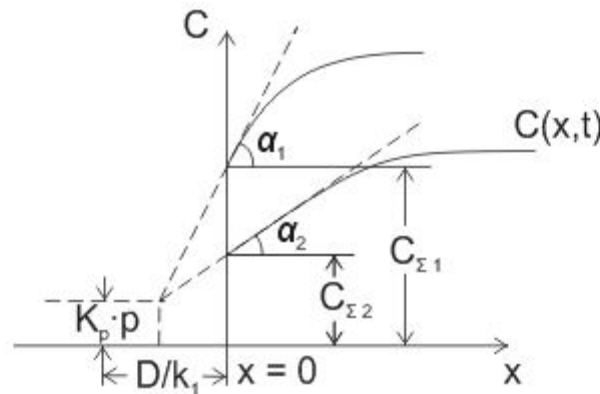
II - рода



tga - постоянн.

C_x - переменн.

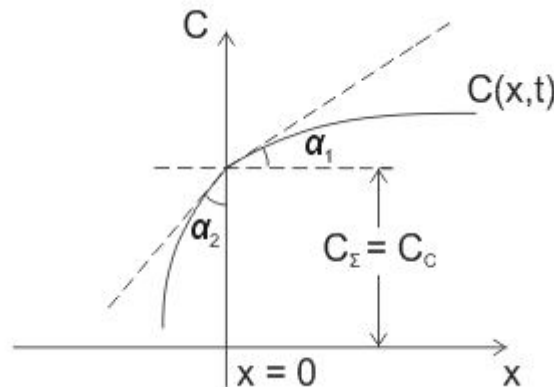
III - рода



tga - переменн.

C_x - переменн.

IV - рода



C_x - переменн.

$$\frac{tga_1}{tga_2} = const$$

Рис.3 Графическое изображение граничных условий

5. Начальное условие

Задание начального условия заключается в том, что для некоторого момента времени $t=t_0$ (обычно полагают $t_0=0$) должна быть известна функция $C(x, y, z, t_0) = f(x, y, z)$ пространственных координат.

Начальное условие в общем виде:

$$C(x, y, z, 0) = f(x, y, z). \quad (38)$$

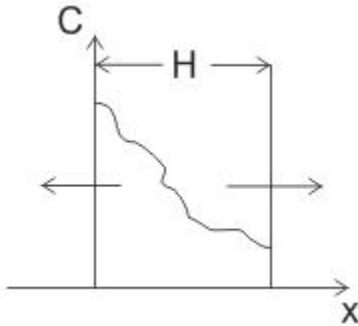


Рис.4 Десорбция из пластины с произвольными начальными условиями

Частный случай: $C = const$; $C(x, y, z, 0) = C_{(0)} = const$.

Нулевое начальное условие: $C_{(0)} = 0$.

При решении диффузионных уравнений обычно выделяют три вида тел: неограниченно простирающаяся от источника во все стороны среда (бесконечное тело), простирающаяся в одном направлении среда (полубесконечное тело) – в этом случае в удаленных точках концентрация равна нулю в ходе всего диффузионного эксперимента, и ограниченная по всем направлениям среда (в конечном итоге диффузانت занимает все пространство). В последнем случае решение диффузионного уравнения существенным образом зависит от геометрии среды – пластина, цилиндр, шар, куб, призма и т.п.

Возможны предельные случаи, когда можно пренебречь начальными условиями. Так, для конечных тел произвольной формы начальные условия оказывают влияние лишь на начальной стадии нестационарной диффузии: начиная с некоторого момента t^* наступает такой режим диффузии, при котором распределение диффузанта в теле определяется только граничными условиями и не зависит от начальных.

Дифференциальное уравнение диффузии вместе с заданными дополнительными условиями полностью определяет краевую задачу диффузии, подлежащую решению.

* * *

Таким образом, феноменологическая теория диффузии, которой мы занимаемся в данном курсе лекций, базируется на двух законах Фика и законе Генри. Задание геометрии образца (и его размеров), граничных и начальных условий, величин коэффициента диффузии и константы растворимости полностью определяет диффузионную задачу и позволяет рассчитать эволюцию концентрационного поля в пространстве и времени.

В последующих четырех лекциях мы изложим некоторые идеи математической физики, полезные для диффузии. Дифференциальное уравнение нестационарной диффузии относится к параболическому типу, а стационарной теплопроводности – к эллиптическому типу дифференциальных уравнений, решение которых является одной из задач математической физики.

Решить краевую задачу – значит найти все функции, удовлетворяющие данному дифференциальному уравнению и данным краевым условиям. Как правило, краевые условия стараются сформулировать таким образом, чтобы краевая задача имела одно и только одно решение. Это требует в каждом случае доказательства теоремы существования решения и теоремы единственности решения. Для многих конкретных задач теоремы единственности доказаны, но в общем виде доказательств теорем существования и единственности не получено.

Кроме вопросов существования и единственности решения важен еще и вопрос о корректности сформулированной краевой задачи. Дело в том, что при решении поставленной

краевой задачи, необходимо учитывать наличие погрешностей различного происхождения. Проблема в том, что в некоторых случаях сколь угодно малым изменениям исходных данных в краевых условиях могут соответствовать большие изменения решения. В этом случае решение задачи неустойчиво – некорректно поставленная задача.

Мы с вами будем заниматься лишь корректно поставленными краевыми задачами: во всех рассматриваемых примерах решение задачи существует, единственно и является устойчивым.