

пения Онсагера для D_{ik} имеют более сложный характер, чем для L_{ik} [1, 2]. Для бинарной смеси коэф. D_{11} связан с коэф. Онсагера L_{11} соотношением

$$D_{11} = \frac{L_{11} \mu_{11}^C}{\rho C_2 T}, \quad \text{где } \mu_{11}^C = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial C_1} \right)_{pT}.$$

В процессе Д. происходит возрастание энтропии, причём производство энтропии в единицу времени равно:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} I_k \nabla (\mu_k - \mu_n) T \geq 0. \quad (6)$$

Если на смесь компонентов действуют внеш. силы F_k (напр., гравитационные и инерциальные), то явление Д. существенно меняется. Поскольку градиент давления $\nabla p = \sum_k \rho_k F_k$ зависит от внеш. сил F_k , то термодинамич. силами являются не только градиенты хим. потенциалов, но также и центробежная сила и сила тяготения и возникает бародиффузия. При этом термодинамич. равновесию соответствует стационарное неоднородное распределение концентраций. Процесс Д. стремится к установлению этого распределения. Этот процесс позволяет определять молекулярные массы по седиментации в центробежном поле в ультрацентрифуге.

Броуновское движение взвешенных частиц в жидкости можно рассматривать как Д. Ср. квадрат расстояния r , на к-рое удалится броуновская частица за время t , пропорционально её коэф. Д.: $r^2 = 6Dt$. Коэф. D взвешенных частиц определяется их подвижностью b (коэф. пропорциональности между постоянной внеш. силой и скоростью), причём $D = kTb$ (соотношение Эйнштейна, установленное в 1905).

Диффузия в газах. В газах Д. определяется ср. длиной свободного пробега \bar{l} молекул, к-рая значительно больше ср. расстояния между ними. Коэфф. Д. для газа $D \approx \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v}$, где \bar{v} — ср. скорость теплового движения частиц. Коэф. Д. обратно пропорционален давлению газа (т. е. $\bar{l} \sim 1/p$) и пропорционален \sqrt{T} (т. к. $\bar{v} \sim \sqrt{T}$). Более детальные расчёты коэф. Д. в газах даёт решение кинетического уравнения Больцмана для неоднородного состояния газовой смеси при заданных градиентах концентраций для спец. моделей межмолекулярных сил Чепмена — Энскога методом [3, 4].

В бинарной смеси газов, молекулы к-рых взаимодействуют как твёрдые сферы с диаметрами σ_1 и σ_2 , коэф. Д. равен

$$D = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \left(\frac{kT}{2\pi m'} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где $\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ — ср. диаметр частиц; m' — приведённая масса: $\frac{1}{m'} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$, где m_1 и m_2 — массы частиц.

Для Д. лёгкого газа в тяжёлом ($m_1 \ll m_2$) $D = \frac{T}{3p} \langle v/\sigma_{TP} \rangle$, где v — скорость лёгких атомов, $\sigma_{TP} = \int (1 - \cos \theta) d\sigma$ — транспортное сечение столкновения, θ — угол между траекториями частиц, $d\sigma$ — дифференц. эффективное сечение. Усреднение $\langle \dots \rangle$ ведётся по распределению Максвелла лёгких частиц.

Для диффузии тяжёлого газа в лёгком

$$D = 3T^2/m_1^2 p < \sigma_{TP} v^3 \rangle.$$

Т. о., коэф. Д. связан с транспортным эффективным сечением.

Для газа заряж. частиц, напр. носителей заряда в полупроводниках, необходимо учитывать влияние объёмного заряда и связанного с ним электрич. поля и

свойства квазинейтральности (см. Диффузия носителей заряда в полупроводниках).

Для диффузии частиц в плазме существенно влияние электрич. и магн. полей. В плазме возможно возникновение разл. неустойчивостей, меняющих процесс Д., существенно увеличивая коэф. Д. Если магн. поле в плазме велико, коэф. Д. может быть очень малым (см. Замороженная плазма), что важно для осуществления УТС.

Диффузия в жидкостях. Кинетич. теория Д. в жидкостях значительно сложнее, чем в газах, т. к. в жидкостях ср. расстояние между молекулами того же порядка, что и радиус сил взаимодействия между ними, и силы взаимодействия не столь малы, как в газах. Понятие свободного пробега для жидкостей не имеет смысла, и для них не удаётся построить достаточно обоснованного кинетич. ур-ния. Теория Д. в жидкостях (как и др. процессов переноса) развивалась на двух разл. уровнях. Один из них основан на аналогии между структурой жидкости и твёрдого тела [5—6], другой, более фундаментальный исходит из общих принципов статистич. физики и представления о локальном равновесии [7].

В теориях первого типа предполагается существование в жидкости ближнего порядка и процесс Д. определяется скачками молекул из «соседних» состояний в соседние вакантные состояния, что связано с преодолением потенциального барьера. Каждый скачок происходит при сообщении молекуле энергии, достаточной для разрыва её связей с соседними молекулами и переходом в окружение др. молекул. Время «соседней жизни» во времени положения равновесия между активаци. скачками $\bar{\tau} \sim \bar{\tau}_0 \exp(W/kT)$, где W — энергии активации, $\bar{\tau}_0$ — ср. период колебаний молекулы в «соседлом» состоянии ($\bar{\tau}_0 \sim 10^{-12}$ с). Коэф. Д. в жидкостях по порядку величины равен:

$$D \approx \frac{d^2}{6\bar{\tau}} = \frac{\bar{v}^2}{6\bar{\tau}_0} \exp(-W/kT), \quad (8)$$

где d — ср. расстояние между молекулами. С ростом темп-ры сильно уменьшается $\bar{\tau}$ и несколько увеличивается d , поэтому D сильно возрастает. Экспоненциальная зависимость D жидкости от темп-ры подтверждается экспериментально.

В более строгом варианте элементарной теории Д. принимается, что структура жидкости отлична от структуры твёрдых тел и размер вакансий изменяется (теория свободного объёма), так что перескок возможен лишь начиная с нек-рого критич. размера вакансий.

Более фундам. теории Д. в жидкостях основаны на том, что плотность числа молекул каждого из компонентов $n_i(x)$ есть гидродинамич. переменная, медленно меняющаяся в пространстве и во времени. Ей соответствует нек-рая макроскопич. плотность числа $\hat{n}_i(x)$ молекул i -й компоненты, зависящей от координат её частиц и являющейся медленно меняющейся динамич. переменной. Поэтому статистич. равновесие устанавливается в два этапа: сначала в макроскопич. малых объёмах устанавливается локально равновесное распределение ρ_e , подобное большому каноническому распределению, соответствующему заданному неравновесному распределению концентраций смеси, а затем оно медленно стремится к состоянию равновесия пропорционально градиентам концентраций.

Локально равновесное распределение имеет вид

$$\rho_e = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left(H - \sum_{i=1}^n \int \mu_i(x, t) m_i \hat{n}_i(x) dx \right) \right\}, \quad (9)$$

где H — гамильтониан системы, Z — нормировочная ф-ция, зависящая от времени. Распределение ρ_e можно получить (в случае классич. статистич. механики),