CHEMICKÉ ZVESTI ROČNÍK XII, ČÍSLO 3
MAREC 1958

RIEŠENIE DIFERENCIÁLNEJ ROVNICE DIFÚZNEHO DEJA POMOCOU δ-FUNKCIE

LADISLAV VALKO

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úvod

Okrem spojite rozložených veličín, ako je masa, náboj, koncentračné žriedlo atď., stretávame sa s veličinami sústredenými v jednom bode (bodová masa, bodový náboj, bodové koncentračné žriedlo atď.), ktoré často používame ako samostatné pojmy, pričom si neuvedomujeme, že sú to len „limitné obrazy" a pri práci s nimi vynechávame príslušný limitný prechod. „Limitný obraz" prislúchajúci postupnosti niektorej z uvedených fyzikálnych veličín P. A. M. Dirac (1926) nazval δ-funkciou [1]. Pomocou δ-funkcie dajú sa za určitých predpokladov s výhodou riešiť parciálne diferenciálne rovnice parabolického typu. Za účelom riešenia diferenciálnej rovnice difúzneho deja zostrojíme pomocou δ-funkcie Greenovu žriedlovú funkciu $G\ (y,\ y_0,\ t)$. Zvláštnosť riešenia spočíva v tom, že výsledné analytické vyjadrenie koncentrácie $c\ (y,\ t)$ umožňuje skúmať difúzny dej za nestacionárneho stavu. Zistenie hraníc použiteľnosti rovníc získaných metódou δ-funkcie vyžaduje špeciálne vyšetrenie [4].

Zostrojenie diferenciálnej rovnice difúzneho deja za prítomnosti koncentračného žriedla

V priestore bodového koncentračného žriedla vzniká koncentračné pole, v ktorom koncentrácia ako skalárna veličina za nestacionárneho stavu je funkciou polohy a času:

$$c = \mathrm{f}(x,\ y,\ z,\ t)$$

Ak v danom okamihu τ je koncentračné pole dané rovnicou

$$c = \mathrm{f}(x,\ y,\ z,\ \tau),$$

rovnica

$$\mathrm{f}(x,\ y,\ z,\ \tau) = \text{konšt.}$$

predstavuje plochu, vo všetkých bodoch ktorej má koncentrácia v danom časovom okamihu rovnakú hodnotu. Množina týchto bodov o rovnakej koncentrácii predstavuje ekvikoncentračnú nestacionárnu hladinu.

Uvažujme v roztoku, v ktorom koncentrácia je ľubovoľnou funkciou miesta, ľubovoľnú uzavretú plochu. Cez plošný element $d\vec{p}$ za dobu dt prejde z vnútra plochy na vonkajšiu stranu množstvo difundujúcej látky dN_1 určené I. Fourier—Fickovým zákonom

$$dN_1 = -D \,.\, \text{grad}\ c \,.\, d\vec{p} \,.\, dt$$

a cez celú plochu

$$dN_1 = -D \,.\, dt \int_p \text{grad}\ c \,.\, d\vec{p} = -D \,.\, dt \int_V \text{div grad}\ c \,.\, dV \qquad (1)$$

Tvorbu difundujúcej látky budeme charakterizovať hustotou koncentračného žriedla $F(x, y, z, t)$ v určitom mieste roztoku (x, y, z) a v čase t, pričom predpokladáme, že $F(x, y, z, t)$ je v uvažovanom obore spojitá. V dôsledku tohto koncentračného žriedla vzniká v objeme V za časový interval $< t, t + dt >$ množstvo difundujúcej látky

$$dN_2 = dt \int_V F(x, y, z, t) \,.\, dV \qquad (2)$$

Množstvo difundujúcej látky, ktoré musí vzniknúť v objeme V za časový interval $< t, t + dt >$, aby koncentrácia roztoku sa zväčšila o dc, je:

$$dN_3 = dc(x, y, z, t) \int_V dV \qquad (3)$$

Diferenciálnu rovnicu charakterizujúcu difúzny dej za prítomnosti bodového koncentračného žriedla dostaneme vykonaním materiálovej bilancie pre difundujúcu látku na základe rovníc *(2)*, *(3)* a *(1)*:

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = D \,.\, \text{div grad}\ c + F(x, y, z, t)$$

alebo

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = D \,.\, \Delta \,.\, c + F(x, y, z, t), \qquad (4)$$

kde Δ je Laplaceov skalárny operátor a D je difúzny koeficient.

Posledná rovnica umožňuje vyjadriť rozloženie koncentrácie v blízkom okolí koncentračného žriedla v závislosti od vzdialenosti a časového priebehu v jednotlivých miestach roztoku. Rovnica *(4)* predstavuje upravený tvar II. Fourier—Fickovho zákona.

Fourier—Fickove zákony pre reálne roztoky platia len približne, a to tým presnejšie, čím pomalšie sú zmeny koncentrácie difundujúcej látky. Už spôsob ich odvodenia obmedzuje ich použiteľnosť len na prípad čistej koncentračnej difúzie bez akejkoľvek konvekcie, migrácie atď. [3]. Pri riešení diferenciálnej rovnice budeme predpokladať konštantnosť difúzneho koeficienta v priestore a v čase. Tento predpoklad je rovnako idealizujúci a je splnený tým skôr, čím menšie sú zmeny difundujúcej látky spôsobené difúziou. Tak isto zrieďovacie teplo v podmienkach priebehu difúzneho deja má byť zanedbateľne malé, aby nerovnomerné rozdelenie teploty nevplývalo na rýchlosť difúzneho deja. Uvedené predpoklady do určitej miery splníme, ak difúzny dej budeme študovať za nestacionárneho stavu v blízkosti koncentračného žriedla a za malý časový interval, počas ktorého zmeny koncentrácie difundujúcej látky budú relatívne veľké.

Formulácia a riešenie problému

Vo všeobecnosti hraničné podmienky sú funkciou hodnôt na fázovom rozhraní roztoku a rozpúšťadla. Uvažujme ideálny prípad jednosmernej koncentračnej difúzie na nekonečnej polpriamke $0 < y < +\infty$ pri určitej teplote, pričom počiatočné a hraničné podmienky nech sú vyjadrené rovnicami:

$$c(y, t = 0) = 0, \qquad 0 < y + \infty \tag{5}$$

$$\lim_{y \to 0^+} \frac{\partial c(y, t)}{\partial y} = 0 \qquad 0 < t < +\infty \tag{6}$$

Rovnicu *(4)* vyriešime superpozíciou bodových koncentračných žriediel, ktoré sú spojite rozložené na fázovom rozhraní rozpúšťadla a roztoku o koncentračnej hustote $F(y, t)$. Rovnicu *(4)* pre prípad, že koncentrácia je len funkciou súradnice y, napíšeme v tvare

$$\frac{\partial c(y, t)}{\partial'} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + F(y, t) \tag{7}$$

Ak v určitom mieste rozpúšťadla y_0 v časovom okamihu $t = 0$ umiestime okamžité bodové koncentračné žriedlo o mohutnosti c_0, zdroj hustoty koncentračného žriedla môžeme pomocou Diracovej funkcie vyjadriť v tvare

$$F(y, t) = c_0 \delta(y - y_0) \delta(t), \tag{8}$$

kde δ-funkcia, vyjadrujúca ortogonálne vlastnosti funkcií spojitého spektra, má tieto vlastnosti [1, 2]:

a) $\delta\,(x' - x)$ sa vo všetkých bodoch rovná nule, s výnimkou jednotkového bodu $x' = x$, v ktorom jej hodnota sa rovná ∞, pričom integrál z δ-funkcie v celom intervale je konečný:

$$\int_{+\infty}^{-\infty} \delta(x' - x) \,.\, dx' = 1$$

b) Pre integrál zo súčinu $\delta(x' - x)$ a ľubovoľne dostatočne hladkej funkcie $f(x')$, ktorá je definovaná v obore $a < x < b$, platí [1, 2]:

$$\int_a^b \delta(x' - x) \,.\, f(x') \,.\, dx' = \begin{cases} f(x) & b > x > a \\ 0 & x > b \text{ alebo } x < a \end{cases} \tag{9}$$

Po dosadení rovnice *(8)* do rovnice *(7)* dostaneme:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + c_0 \delta(y - y_0) \,.\, \delta(t) \tag{10}$$

Rozloženie koncentrácie v priestore koncentračného žriedla budeme hľadať v tvare

$$c(y, t) = c_k(t)\; \delta(y - y_0) \tag{11}$$

Vyjadrenie Diracovej funkcie v tvare Fourierovho integrálu je:

$$\delta(y - y_0) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left[\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\delta(\xi - y_0).\cos k.(y - \xi).\mathrm{d}\xi\right]\mathrm{d}k \tag{12}$$

V uvažovanom prípade je podintegrálna funkcia $\delta(y - y_0)$ definovaná len na nekonečnej polpriamke v intervale $(0, +\infty)$, pričom $0 < y_0$ a $y \neq y_0$. Za účelom riešenia rozloženia koncentrácie na nekonečnej polpriamke vzhľadom na počiatočné a hraničné podmienky vyjadrené rovnicou *(5)* a *(6)* vytvoríme párne pokračovanie δ-funkcie (predĺžime δ-funkciu) do oblasti $(-\infty, 0)$:

$$\delta[-y + y_0] = \delta(y - y_0)$$

So zreteľom na uvedené podmienky rovnica *(12)* nadobudne tvar

$$\delta(y - y_0) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left[\int\limits_{0}^{+\infty}\delta[-\xi + y_0].\cos k.(y + \xi).d\xi + \int\limits_{0}^{+\infty}\delta(\xi - y_0).\cos k.(y - \xi).\mathrm{d}\xi\right]\mathrm{d}k$$

alebo vzhľadom na vlastnosť δ-funkcie, ktorú vyjadruje rovnica *(9)*:

$$\delta(y - y_0) = \frac{1}{\pi}\int\limits_{0}^{\infty}\cos k.(y + y_0).\mathrm{d}k + \frac{1}{\pi}\int\limits_{0}^{\infty}\cos k.(y - y_0).\mathrm{d}k \tag{13}$$

Rovnicu *(11)* môžeme napísať v tvare

$$c\,(y, t) = \frac{1}{\pi}\left[\int\limits_{0}^{\infty}c_k(t).\cos\ k.(y + y_0).\mathrm{d}k + \int\limits_{0}^{\infty}c_k(t).\cos\ k.(y - y_0).\mathrm{d}k\right] \tag{14}$$

Za predpokladu, že je dovolené derivovať výraz *(14)* za integračným znamienkom podľa jednotlivých premenných, po dosadení príslušných derivácií do rovnice *(10)* dostaneme:

$$\int\limits_{0}^{\infty}\left\{\left[\frac{\partial c_k}{\partial t} + D.k^2.c_k(t) - c_0\delta(t)\right].\cos k.(y + y_0) + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\partial c_k}{\partial t} + D.k^2.c_k\,(t) - c_0\delta(t)\right].\cos k.(y - y_0)\right\}\mathrm{d}k = 0$$

Integrál z posledného výrazu sa vtedy a len vtedy rovná nule, ak

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + D.k^2.c_k(t) - c_0\delta(t) = 0 \tag{15}$$

Nehomogénnu rovnicu *(15)* s počiatočnou podmienkou

$$\lim_{t \to 0^+} c_k(y, t) = 0 \tag{16}$$

riešime metódou variácie konštanty.

Najprv riešime rovnicu

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + D.k^2.c_k(t) = 0$$

$$c_k(t) = C_k(y, t).e^{-D.k^2.t}$$

Po prevedení príslušných operácií pre $C_k(y, t)$ dostaneme túto rovnicu

$$C_k(y, t) = \int_0^t c_0.e^{D.k^2.\tau}\,\delta(\tau).d\tau$$

Tento integrál vzhľadom na počiatočnú podmienku *(16)* a na základe vlastností δ-funkcie vyjadrenej rovnicou *(9)* je:

$$C_k(y, t) = \int_0^t c_0.e^{-D.k^2.\tau}\,\delta(\tau).d\tau = \begin{cases} 0 & \text{pre } t < 0 \\ c_0 & \text{pre } t = 0 \end{cases}$$

Riešenie lineárnej rovnice prvého rádu *(15)* je:

$$c_k(y, t) = c_0.e^{-D.k^2.t} \qquad \text{pre } t > 0$$

a

$$c_k(y, t) = 0 \qquad \text{pre } t < 0 \qquad (17)$$

Funkciu $c(y, t)$ vyjadrujúcu priebeh difúzneho deja môžeme vzhľadom na rovnicu *(17)* vyjadriť v tvare

$$c(y, t) = c_0.\frac{1}{\pi}\int_0^\infty .\,e^{-D.k^2.t}\cos k.(y + y_0).dk +$$

$$+ \frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{-D.k^2.t}\cos k.(y - y_0)\,dk$$

alebo

$$c(y, t) = c_0.G(y, y_0, t) \qquad \text{pre } t > 0$$

$$c(y, t) = 0 \qquad \text{pre } t < 0,$$

kde $G(y, y_0, t)$ je Greenova žriedlová funkcia účinku okamžitého bodového koncentračného žriedla. Žriedlová funkcia udáva rozloženie koncentrácie v roztoku na nekonečnej polpriamke v obore $0 < y < +\infty$ v časovom okamihu t, ak koncentrácia v počiatočnom okamihu sa rovná nule a ak v určitom mieste rozpúšťadla y_0 existuje zdroj difundujúcej látky o mohutnosti c_0.

Riešenie integrálu:

$$J(y) = \int_0^\infty e^{-k^2.\alpha}\cos k.(y + y_0)\,dk + \int_0^\infty e^{-k^2.\alpha}\cos k.(y - y_0)\,dk,$$

kde $\alpha = D.t > 0$,

je [5]:

$$J(y) = \frac{\sqrt{\pi}}{2.\sqrt{D.t}} . e^{-\frac{(y+y_0)^2}{4.D.t}} + \frac{\sqrt{\pi}}{2.\sqrt{D.t}} . e^{-\frac{(y-y_0)^2}{4.D.t}} \tag{18}$$

Vyjadrenie žriedlovej funkcie $G(y, y_0, t)$ pomocou integrálu $J(y)$ je:

$$G\,(y, y_0, t) = \frac{1}{\pi} . J\,(y) \tag{19}$$

Rovnica *(19)* predstavuje fundamentálnu rovnicu difúzneho deja prebiehajúceho na nekonečnej polpriamke za uvedených počiatočných a hraničných podmienok.

Rozloženie koncentrácie difundujúcej látky v závislosti od súradnice y a od času udáva rovnica

$$c(y,t) = \frac{c_0}{2.\sqrt{\pi.D.t}} . e^{-\frac{(y+y_0)^2}{4\,.\,D\,.\,t}} + e^{-\frac{(y-y_0)^2}{4\,.\,D\,.\,t}} \tag{20}$$

Uvedená rovnica vyjadruje koncentráciu rozpustenej látky v bode y a v čase t, ak v počiatočnom časovom okamihu $t = 0$ je v bode y_0 konštantné množstvo difundujúcej látky c_0.

Rovnica *(20)* poukazuje na to, že príspevok okamžitého bodového koncentračného žriedla pôsobiaceho v počiatočnom okamihu $t = 0$ ku koncentrácii difundujúcej látky v mieste roztoku y je rôzny od nuly pre akékoľvek malé časové okamihy. Túto skutočnosť bolo by možné vysvetliť ako výsledok nekonečne rýchleho difundovania rozpustenej látky v rozpúšťadle. To, pravda, odporuje molekulovo-kinetickým predstavám o podstate difúzneho deja. Tento rozpor vzniká preto, lebo rovnicu difúzneho deja sme odvodili čiste fenomenologicky a neprihliadali sme na skutočný pohyb molekúl.

Ďakujem dr. V. Kellömu a dr. L. Mišíkovi za cenné pripomienky k tejto práci.

Súhrn

V práci sa rieši diferenciálna rovnica difúzneho deja na nekonečnej polpriamke metódou δ-funkcie. Analytické vyjadrenie koncentrácie pomocou rovnice *(20)* umožňuje sledovať difúzny dej za nestacionárneho stavu v blízkosti fázového rozhrania roztok — rozpúšťadlo. Na základe rovnice *(20)* môžeme vypočítať hodnotu difúzneho koeficienta pre prípad čisto koncentračnej difúzie zo zmeny koncentrácie difundujúcej látky v určitom mieste roztoku počas krátkeho časového intervalu.

РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ ПРИ ПОМОЩИ δ-ФУНКЦИИ

ЛАДИСЛАВ ВАЛКО

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе проведено решение дифференциального уравнения процесса диффузии на бесконечной полупрямой, с помощью δ-функции. Аналитическое выражение концентрации с помощью уравнения (*20*) позволяет следить за процессом диффузии при неста-

ционарном состоянии вблизи фазового раздела раствор—растворитель. На основании уравнения *(20)* можно вычислить величину коэффициента диффузии для случая только концентрационной диффузии, по изменению концентрации диффундирующего вещества в определенном месте раствора в течении короткого промежутка времени.

Поступило в редакцию 4. 10. 1957 г.

LÖSUNG DER DIFFERENTIALGLEICHUNG EINES DIFFUSIONSVORGANGS MITTELS DER δ-FUNKTION

LADISLAV VALKO

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Lösung der Differentialgleichung eines Diffusionsvorgangs auf einer unendlichen Halb-Geraden (Strahl) durch die Methode der δ-Funktion durchgeführt. Der analytische Ausdruck der Konzentration mittels der Gleichung *(20)* ermöglicht es, den Diffusionvorgang im nichtstationären Zustand in der Nähe der Phasengrenze zwischen Lösung und Lösungsmittel zu untersuchen. Auf der Basis der Gleichung *(20)* kann man den Wert des Diffusionskoeffizienten für den Fall einer reinen Konzentrationsdiffusion berechnen, u. zw. aus der Konzentrationsänderung des diffundierenden Stoffs an einer bestimmten Stelle der Lösung während eines kurzen Zeitintervalls.

In die Redaktion eingelangt den 4. 10. 1957

LITERATÚRA

1. Iwanenko D., Sokolow A., *Klassische Feldtheorie*, Berlin 1953. — 2. Heber—Weber, *Grundlagen der modernen Quantenphysik II*, Leipzig 1957. — 3. Smutek M., Chem. listy *49*, 781 (1955). — 4. Tichonov A. N., Samarskij A. A., *Rovnice matematické fysiky*, Praha 1955. — 5. Smirnov V. I., *Kurs vyššej matematiky II*, Leningrad—Moskva 1950.

Došlo do redakcie 4. 10. 1957