АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
АКАДЕМИЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ СССР
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ АН СССР

Совещание по тепло-и массообмену

г. Минск. 23-27 января 1961 г.

Л.А.Ротт

НЕЛИНЕЙНОЕ УРАВНЕНИЕ ДИФФУЗИИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Важным экспериментальным достижением последних лет является установление факта прекращения диффузии в критической области расслаивания. И.Р.Кричевским и его сотрудниками было показано, что скорость диффузии падает практически до нуля даже при значительном градиенте концентрации одного из компонентов [1,2]. Указанный результат в четкой форме обнаружил нелинейность уравнения диффузии и приводит к функциональной зависимости коэффициента диффузии, который достигает нуля в критической точке [3,4].

Изучение процессов переноса вещества в связи с критическими явлениями приобретает большое практическое значение, ибо многие процессы современной промышленности протекают вблизи или в самой критической области.

Вывод правильного уравнения диффузии должен исходить из того, что скорость изменения концентрации одного из компонентов определяется градиентом его химического потенциала /последний и является движущей силой диффузии/:

$$dm_2 = -\frac{\mathcal{D}_0}{RT} c_2 \, grad_n \mu_2 \, ds \, dt \quad , \qquad /1/$$

где dm_2 - количество компонента, продиффундировавшего через площадку ds за время dt по направлению единичного вектора $\bar{n}$, нормального к ds ; c_2 и μ_2 - соответственно концен - трация и химический потенциал второго компонента; T - температура; R - газовая постоянная; $\mathcal{D}_0$ - коэффициент пропорциональности, который будем в дальнейшем полагать постоянным.

Обычными преобразованиями из уравнения /1/ можно получить

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -\frac{\mathcal{D}_0}{RT} div(c_2 grad\, \mu_2) \quad . \qquad /2/$$

В критической точке двойной системы должны выполняться условия

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T} = 0 \ , \ \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial N_2^2}\right)_{P,T} = 0 \ , \qquad /3/$$

где N_2 - мольная доля второго компонента.

Отсюда следует, что в разложение химического потенциала μ_2 в ряд по $N_2 - N_{2,k}$ / $N_{2,k}$ - значение мольной доли в критической точке/ члены первой и второй степени не войдут. Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, можно записать

$$\mu_2 = const + \beta (N_2 - N_{2,k})^3 \quad . \qquad /4/$$

Рассмотрим уравнение диффузии для систем, у которых парциальные удельные и парциальные мольные объемы в области критической концентрации очень слабо зависят от состава раствора. Такая система была исследована, например, в работе [2]. Учитывая, что

$$V = \bar{v}_1 N_1 + \bar{v}_2 N_2 \qquad /5/$$

/где V - объем раствора; $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ - парциальные мольные объемы компонентов/, а также условия /3/, уравнение/2/ запи-

шем в виде

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = -\frac{3\beta \mathcal{D}_0}{RT}(N_2 - N_{2,k})\left\{(\mathrm{grad}\, N_2)^2\left[N_2 - N_{2,k} + \frac{2N_2}{1-\frac{N_2}{V}(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)}\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{N_2(N_2 - N_{2,k})}{1-\frac{N_2}{V}(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)}\,\Delta N_2\right\} \quad . \qquad /6/$$

Для ряда систем справедливо условие

$$\frac{N_2}{V}(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) \ll 1 \, , \qquad /7/$$

используя которое можно упростить уравнение /5/:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = a(N_2 - N_{2,k})\left[(3N_2 - N_{2,k})(\mathrm{grad}\, N_2)^2 + \right.$$

$$\left. + N_2(N_2 - N_{2,k})\Delta N_2\right], \quad a = -\frac{3\beta \mathcal{D}_0}{RT} \quad . \qquad /8/$$

Интегрирование полученного нелинейного уравнения изотермической диффузии /8/ связано с большими математическими трудностями. Одна из возможностей интегрирования уравнения состоит в использовании разложения искомой функции по малому параметру.

Предварительно введем $u = N_2 - N_{2,k}$ $(N_{2,k} = b)$ и уравнение /8/ перепишем:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = au[(3u+2b)(\nabla u)^2 + u(u+b)\Delta u] \quad . \qquad /9/$$

Входящий в выражение a коэффициент β для ряда жидкостей порядка 10^2 кал /мольн.доля/$^{-3}$ моль$^{-1}$, $\mathcal{D}_0 \sim 10^{-5} - 10^{-7}$ см^2 сек$^{-1}$. Тогда для комнатных температур $a \sim 10^{-5} - 10^{-7}$ см^2/сек

Решение уравнения /9/ будем искать в виде ряда

$$u = u_0 + au_1 + a^2u_2 + \cdots \qquad /10/$$

Подставив разложение /10/ в уравнение /9/ и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях a, получим систему уравнений:

$$\frac{\partial u_0}{\partial t} = 0 ,$$

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = u_0\left[(3u_0+2b)(\nabla u_0)^2 + u_0(u_0+b)\Delta u_0\right],$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = 2u_1(3u_0+b)(\nabla u_0)^2 + 2(3u_0+2b)u_0\nabla u_0\nabla u_1 +$$

$$+ u_0u_1(3u_0+2b)\Delta u_0 + u_0^2(u_0+b)\Delta u_0 ,$$

. . . . . .

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u_k}{\partial t} = {} & u_{k-1}\left[(3u_0+2b)(\nabla u_0)^2 + u_0(u_0+b)\Delta u_0\right] + \\
& + u_{k-2}\left[3u_1(\nabla u_0)^2 + 2(3u_0+2b)\nabla u_0\nabla u_1 + \right. \\
& + \left. u_1(2u_0+b)\Delta u_0 + u_0(u_0+b)\Delta u_1\right] + \cdots + \\
& + u_{k-p}\Big\{3u_{p-1}(\nabla u_0)^2 + 6u_{p-2}\nabla u_0\nabla u_1 + 6u_{p-3}\nabla u_0\nabla u_2 + \\
& + \cdots + 6u_1\nabla u_0\nabla u_{p-2} + 6u_{p-4}\nabla u_1\nabla u_2 + \cdots + 3u_{p-3}(\nabla u_1)^2 + \\
& + 3u_{p-5}(\nabla u_2)^2 + (3u_0+2b)\left(\nabla u_{\frac{p-1}{2}}\right)^2 + \Big[u_{p-1}(2u_0+b) + \\
& + u^2_{\frac{p-1}{2}} + u_1u_{p-2} + u_2u_{p-3} + \cdots\Big]\Delta u_0 + \Big[u_{p-2}(2u_0+b) + \\
& + u^2_{\frac{p-2}{2}} + u_1u_{p-3} + \cdots\Big]\Delta u_1 + \cdots + u_0(u_0+b)\Delta u_{p-1}\Big\} + \cdots
\end{aligned} \tag{11}$$

В общем виде, как следует из уравнений /11/, можно записать:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u_k}{\partial t} = {} & A(u_0)u_{k-1} + B(u_0,u_1)u_{k-2} + C(u_0,u_1,u_2)u_{k-3} + \\
& + D(u_0,\cdots u_{k-q-1})u_q + \cdots + F(u_0,\cdots u_{k-1})u_0 ,
\end{aligned} \tag{12}$$

$$\mathcal{D}(u_0, \dots u_{k-q-1}) = \sum_{i=0}^{k-q-1} f_i (\nabla u_i)^2 + 2\sum_{\substack{i=0, j=1 \\ (i \neq j)}}^{k-q-1} d_{ij} \nabla u_i \nabla u_j + \sum_{i=0}^{k-q-1} g_i \Delta u_i \quad . \qquad /13/$$

где

$$f_i = \begin{cases} 3u_{k-q-2i-1} & k-q-2i-1>0 \\ 3u_0+2b & k-q-2i-1=0 \\ 0 & k-q-2i-1<0 \end{cases}$$

$$d_{ij} = \begin{cases} 3u_{k-q-(i+j)-1} & 0<i+j<k-q-1 \\ 3u_0+2b & 0<i+j=k-q-1 \end{cases}$$

$$g_i = \begin{cases} u_{k-q-i-1}(2u_0+b) + \sum\limits_{\substack{e,\varepsilon>0 \\ e\leq\varepsilon,\ e+\varepsilon=k-q-i-1}} u_e u_\varepsilon & i \neq k-q-1 \\ u_0(u_0+b) & i=k-q-1 \end{cases}$$

Пользуясь выражением /13/, выпишем первые три коэффициента A, B и C. Для коэффициента $A(u_0)$ $q=k-1$

$$A(u_0) = f_0(\nabla u_0)^2 + g_0 \Delta u_0 = (3u_0+2b)(\nabla u_0)^2 + u_0(u_0+b)\Delta u_0 \ . \qquad /14/$$

Для коэффициента $B(u_0, u_1)$ $q=k-2$

$$B(u_0, u_1) = f_0(\nabla u_0)^2 + f_1(\nabla u_1)^2 + 2d_{01}\nabla u_0 \nabla u_1 + g_0 \Delta u_0 + g_1 \Delta u_1 =$$

$$= 3u_1(\nabla u_0)^2 + 2(3u_0+2b)\nabla u_0 \nabla u_1 + u_1(2u_0+b)\Delta u_0 + \qquad /15/$$

$$+ u_0(u_0+b)\Delta u_1$$

Здесь $f_1=0$, так как $i=1$ и $k-q-2i-1<0$

Для коэффициента $C(u_0,u_1,u_2)$ $q=k-3$

$$C(u_0,u_1,u_2)=f_0(\nabla u_0)^2+f_1(\nabla u_1)^2+f_2(\nabla u_2)^2+2d_{01}\nabla u_0\nabla u_1+$$
$$+2d_{02}\nabla u_0\nabla u_2+g_0\Delta u_0+g_1\Delta u_1+g_2\Delta u_2=3u_2(\nabla u_0)^2+$$
$$+(3u_0+2b)(\nabla u_1)^2+6u_1\nabla u_0\nabla u_1+2(3u_0+2b)\nabla u_0\nabla u_2+$$
$$+[u_2(2u_0+b)+u_1^2]\Delta u_0+u_1(2u_0+b)\Delta u_1+u_0(u_0+b)\Delta u_2 \qquad /16/$$

Здесь в выражении $g_1\sum_e\sum_\varepsilon u_e u_\varepsilon=0$, так как $e+\varepsilon=k-q-i-1=1$ и не могут быть одновременно $e>0$ и $\varepsilon>0$.

Интегрируя уравнение /12/, получим

$$u_k=\psi_k(\bar{\tau},t)+\bar{u}_k(\bar{\tau}) \qquad /17/$$

Например,

$$u_0=\bar{u}_0(\bar{\tau})$$
$$u_1=A(u_0)u_0t+\bar{u}_1$$
$$u_2=A(u_0)[\tfrac{1}{2}A(u_0)u_0t^2+\bar{u}_1t]+B(u_0,\tfrac{1}{2}A(u_0)u_0t^2+ \qquad /18/$$
$$+\bar{u}_1t)u_0+\bar{u}_2 .$$

Искомое решение уравнения диффузии:

$$u=u_0+au_1+a^2u_2+\cdots=u_0+a[A(u_0)u_0t+\bar{u}_1]+$$
$$+a^2\{A(u_0)[\tfrac{1}{2}A(u_0)u_0t^2+\bar{u}_1t]+B(u_0,\tfrac{1}{2}A(u_0)u_0t^2+$$
$$+\bar{u}_1t)u_0+\bar{u}_2\}+\cdots=u_0+\{aA(u_0)u_0+a^2[[A(u_0)+$$
$$+3u_0(\nabla u_0)^2+u_0(2u_0+b)\Delta u_0]\bar{u}_1+u_0(3u_0+2b)\nabla u_0\nabla\bar{u}_1+$$
$$u_0^2(u_0+b)\Delta\bar{u}_1]\}t+\tfrac{1}{2}a^2u_0\{A^2(u_0)+3A(u_0)u_0(\nabla u_0)^2+$$
$$+(3u_0+2b)\nabla u_0\nabla[A(u_0)u_0]+A(u_0)u_0(2u_0+b)\Delta u_0+ \qquad /19/$$
$$+u_0(u_0+b)\Delta[A(u_0)u_0]\}t^2+\cdots$$

$$U_0 = u_0 + a\bar{u}_1 + a^2\bar{u}_2 + \cdots$$

Здесь остаются неопределенными функции $u_0, \bar{u}_1, \bar{u}_2, \cdots$ Если положить, что

$$\bar{u}_k = \begin{cases} u_0 & k=0 \\ 0 & k\neq 0 \end{cases},$$

то из начального условия $u(\bar{r},0)=f(\bar{r})$ следует, что $u_0=f(\bar{r})$, которым и определяется значение искомой функции u в произвольный момент времени.

Рассмотрим более общий случай. Пусть

$$\bar{u}_i = \begin{cases} \bar{u}_i & i\leq p \\ 0 & i>p \end{cases} \qquad /20/$$

$\bar{u}_p$ войдет в коэффициент $\mathcal{D}(u_0,\cdots)$, начиная с номера $k-q-1=p$, т.е. $\mathcal{D}(u_0,\cdots,u_{k-q-1})=\mathcal{D}(u_0,\cdots,u_p)$. $\mathcal{D}$ представляет собою линейное выражение относительно $\bar{u}_p$, так как член, содержащий $(\nabla\bar{u}_p)^2$, отсутствует. Действительно, согласно /13/, коэффициент при $(\nabla\bar{u}_p)^2$ $f_p=0$, ибо $k-q-2i-1=k-q-2p-1=-k+q+1<0$ $(q\neq k-1)$, так как при $q=k-1$ $p=0$).

Ограничим разложение u первыми $p+2$ членами

$$u=u_0+au_1+\cdots+a^p u_p+a^{p+1}u_{p+1} \quad . \qquad /21/$$

$\mathcal{D}(u_0,\cdots,u_p)$ войдет только в последний член и при этом u_{p+1} будет включать линейным образом $\nabla\bar{u}_p$ и $\Delta\bar{u}_p$.

При $t=t_1$

$$u=\Phi(u_0,\cdots,\bar{u}_p)=f_1(\bar{r}) \quad . \qquad /22/$$

Уравнение /22/ представляет собой линейное дифференциальное уравнение относительно $\bar{u}_p$. Чтобы проинтегрировать его,

требуется значение граничных условий для $\bar{u}_p$. Установление последних связано с возможностью использовать следующее приближенное уравнение [3,4]: уравнение диффузии можно непосредственно проинтегрировать для концентраций, близких к критическому значению.

Уравнение /8/ можно переписать в виде

$$\frac{\partial N_2}{\partial t}=2aN_2(N_2-N_{2,k})(\nabla N_2)^2+a(N_2-N_{2,k})^2\left\{(\nabla N_2)^2+N_2\Delta N_2\right\} \qquad /23/$$

Отсюда видно, что в окрестности критической точки $(N_2 \to N_{2,k})$ путем преобразования

$$N_2=N_{2,k}\,e^{\varphi} \qquad /24/$$

с учетом $|\varphi| \ll 1$ получим приближенное уравнение изотермической диффузии

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t}=A\varphi(\nabla\varphi)^2 \quad , \qquad /25/$$

где $A=2aN_{2,k}^3$

Уравнение /25/ допускает разделение переменных:

$$\varphi(\bar{r},t)=\theta(t)\left[v(x)+\omega(y)+\psi(z)\right] \qquad /26/$$

Общее решение получим в виде

$$N_2=N_{2,k}\,exp\left\{\frac{kx+ly+nz+m}{\sqrt{2(pt+1)}}\right\} \quad , \qquad /27/$$

$$k^2+l^2+n^2=-\frac{p}{A} \quad ,$$

где k, l, n, m - постоянные, определяемые из начальных и граничных условий.

В работе [5] уравнение /25/ было рассмотрено в случае одномерной диффузии. Тогда

$$N_2=N_{2,k}\,exp\left\{\frac{\sqrt{\frac{k}{A}}\,x+m}{\sqrt{2(-kt+1)}}\right\} \qquad /28/$$

$$k,m=const$$

Разлагая преобразованное к u решение уравнения /25/ при

$t=t_1$, в ряд по содержащемуся в нем параметру a , получим граничное значение функции $\bar{u}_p$.

Рассмотрим пример. Пусть $p=1$

$$u=u_0+au_1+a^2u_2 \qquad /29/$$

$$\mathcal{D}(u_0,u_1)=B(u_0,u_1)$$

Уравнение относительно $\bar{u}_1$:

$$u_0^2(u_0+B)\Delta\bar{u}_1+u_0(3u_0+2B)\nabla u_0\nabla\bar{u}_1+[\frac{1}{a}+A(u_0)+$$

$$+3u_0(\nabla u_0)^2+u_0(2u_0+B)\Delta u_0]\bar{u}_1+\Phi(u_0)=\frac{1}{a^2}f_1(\bar{\tau}) . \qquad /30/$$

Граничное условие для $\bar{u}_1$, определяется коэффициентом при первой степени параметра a в разложении преобразованного к u решения уравнения /25/. Неопределенной функцией пока остается u_0 . Для нее удобно взять решение уравнения

$$(\nabla u_0)^2=C \qquad /31/$$

Граничное условие для /31/ определяется так же, как и для $\bar{u}_1$. Тогда в решение /19/ войдет произвольное постоянное C , которое приближенно определится с помощью граничного условия для u .

В работах [3-5] нелинейное уравнение диффузии было использовано для исследования релаксационных процессов.

Уравнение диффузии /25/ можно привести к виду обычного уравнения Фика

$$\frac{\partial C_2}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathcal{D}\frac{\partial C_2}{\partial x}\right) \qquad /32/$$

/рассматриваем одномерный случай/, для чего необходимо определить функцию $\mathcal{D}(N_2)$, которую интерпретируем как коэффициент диффузии в критической области. С помощью уравнений /25/ и /32/ была получена в явном виде зависимость коэффициента

диффузии от концентрации. Так, в частном случае

$$\mathcal{D}(N_2)=A\left(\frac{N_{2k}}{N_2}+\ln\frac{N_2}{N_{2k}}-1\right), \qquad /33/$$

что отвечает экспериментальным результатам.

Литература

1. Кричевский И.Р., Хазанова Н.Е., Линшиц Л.Р., ДАН СССР, 99, 113, 1954.

2. Кричевский И.Р., Цеханская Ю.В., ЖФХ,30,2315,1956.

3. Ротт Л.А., ДАН СССР,121, 678, 1958.

4. Ротт Л.А. Доклад на совещании по критическим явлениям и флюктуациям в растворах. М., январь 1960г.

5. Ротт Л.А. ДАН СССР, 134, 394, 1960.

Белорусский лесотехнический институт
им. Кирова

Техредактор С.Атенков. Корректор К.Шульга

АТ 12241. Подписано к печати 3.XII.1960 г.
Тир. 500 экз. Зак. 240.

Отпечатано на ротапринте Института научно-технической информации и пропаганды СНХ БССР
Минск, ул. Карла Маркса, 10.