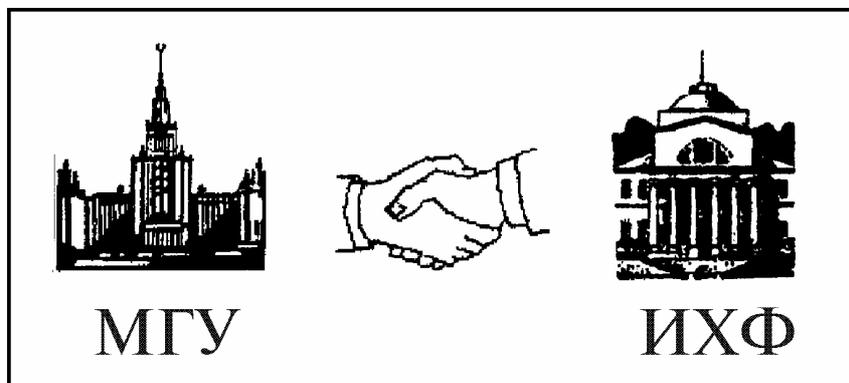


Московский государственный университет
им М.В.Ломоносова



А.Х. Воробьев

**Диффузионные задачи
в химической кинетике**

Издательство Московского университета
2003

УДК 541.1

ББК 24.54

В 75

Воробьев А.Х.

В 75 Диффузионные задачи в химической кинетике. Учебное пособие – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 98с.
ISBN 5-211-06096-2

Рассмотрены методы решения диффузионных задач, возникающих в практике исследований в области химической кинетики.

Для студентов старших курсов и аспирантов химических специальностей университетов.

УДК 541.1

ББК 24.54

ISBN 5-211-06096-2

© Воробьев А.Х., 2003

Предисловие.

Настоящее пособие написано на основе курса лекций и семинарских занятий, которые в течение ряда лет проводятся на кафедре химической кинетики химического факультета МГУ. Пособие предназначено для студентов четвертого курса, специализирующихся в области химической кинетики и химической физики. Предполагается, что читатель знаком с основными понятиями формальной кинетики и теории элементарного акта химических реакций. Целью настоящего пособия является ознакомление читателя с моделями, используемыми для описания диффузионно-контролируемых процессов в химии, и методами решения диффузионных задач.

Пособие состоит из шести глав и приложений. В конце каждой главы предложены задачи и вопросы. Следует иметь в виду, что предлагаемые задачи направлены не на формальное использование приведенных в тексте формул, а требуют некоторой самостоятельности – выбора модели процесса, оценки необходимых величин и т.п.

Оглавление.

1. Вводные замечания и повторение	6
<u>1.1. Механизмы диффузионных процессов.</u>	7
<u>1.2. Законы Фика.</u>	12
<u>1.3. Коэффициент диффузии.</u>	13
<u>1.4. Уравнение теплопроводности.</u>	16
<u>Задачи.</u>	17
2. Диффузионные задачи в стационарном приближении	19
<u>2.1. Стационарное приближение.</u>	
<u>Кинетический и диффузионный режимы реакции.</u>	19
<u>2.2. Простейшая диффузионная задача.</u>	
<u>Граничные условия.</u>	21
<u>2.3. Задача об окислении в полимерной среде.</u>	
<u>Распределенный сток.</u>	24
<u>2.4. Задача полярографической регистрации</u>	
<u>продукта фотохимической реакции.</u>	
<u>Распределенные источник и сток.</u>	29
<u>2.5. Задача о росте коллоидной частицы.</u>	
<u>Диффузия в сферических координатах.</u>	33
<u>2.6. Задача о клеточном эффекте.</u>	
<u>Дельта-функция источника. Нахождение решений</u>	
<u>с помощью свертки.</u>	35
<u>Задачи.</u>	39
3. Нестационарная диффузионная кинетика.	41
<u>3.1. Задача Смолуховского.</u>	41
<u>3.2. Задача о тепловой волне диссипации.</u>	
<u>Интегральные граничные условия.</u>	45
<u>3.3. Задача о диффузионном заполнении.</u>	
<u>Метод разделения переменных.</u>	48
<u>Задачи.</u>	52
4. Вращательная диффузия.	54
<u>4.1. Механизм вращательных движений молекул.</u>	54
<u>4.2. Влияние вращательной подвижности</u>	
<u>на скорость химической реакции</u>	55
<u>4.3. Кинетическое описание вращательной диффузии</u>	57
<u>4.4. Задача о вращательной диффузии</u>	61
<u>при импульсном фотолизе</u>	
<u>Задачи.</u>	64

<u>5 Диффузионная кинетика взаимодействующих частиц.</u>	65
<u>5.1. Обобщенная задача Смолуховского.</u>	65
<u>5.2. Диффузионно-контролируемые реакции в растворах электролитов.</u>	68
<u>5.3. Диффузионно-контролируемые реакции с распределенным стоком.</u>	70
<u>Задачи.</u>	75
<u>6. Численное решение диффузионных задач.</u>	76
<u>6.1. Вводные замечания.</u>	76
<u>6.2. Задача о клеточной рекомбинации (тестирование программы SSDP).</u>	79
<u>6.3. Задача о рекомбинации ионной пары.</u>	82
<u>6.4. Задача о диффузионном заполнении, осложненном химическим превращением.</u>	85
<u>Приложение 1.</u>	90
Дополнительная литература.	
<u>Приложение 2.</u>	91
Коэффициенты диффузии газов в воздухе.	91
Коэффициенты диффузии некоторых веществ в водном растворе.	91
Коэффициенты самодиффузии.	92
Коэффициенты и энергии активации диффузии газов в полимерах при 25С.	92
Коэффициенты диффузии в твердых телах.	93
<u>Приложение 3.</u> Коэффициенты теплопроводности и температуропроводности некоторых сред.	94
<u>Приложение 4.</u> Преобразования Лапласа.	95
<u>Приложение 5.</u> Некоторые специальные функции.	97

1. Вводные замечания и повторение

Диффузия – один из самых распространенных процессов, которые рассматривает молекулярная физика. При протекании химических реакций диффузия обеспечивает перемещения молекул друг к другу, необходимые для их столкновения и протекания собственно химического взаимодействия. В связи с этим трудно представить себе химический процесс, в ходе которого не было бы диффузионной стадии. Теоретическое описание диффузионных явлений хорошо разработано. Поэтому логично начать рассмотрение прямых и обратных кинетических задач с кинетики диффузионных процессов.

Под диффузионными процессами будем понимать процессы самопроизвольного перемещения частиц по механизму броуновских случайных скачков. В химической кинетике и химической физике встречаются два типа диффузионных задач. Первый тип связан с макроскопической диффузией, т.е. перемещением вещества на макроскопические расстояния. Такие задачи описывают массоперенос в реакторах, диффузию газов в исследуемом материале и т. д. Закономерности диффузии и соответствующие диффузионные уравнения применимы к этим задачам почти без ограничений. Задачи второго типа можно назвать микроскопическими задачами. К этим задачам относятся проблемы перемещения, взаимной ориентации и столкновения индивидуальных частиц – молекул, ионов и радикалов. Диффузионное приближение при решении этих задач является не вполне корректным. Действительно, на расстояниях, сравнимых с размером молекулы, строго говоря, нельзя рассматривать среду как изотропный и бесструктурный континуум, в котором перемещается молекула. Шарообразная форма молекулы также не отвечает действительному положению дел. Таким образом, диффузионное приближение при рассмотрении индивидуальных актов столкновения молекул является сильным упрощением. Широкое применение такого упрощения связано с разработанностью и достаточной простотой методов описания диффузии, плодотворностью такого подхода для качественного объяснения наблюдаемых в эксперименте закономерностей и возможностью простыми методами получить количественные оценки, не расходящиеся с экспериментом по порядку величины. В нашем курсе методы решения диффузионных задач будут иллюстрироваться на задачах обоих типа.

Цель настоящего пособия, а также соответствующего курса лекций, – не только познакомить читателя (слушателя) с наиболее распространенными теоретическими подходами и моделями для описания диффузионно-контролируемых процессов, но и дать ему возможность получить практические навыки решения реальных диффузионных задач, которые могут встать перед исследователем. В

связи с этим в настоящем пособии особое внимание будет уделено последовательности шагов, которые приводят к правильному решению задачи. Опыт показывает, что большая часть затруднений в ходе решения диффузионных задач связана с формулировкой модели, применимой к исследуемой реальной системе, и выбором адекватного приближения. Поэтому именно эти стадии решения задачи будут рассматриваться наиболее подробно.

1.1 Механизмы диффузионных процессов

Механизмы диффузионных перемещений молекул в средах в различных агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом – существенно различаются. Вспомним, как оценивается частота столкновений молекул в газовой фазе. Для этого рассмотрим молекулу, перемещающуюся в газовой фазе со скоростью V . Пусть $\sigma = \pi R^2$ – сечение столкновения этой молекулы с эффективным радиусом столкновения R . За единицу времени молекула в своем движении "заметает" объем $V\sigma$, сталкиваясь с каждой из молекул газа, находящейся в этом объеме. Таким образом, среднее число столкновений молекулы в единицу времени составляет $Z = V\pi R^2 N$, где N – число молекул в единице объема, а время между столкновениями – $\frac{1}{V\pi R^2 N}$. Время контакта молекул в ходе столкновения оценим как время пролета через расстояние, равное радиусу столкновения. Тогда время контакта приблизительно равно $\tau = R/V$. Отношение времени, в течение которого молекулы находятся в контакте, ко времени их свободного полета будет $\pi R^3 N$. В этой формуле R^3 характеризует объем молекулы, а $1/N$ – объем, приходящийся на одну молекулу. В газовой фазе величина $\pi R^3 N$ много меньше единицы. Таким образом, случайные блуждания и диффузионные процессы в газовой фазе имеет смысл рассматривать, только если интересующие исследователя расстояния много больше длины свободного пробега, а времена – много больше времени между столкновениями.

В жидкой и твердой фазах указанные выше условия выполняются автоматически, поскольку в этих условиях движущиеся молекулы непрерывно находятся в контакте с молекулами среды. Механизм диффузионных перемещений в конденсированной фазе вследствие этого становится другим. На рис.1.1 схематически показаны механизмы перемещения примесной молекулы замещения и примесной молекулы внедрения в кристаллической решетке.

Самодиффузия, т.е. диффузия молекул, из которых состоит сама кристаллическая матрица, протекает с помощью дефектов. На рис.1.2 показаны вакансии и дефект Френкеля, перемещению которых обязан

процесс самодиффузии в твердых материалах. Дефект Френкеля – это вакансия, образовавшаяся в результате перемещения атома в междуузельное положение.

Кроме показанных на рисунках точечных дефектов, большой вклад в процесс самодиффузии вносит также перемещение протяженных дефектов – дислокаций. Следует оговорить, что с термодинамической точки зрения идеальных кристаллических решеток не существует. Необходимо отметить, что любой дефект повышает энергию кристалла, т.е. образование дефекта есть энергетически невыгодный процесс. Однако при любой температуре установление термодинамического равновесия предполагает некоторое, определяемое распределением Максвелла-Больцмана, заселение энергетически невыгодных состояний. Таким образом, даже в совершенных кристаллах всегда существует некоторая равновесная концентрация дефектов, и всегда протекают процессы диффузионного перемещения молекул.

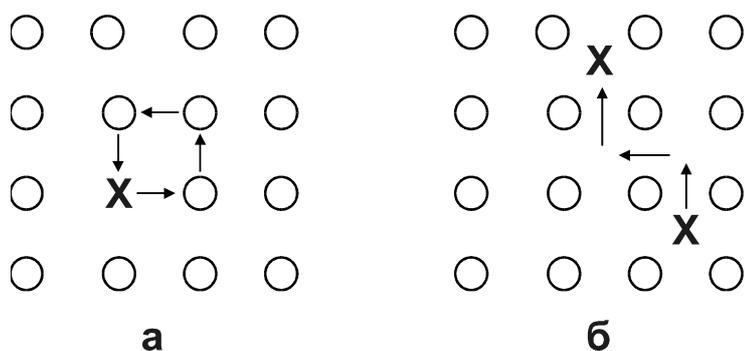


Рис.1.1. Механизмы диффузионного перемещения в конденсированной фазе примеси замещения (а) и примеси внедрения (б).

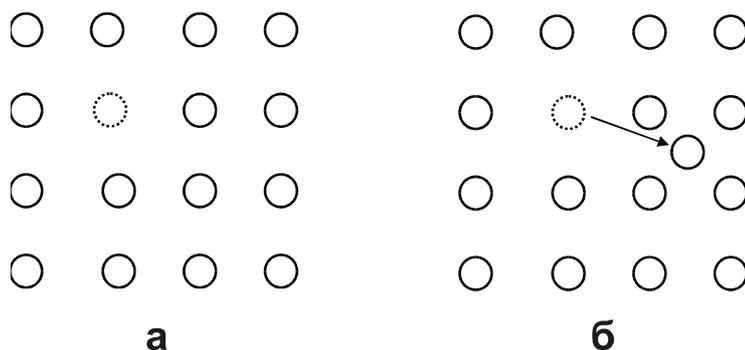


Рис.1.2. Точечные дефекты в кристалле - вакансия (а) и дефект Френкеля (б).

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

Второе важное отличие механизма перемещения частиц в конденсированной фазе от диффузии в газе носит название "клеточный эффект". Это отличие с очевидностью следует из рассмотренных на рисунках 1.1 и 1.2 механизмов. Действительно, если две молекулы в газе могут прореагировать между собой только в течение достаточно короткого времени контакта в ходе их столкновения, то в конденсированной фазе две молекулы, встретившиеся в "клетке" матрицы, долгое время остаются в соседних узлах квазикристаллической решетки (рис.1.3).

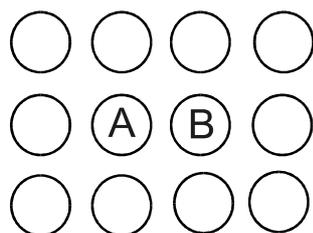


Рис.1.3. Схематическое изображение клеточного эффекта.

Значительное время ожидания следующего скачка может использоваться молекулами для протекания реакции. Результатом клеточного эффекта является существенное изменение направления и скорости химической реакции в конденсированной фазе по сравнению с газовой фазой. Так, квантовый выход распада молекул хлора в ходе его облучения светом в газовой фазе близок к единице. Это означает, что при поглощении света молекула переходит в неустойчивое диссоциативное возбужденное состояние и с единичной вероятностью распадается на два атома. Совершенно другая картина наблюдается при фотолизе хлора в конденсированной фазе. Возбужденное состояние молекулы хлора остается диссоциативным. Однако после распада молекулы образующиеся два атома хлора остаются рядом друг с другом в соседних узлах квазикристаллической решетки. Окружающие молекулы матрицы не позволяют им немедленно покинуть место своего рождения. За время ожидания диффузионного скачка атомы размещают имеющуюся у них избыточную энергию на тепловое движение молекул среды и получают возможность вновь образовать устойчивую молекулу хлора в основном состоянии, т.е. рекомбинировать. В результате квантовый выход диссоциации хлора в жидкости и твердой фазе уменьшается на два-три порядка.

Клеточный эффект может существенным образом сказаться на направлении химического превращения. Например, в ходе облучения светом азометана *в газовой фазе* протекает реакция его фотодиссоциации. *В жидкой фазе* с квантовым выходом $\sim 0,5$ протекает реакция *транс-цис* фотоизомеризации и с квантовым

выходом $\sim 0,15$ – внутриклеточная реакция с образованием этана и молекулы азота (рис.1.4).

Клеточный эффект в конденсированной фазе приводит к целому ряду других, более тонких явлений. Механизм переноса электрона с участием молекул среды (теория Маркуса) и магнитные эффекты, возникающие в ходе синглет-триплетной эволюции радикальных пар, рассмотренные в предыдущем разделе настоящего курса, также являются результатом длительного нахождения пары реагирующих молекул в клетке растворителя.

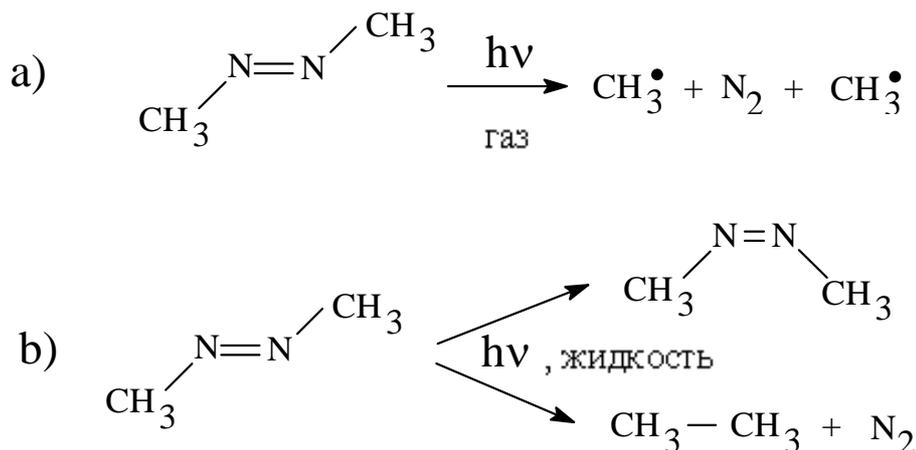


Рис.1.4. Направление первичных фотохимических реакций азометана в газовой и конденсированной фазе.

Диффузионные закономерности могут быть использованы не только для описания процессов физического перемещения молекул. Они могут описывать также другие процессы движения частиц. В качестве примера приведем эстафетный механизм перемещения радикальных центров. На рис.1.5 схематически показан механизм смещения метильного радикала в кристалле метана за счет отрыва атома водорода от соседней молекулы метана.

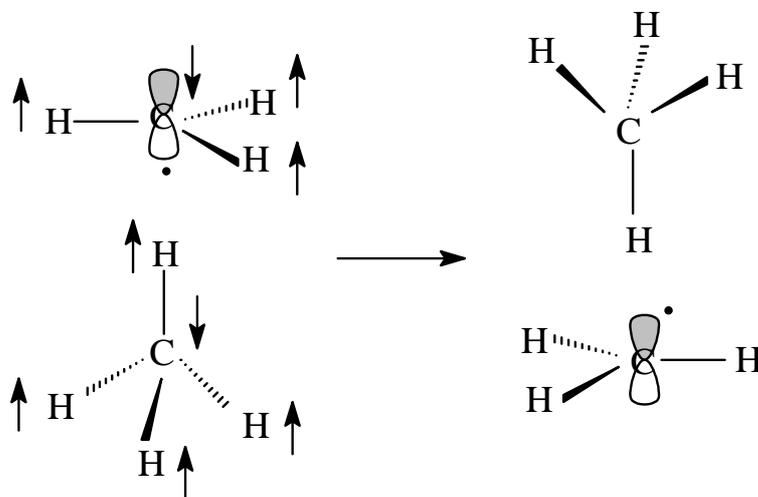


Рис.1.5. Перемещение метильного радикала в кристалле метана. Стрелками показаны смещения атомов в

ходе элементарного акта реакции отрыва атома водорода.

Интересным является также процесс перемещения протонов в кристаллах воды и других веществ, образующих водородные связи. Необычно высокая электропроводность таких кристаллов объясняется эстафетным переносом протона от одной молекулы воды к другой по направлению водородной связи. Детальные расчеты и эксперименты показали, что подвижность протонов в таких средах объясняется наличием квазичастиц – солитонов. Представим себе цепочку молекул воды, связанных водородными связями (рис.1.6).

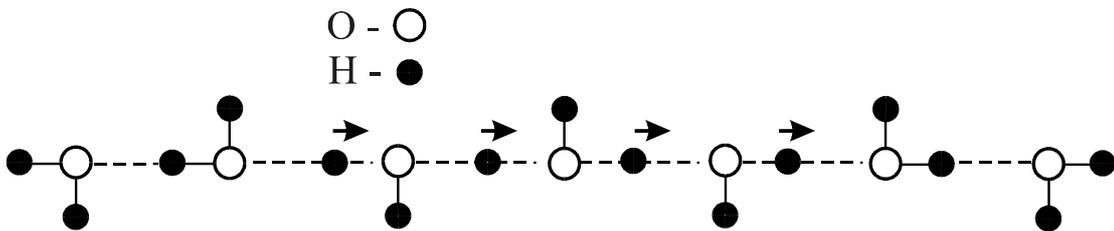


Рис.1.6. Цепочка молекул воды, связанных водородными связями.

Перенос протона по цепочке водородных связей качественно обозначен стрелками на рис.1.6. В паре молекул воды с правой стороны этой цепочки протон находится у левой молекулы воды, а с левой стороны цепочки – у правой молекулы воды. В остальных точках цепочки соответствующие протоны находятся в некотором промежуточном состоянии, так что степень переноса протона плавно изменяется вдоль всей цепочки. Таким образом, система протонов образует волну – солитон. Такая волна, перемещаясь по кристаллу, демонстрирует свойства, подобные свойствам реальных частиц. Солитон имеет эффективную массу и, следовательно, несет импульс. Размеры солитона определяются характерной длиной волны. Эффективная скорость перемещения солитона и вероятность его рассеяния на дефектах решетки кристалла определяют эффективный коэффициент диффузии солитонов.

Солитон – не единственная квазичастица, известная в физике. Распространение колебательного возбуждения по кристаллу описывается с помощью введения квазичастицы "фонон". Электронное возбуждение в кристаллах может перемещаться, образуя синглетные и триплетные "экситоны". Известны также "поляритоны", "магноны" и т.п. Перемещение этих квазичастиц в некоторых случаях также происходит в соответствии с законами диффузии и описывается диффузионными уравнениями.

1.2. Законы Фика

Процессы диффузионного перемещения вещества описываются диффузионными уравнениями Фика. Определим диффузионный поток j в заданном направлении как количество вещества, которое за единицу времени пересекает плоскую поверхность единичной площади, расположенную перпендикулярно этому направлению:

$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (1.1)$$

где m – количество вещества, t – время, S – площадь.

Первый закон Фика связывает величину диффузионного потока j с величиной градиента концентрации C :

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

Выражение (1.2) показывает, что диффузионное перемещение вещества происходит только в тех случаях, когда вещество распределено в среде неравномерно, т.е. градиент концентрации не равен нулю. Величина диффузионного потока пропорциональна величине градиента концентрации, а направление – противоположно направлению градиента.

Коэффициент пропорциональности D характеризует эффективность диффузионного перемещения исследуемого вещества. Он называется коэффициентом диффузии и имеет размерность m^2/c . Коэффициент диффузии в изотропных средах является скалярной величиной. Однако если рассмотреть анизотропные материалы (кристаллы, растянутые полимеры, биологические мембраны и т.п.), то необходимо учесть, что диффузионные перемещения по различным направлениям такого материала протекают с различной скоростью. В этом случае коэффициент диффузии представляет собой тензорную величину.

Второй закон Фика описывает изменение общей концентрации диффундирующего вещества в каждой точке среды. Рассчитаем, насколько изменится вследствие диффузии концентрация вещества C между двумя плоскостями, показанными на рис.1.7.

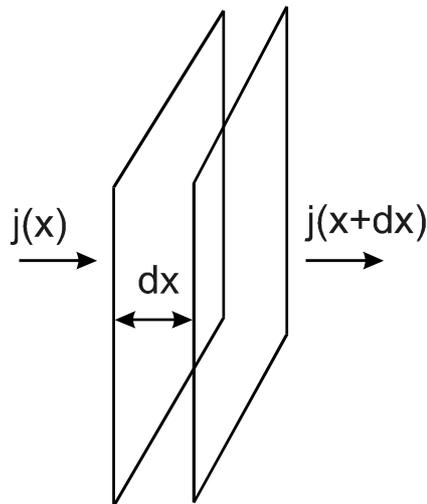


Рис.1.7. К выводу закона диффузии.

Это изменение будет равно разности диффузионных потоков через эти две поверхности:

$$\frac{\partial C}{\partial t} dx = j(x) - j(x + dx) = j(x) - \left[j(x) + \frac{\partial j}{\partial x} dx \right] \quad (1.3)$$

Подставив (1.2) в (1.3), получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

Это выражение фактически является уравнением материального баланса. При рассмотрении диффузии в трехмерной среде с учетом возможных химических превращений оно обобщается до следующего вида:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta(C) + f(x, y, z, t) \quad (1.5)$$

где $\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа,

$f(x, y, z, t)$ – функция, описывающая рождение или гибель диффундирующих молекул в каждой точке среды.

1.3. Коэффициент диффузии

Величина коэффициента диффузии для интересующей исследователя пары диффундирующее вещество – среда чаще всего измеряется экспериментально. Однако коэффициент диффузии можно также оценить по порядку величины из простых модельных соображений.

Учитывая, что среднее смещение частицы при ее случайном блуждании

$$\bar{L}^2 = Dt$$

коэффициент диффузии молекул в газовой фазе может быть выражен в следующем виде:

$$D = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v} = \frac{1}{3} \frac{\bar{l}^2}{\bar{\tau}} = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \bar{\tau} \quad (1.6)$$

где \bar{l} , и \bar{v} и $\bar{\tau}$ – средние величины длины свободного пробега, скорости и времени между столкновениями.

Учитывая зависимость средней скорости молекулы от температуры, а также зависимость длины свободного пробега от давления, из (1.6) следует, что в газовой фазе коэффициент диффузии прямо пропорционален температуре в степени 1/2 и обратно пропорционален давлению газа.

Рассмотрим теперь процесс диффузии примесных молекул внедрения в кристалле. Пусть на двух соседних плоскостях в кристалле расположены примесные молекулы с поверхностной концентрацией n_1 и n_2 , соответственно. Рассматриваемые плоскости находятся на расстоянии параметра решетки l друг от друга. Соответствующая поверхностной концентрации объемная концентрация C может быть рассчитана из соотношения $n = lC$.

Диффузионный поток в такой модели есть результат перескоков диффундирующих молекул с одной плоскости на другую. Число таких перескоков с каждой из плоскостей пропорционально концентрации молекул на этой плоскости и вероятности перескока для одной молекулы в единицу времени ν . Тогда суммарный диффузионный поток может быть выражен следующим образом:

$$j = (n_1 - n_2) \frac{\nu}{6} \quad (1.7)$$

В этом выражении учтено, что скачки направлены случайным образом по всем шести направлениям в кристалле и в результате только каждый шестой из них направлен в нужную сторону. Если теперь оценить разность $(n_1 - n_2)$ как:

$$(n_1 - n_2) = -l \frac{\partial n}{\partial x}$$

и перейти к объемным концентрациям C , получим:

$$j = -\frac{\nu l^2}{6} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.8)$$

Из формулы (1.8) видно, что коэффициент диффузии для такой модели может быть оценен с помощью соотношения:

$$D = \frac{\nu l^2}{6} \quad (1.9)$$

Для оценки коэффициента диффузии крупных молекул в жидких растворах часто применяется формула Стокса-Эйнштейна. Для ее

вывода определим величину U подвижности молекулы с помощью соотношения

$$U = V/F \quad (1.10)$$

где V – стационарная скорость перемещения частицы в вязкой среде под действием силы F .

Теперь рассмотрим следующий мысленный эксперимент. Пусть в единице объема вязкой среды находится n_0 молекул веществ, на каждую из которых действует сила, созданная наложенным на среду потенциалом φ . За счет этой силы молекулы перемещаются в одну и ту же сторону, и создается градиент концентраций. Наличие градиента концентраций вызывает диффузию молекул, направленную в сторону, противоположную направлению приложенной силы. В таком эксперименте через некоторое время должен установиться стационарный профиль концентрации вещества в среде. Это стационарное состояние будет обеспечиваться равенством потока, вызванного приложенной к частицам силы, и противоположно направленному диффузионному потоку. Используя (1.10) выразим поток, вызванный приложенной силой, как

$$Vn = UF_n \quad (1.11)$$

и запишем условие стационарности:

$$UF_n - D \frac{dn}{dx} = 0 \quad (1.12)$$

Выразим силу F , как градиент потенциала φ . Тогда уравнение (1.12) примет вид:

$$U \frac{d\varphi}{dx} n - D \frac{dn}{dx} = 0 \quad (1.13)$$

Поделив это уравнение на n , после интегрирования получим:

$$U\varphi + D \ln(n) = 0 \quad (1.14)$$

Т.е. для распределения молекул по образцу мы получили выражение:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U\varphi}{D}\right) \quad (1.15)$$

С другой стороны, заметим, что равновесное распределение молекул в заданном потенциале описывается распределением Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (1.16)$$

Сравнивая (1.15) и (1.16) получим соотношение

$$D = UkT, \quad (1.17)$$

которое носит имя Эйнштейна. Это соотношение связывает подвижность молекулы, как она определена в (1.10), с коэффициентом диффузии и температурой.

Поскольку величина подвижности U не всегда легко определяется, воспользуемся известной формулой Стокса для силы

сопротивления, испытываемой макроскопическим шариком при движении в вязкой жидкости:

$$F = 6\pi\eta Rv \quad (1.18)$$

где η – вязкость жидкости, R – радиус шарика, v – его скорость.

Подставляя (1.10) и (1.18) в (1.17), получим формулу Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (1.19)$$

которая широко используется для оценки коэффициента диффузии в жидкостях.

Очевидно, что использование макроскопических величин и закономерностей для характеристики движения молекул не может дать очень точных результатов. Иногда для приближения результатов расчета к эксперименту коэффициент 6 в формуле (1.19) заменяют коэффициентом 4 . Часто также предполагают, что микроскопическая вязкость, характерная для молекулярных движений, ниже, чем вязкость, измеренная в макроскопических экспериментах. Несмотря на необходимость таких чисто эмпирических поправок, формула Стокса-Эйнштейна дает правильные по порядку величины оценки коэффициента диффузии.

При анализе скорости химической реакции кроме поступательной диффузии иногда приходится учитывать вращательные диффузионные движения. Процесс вращательной диффузии и методы его описания будут более подробно рассмотрены в одной из последующих глав. Сейчас отметим только, что в случае диффузионного вращения выражение Стокса-Эйнштейна выглядит следующим образом:

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta R^3} \quad (1.20)$$

1.4. Уравнение теплопроводности

Уравнения, описывающие перенос тепла за счет теплопроводности во многом подобны уравнениям диффузии. Поскольку скорости химических реакций зависят от температуры, а сами реакции являются источниками тепла, процессы теплопередачи часто являются определяющими при описании химических реакций в реальных системах. В связи с этим рассмотрим кратко уравнения теплопроводности.

Тепловой поток q , протекающий через единицу поверхности, определяется градиентом температуры (закон Фурье):

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.21)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м.с.

Изменение температуры в данной точке за счет теплопроводности описывается уравнением:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \text{grad}(T)) \quad (1.22)$$

где ρ и c – плотность и теплоемкость среды.

Это уравнение фактически является уравнением теплового баланса в точке, аналогично тому, как второй закон Фика представляет собой уравнение материального баланса.

Если коэффициент теплопроводности одинаков во всех направлениях, т.е. среда изотропна, то выражение (1.22) принимает вид:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta(T) \quad (1.23)$$

Поделим выражение (1.23) на ρc и учтем источники и стоки тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta(T) + q(x, y, z, T) \quad (1.24)$$

где $q(x, y, z, T)$ – функция источников и стоков тепла; $a = \frac{\lambda}{\rho c}$ –

коэффициент температуропроводности.

Коэффициент температуропроводности a , так же как коэффициент диффузии, является коэффициентом переноса и имеет размерность м²/с.

Выражение (1.24) полностью идентично уравнению диффузии. Неудивительно поэтому, что методы решения задач диффузии и теплопроводности в значительной степени одинаковы.

Задачи.

1. Оцените частоту диффузионных скачков молекулы воды в жидкой воде.
2. Используя формулы (1.9), (1.19), (1.20) определите размерность коэффициентов поступательной и вращательной диффузии.
3. Оцените коэффициент диффузии молекулы фуллерена C₆₀ в жидком бензоле.
4. Что можно сказать о температурной зависимости коэффициентов диффузии в газовой, жидкой и твердой фазах? Рассчитайте энергию активации самодиффузии бензола и воды, используя данные табл.3 приложения 2.
5. Попробуйте предсказать зависимость коэффициента диффузии иона в водной среде от размера и заряда иона. Учтите сольватное и ионное окружение.

6. Сравните по порядку величины коэффициенты диффузии и коэффициенты температуропроводности (приложения 2,3). Объясните, почему для некоторых веществ эти величины близки между собой, а для других веществ они существенно различны.