

Термодиффузия

Никита Москвитин, Б04-204

2023

1 Аннотация

В классическом курсе термодинамики широко рассмотрено явление диффузии. Намного менее тривиальным случаем является термодиффузия. Если взять трубку заполненную однородной смесью двух различных газов (или более, а также не только газов, но мы ограничимся рассмотрением смеси из двух различных газов) и создать градиент температуры вдоль нее (поддерживать на концах трубки разные температуры), то мы заметим, что начнет происходить диффузия в однородной смеси! Если массы молекул компонентов смеси не слишком близки, то более массивные молекулы будут стремиться в более холодные области, а легкие - в теплые. А если же массы молекул примерно одинаковы, но различны размеры, то более крупные молекулы будут стремиться также в более холодные области, а более маленькие - в теплые. Этот процесс называется *термодиффузией*.

2 Подробное рассмотрение эффекта

Глубоко этот эффект на нашем уровне знаний тяжело объяснить, но какие-то базовые вещи сказать можно. По факту возникновение термодиффузии весьма логично, ведь даже в случае стационарного потока тепла вместе с градиентом температуры возникает градиент концентрации. А так как газы разные, то столкновения между молекулами могут привести к различию в градиентах концентраций, а соответственно и в различии самих концентраций.

Как говорилось ранее, термодиффузия очень сложное для описания явление. В общем случае направление диффузионного потока существенно зависит от характера взаимодействия между молекулами. Если считать молекулы силовыми центрами отталкивающимися друг от друга, по закону $F \sim 1/r^\alpha$, диффузионные потоки меняют свое направление при $\alpha = 5$ и при данном значении исчезают. Максвелл для удобства в своих расчетах использовал именно $\alpha = 5$, поэтому и не обнаружил данного явления. Но оно было открыто позже, в 1917 году Энскогом и Чепменом.

Хорошим примером термодиффузии может быть пример приведенный на рис. 1. Если взять однородную смесь молекулярного азота и кислорода с равными концентрациями, и на концах трубки установить соответствующие температуры, то спустя время концентрации изменятся, причем в соответствии с правилом описанным выше.

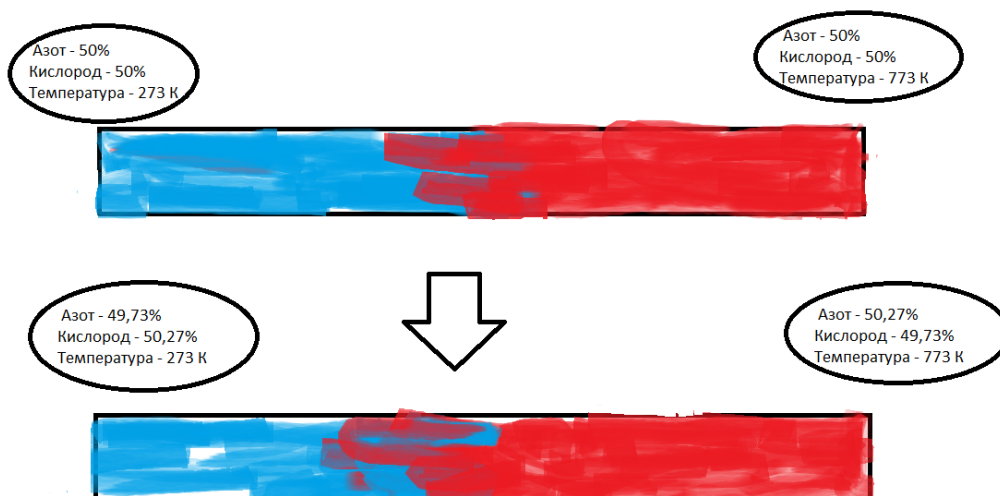


Рис. 1: Пример термодиффузии

Запишем поток для 1 компоненты смеси:

$$\Gamma_1 = -nD_{12} \frac{dc_1}{dx} + T \frac{D_T}{T} \frac{dT}{dx} = -nD_{12} \left(\frac{dc_1}{dx} - \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \right) \quad (1)$$

где D_{12} - коэффициент диффузии, D_T - коэффициент термодиффузии, c_1 - относительная концентрация компонента и $k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$ - термодиффузионное отношение.

В стационарном режиме в закрытой трубе $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$, значит:

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

Если k_T - считать постоянным, то интегрирование дает

$$c_1(T) - c_0(T_0) = k_T \ln \frac{T}{T_0} \quad (3)$$

$c_1(T) - c_0(T_0)$ - называется разделением, но формула выше имеет смысл только при условии незначительной неоднородности состава, так как k_T не зависит обычно от температуры, но сильно зависит от состава.

$$k_T = \alpha c_1(1 - c_1) \quad (4)$$

Причем α имеет такую зависимость, что подтверждает наши слова выше, по поводу особенности при $\alpha = 5$:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \frac{n - 5}{n - 1} \quad (5)$$

3 Применение явления

Это явление используется обычно для разделения изотопов. Берут длинную трубу с небольшим диаметром, на оси которой находится платиновая проволока, и ставят трубу вертикально. В таком случае, в сечении перпендикулярном оси будет происходить термодиффузия, на оси трубы будут накапливаться более легкие молекулы, а на периферии - тяжелые. А далее посредством конвекции вверх будут подниматься более горячие - легкие молекулы. Получается вверх будет поступать газ обогащенный более легкими молекулами. Для большего эффекта сверху трубы помещают следующую трубу, которая работает по такому же принципу. Если использовать горизонтальную трубу, то там не будет происходить конвекции, а только термодиффузия. Это дает меньшую эффективность разделения, что хорошо видно на примере с кислородом и азотом.