

14 Явления переноса

Явлениями переноса называются необратимые процессы, в ходе которых происходит пространственный перенос энергии, массы, импульса, электрического заряда и т.д.

Эти процессы изучаются в **физической кинетике**.

Рассмотрим процессы, в которых перенос величин происходит только в одном направлении. При этом будем считать, что отклонения от условия равновесия невелики.

Количество какой-либо величины, переносимое через поверхность, называют потоком этой величины. Для замкнутых поверхностей поток считается положительным, если он вытекает наружу через поверхность, и отрицательным — если поток втекает внутрь поверхности.

14.1 Диффузия

Диффузией называется самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси различных веществ.

Выравнивание вызвано тепловым движением молекул. Диффузия происходит в газах, жидкостях и даже твердых телах.

Рассмотрим диффузию в смеси из двух газов, содержащей в единице объема n_1 молекул одного вида и n_2 молекул другого вида.

Полное число молекул в единице объема равно

$$n = n_1 + n_2$$

Величина $c_i = n_i/n$ называется относительной концентрацией молекул i – го вида.

Пусть концентрации молекул меняются в направлении оси x и это изменение характеризуется производными концентраций

$$\frac{dc_1}{dx} \quad \text{и} \quad \frac{dc_2}{dx}$$

Предположим, что суммарная концентрация газа n вдоль оси x постоянна. Значит

$$\frac{d(c_1 + c_2)}{dx} = \frac{1}{n} \frac{d(n_1 + n_2)}{dx} = 0$$

Тогда и давление газа вдоль оси x тоже будет постоянным, так как $p = nkT$.

За счет теплового движения молекул происходит процесс выравнивания концентраций, при котором происходит перенос массы компонент *в сторону убывания их концентраций*.

Опыт показывает, что поток молекул i – го вида через поверхность S , перпендикулярную оси x , подчиняется

закону Вика

$$N_i = -D \frac{dn_i}{dx} S \quad (14.1.1)$$

где D – *коэффициент диффузии*, численно равный потоку молекул через единичную площадку при единичном градиенте концентрации.

Знак минус в формуле (14.1.1) показывает, что *перенос молекул происходит в сторону убывания их концентрации.*

Умножим обе части формулы (14.1.1) на массу молекулы i – го вида m_i , тогда получим выражение для потока массы i – го компонента

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dx} S \quad (14.1.2)$$

где $\rho_i = n_i \cdot m_i$ - *парциальная плотность i – го компонента.*

Определим коэффициент диффузии на основе молекулярно-кинетической теории газов.

Молекулы газа, находятся в тепловом движении и непрерывно сталкиваются друг с другом.

При ударах центры двух молекул сближаются на минимальное расстояние d , называемое *эффективным диаметром* молекулы.

Величина $\sigma = \pi d^2$

называется *эффективным сечением* молекулы.

За **1** секунду молекула в среднем проходит путь, равный средней скорости $\langle v \rangle$.

Если за **1** секунду молекула испытывает в среднем **ν столкновений**, то **средняя длина свободного пробега** будет равна

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu}$$

(14.1.3)

На пути своего движения $\langle v \rangle$ молекула испытывает соударения с теми молекулами, центры которых попадают внутрь цилиндра с длиной $\langle v \rangle$, радиусом d и объемом

$$\pi d^2 \langle v \rangle$$

Внутри цилиндра находится число молекул, равное

$$\pi d^2 \langle v \rangle n \quad (14.1.4)$$

Это число одновременно является и числом столкновений молекулы за 1 секунду с другими молекулами.

В действительности все молекулы движутся, поэтому число соударений будет определяться не средней скоростью молекулы относительно стенок сосуда, а средней относительной скоростью молекул друг по отношению друг к другу.

Относительная скорость двух молекул равна

$$\vec{V}_{\text{отн}} = \vec{V}_2 - \vec{V}_1$$

Ее квадрат равен

$$V_{\text{отн}}^2 = V_2^2 + V_1^2 - 2\vec{V}_1\vec{V}_2$$

Среднее значение квадрата скорости

$$\langle V_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle V_2^2 \rangle + \langle V_1^2 \rangle - 2\langle \vec{V}_1\vec{V}_2 \rangle$$

Значения скоростей двух молекул друг от друга статистически не зависят, кроме того в состоянии равновесия среднее значение вектора скорости любой молекулы равно нулю, поэтому

$$\langle \vec{V}_1 \vec{V}_2 \rangle = \langle \vec{V}_1 \rangle \langle \vec{V}_2 \rangle = 0$$

Отсюда $\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$

где $\langle v^2 \rangle$ - среднее значение квадрата скорости одной молекулы.

Использованная ранее скорость $\langle v \rangle$ равна $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.
Ее и надо заменить на среднеквадратичную скорость относительного движения молекул

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \langle v \rangle \rightarrow \sqrt{\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle} = \langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$$

Выполнив такую замену в формуле (14.1.4), для среднего числа столкновений молекулы за **1** секунду получим

$$\nu = \sqrt{2}\pi d^2 \langle v \rangle n$$

Подставим **ν** в формулу (14.1.3) для средней длины свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

и учтем, что **$\sigma = \pi d^2$**

Находим

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

(14.1.5)

Оценим характерную длину свободного пробега молекулы.

Эффективный диаметр молекулы равен

$$\mathbf{d = 0.2 \text{ нм} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}}$$

а типичная концентрация

$$\mathbf{n = 10^{25} \text{ м}^{-3}}$$

Подставляя их в формулу (14.1.5), получаем

$$\lambda \approx 10^{-5} \text{ см}$$

Теперь перейдем к вычислению коэффициента диффузии D .

Для упрощения расчета будем считать, что молекулы двух газов имеют близкие массы ($m_1 \sim m_2 \sim m$) и близкие эффективные сечения ($\sigma_1 \sim \sigma_2 \sim \sigma$). Тогда их молекулы будут иметь почти одинаковые средние скорости теплового движения $\langle v \rangle$, а среднюю длину свободного пробега молекул можно вычислить по формуле (14.1.5), в которой концентрация равна

$$n = n_1 + n_2$$

Концентрации компонент зависят от координаты $n_1(x), n_2(x)$.

Рассмотрим площадку S , перпендикулярную оси.

Ранее, в молекулярно-кинетической теории газов было показано, что число молекул, пролетающих за 1 сек через площадку S в одном направлении, равно

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S$$

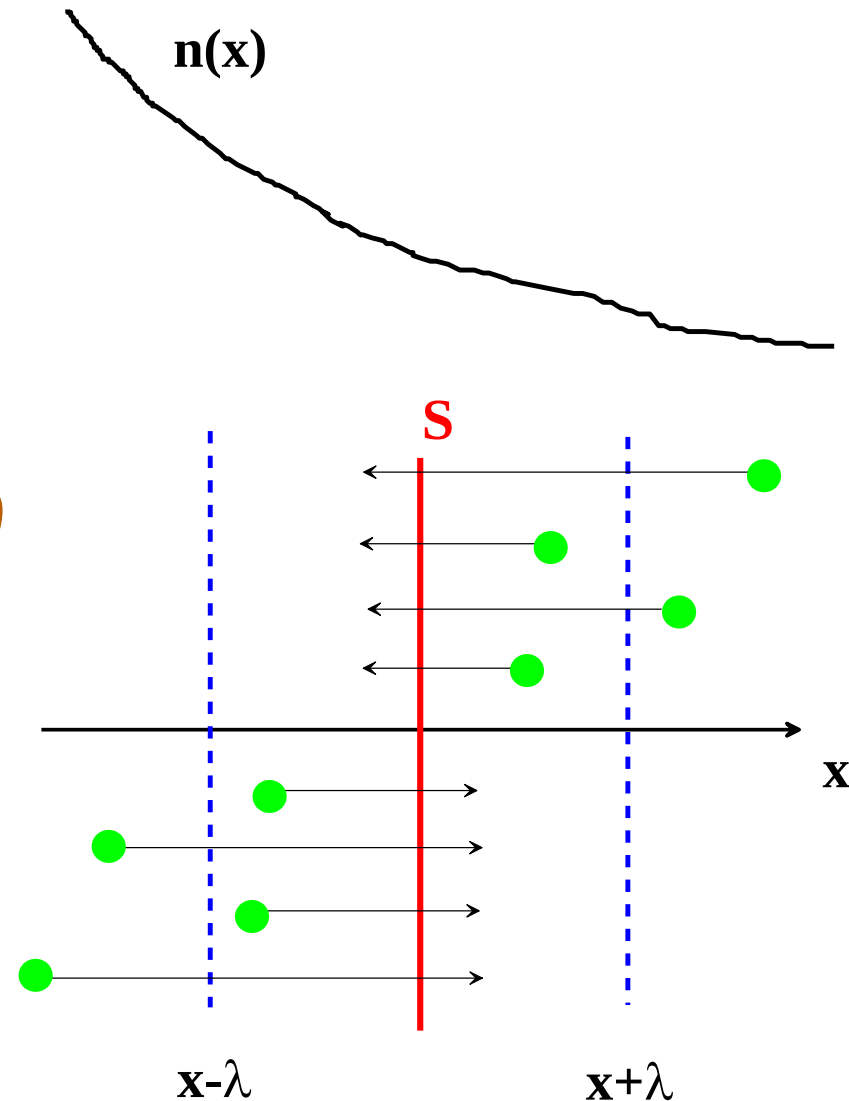
Через площадку S пролетают молекулы, претерпевшие последнее соударение на различных расстояниях от нее. В среднем такое соударение происходит на расстоянии от S , равном средней длине свободного пробега λ .

Поток молекул **1 - го** газа через площадку S равен разности чисел молекул, налетающих на нее слева и справа

$$N_1 = \frac{1}{6} \langle v \rangle S (n_1(x - \lambda) - n_1(x + \lambda))$$

Учитывая малость λ , можем записать

$$n_1(x - \lambda) - n_1(x + \lambda) = -\frac{dn_1}{dx} 2\lambda$$



Отсюда для потока **1 – го** газа получаем выражение

$$N_1 = -\frac{1}{3} \langle v \rangle S \frac{dn_1}{dx} \lambda$$

Аналогично поток **2 - го** газа через площадку **S** равен

$$N_2 = -\frac{1}{3} \langle v \rangle S \frac{dn_2}{dx} \lambda$$

Сравнивая с **(14.1.1)**, находим формулу для коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda$$

(14.1.6)

В использованных приближениях он одинаков для обоих газов.

Выясним от чего зависит коэффициент диффузии D . Для этого подставим в D выражения средней скорости теплового движения и длины свободного пробега

$$\langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}} \quad \lambda \sim \frac{1}{\sigma n}$$

Тогда

$$D \sim \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{T}{m_0}}$$

Значит, с повышением температуры D увеличивается по закону $\sqrt{T}$. Поскольку концентрация молекул n пропорциональна давлению ($P = nkT$), то коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению $D \sim 1/p$.

Несмотря на большие значения скоростей движения молекул газа $\langle v \rangle$, диффузия является относительно медленным процессом. Это связано с тем, что молекулы за счет столкновений имеют малую длину свободного пробега λ .

Если смесь газов содержит молекулы с разными массами и сечениями рассеяния, то коэффициент диффузии смеси дается выражением

$$D_{12} = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi k T}{2 \mu_{12}} \right)^{1/2} \frac{1}{n \sigma_{12}}$$

$$\mu_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

$$\sigma_{12} = \pi \left[\frac{d_1 + d_2}{2} \right]^2$$

где n - число молекул в единице объема газовой смеси,

m_1, m_2 - массы молекул двух газов,

d_1, d_2 - эффективные диаметры молекул газов

15. Теплопроводность газов

Опыт показывает, что если в среде вдоль некоторого направления (например, вдоль оси x) имеется градиент температуры, то в ней за счет столкновений молекул возникает поток теплоты (перенос энергии), приводящий к выравниванию температур. Поток теплоты q через поверхность S , перпендикулярную к оси x , равен

Закон Фурье

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} S \quad (15.1)$$

где κ - коэффициент теплопроводности, $\frac{dT}{dx}$ - градиент

температуры вдоль оси x .

Знак минус в формуле (15.1) говорит о том, что тепло течет в сторону убывания температуры.

Размерность потока теплоты q - $Вт$, размерность
коэффициента теплопроводности κ - $Вт/(м \cdot K)$.

Получим коэффициент теплопроводности κ на основе молекулярно-кинетической теории.

Будем считать, что никаких других процессов, кроме переноса теплоты не происходит. Тогда число молекул, летящих во встречных направлениях должно быть одинаковым. Число молекул N , пролетающих за 1 сек через площадку S в одном направлении равно

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S$$

При этом молекулы, летящие из более нагретых мест, несут большую энергию, что и приводит к потоку теплоты.

Каждая молекула обладает энергией $\varepsilon = \frac{i}{2} kT$,

где T - температура того места, где произошло последнее ее соударение с другой молекулой.

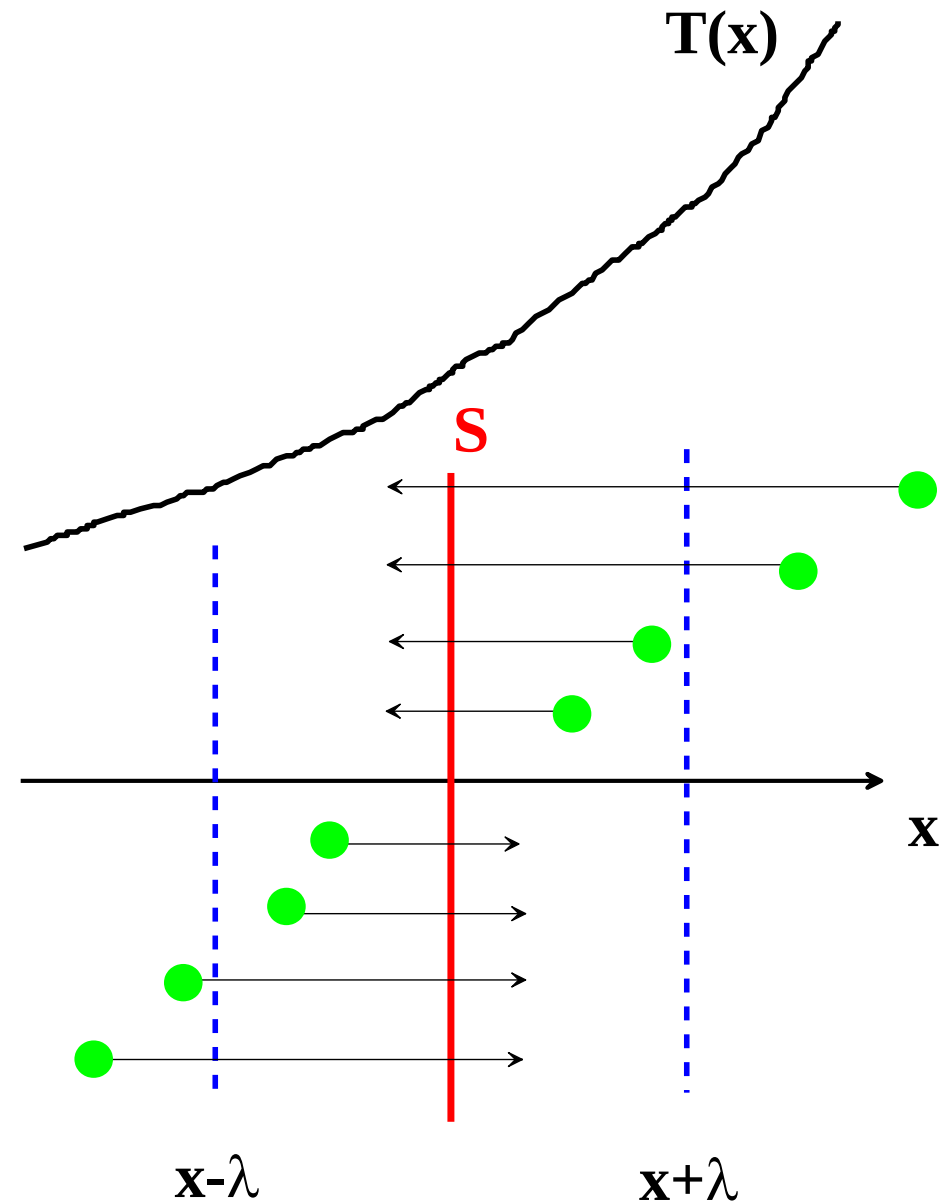
В среднем соударение молекул происходит на расстоянии, равном длине свободного пробега λ . Пусть положение площадки S дается значением координаты x .

Молекулы, расположенные слева от площадки и летящие в направлении оси x имеют энергии

$$\varepsilon_1 = \frac{i}{2} kT(x - \lambda)$$

Молекулы, летящие на площадку справа, имеют энергии

$$\varepsilon_2 = \frac{i}{2} kT(x + \lambda)$$



Поэтому количество теплоты, перенесенное молекулами через площадку S за 1 сек будет равно

$$q = N(\varepsilon(x - \lambda) - \varepsilon(x + \lambda)) = \\ = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \frac{i}{2} k (T(x - \lambda) - T(x + \lambda))$$

Разность температур в двух близких точках можно записать как

$$T(x - \lambda) - T(x + \lambda) = -\frac{dT}{dx} 2\lambda$$

Тогда поток теплоты равен

$$q = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \lambda S \frac{i}{2}k \frac{dT}{dx}$$

Сравнивая с формулой (15.1), находим выражение для коэффициента теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda \frac{i}{2}kn$$

Учтем, что молярная теплоемкость при постоянном объеме c_V равна

$$c_V = \frac{i}{2}R = \frac{i}{2}kN_A$$

Выразим c_V через удельную теплоемкость при постоянном объеме – то есть теплоемкость единицы массы, обозначим ее через $c_{V,yd}$

$$c_{V,yd} = \frac{\nu}{m} c_V = \frac{\nu}{m} \frac{i}{2} k N_A = \frac{N}{m N_A} \frac{i}{2} k N_A$$

$$= \frac{N}{m} \frac{i}{2} k = \frac{N}{\rho V} \frac{i}{2} k = \frac{n}{\rho} \frac{i}{2} k$$

Таким образом

$$n \frac{i}{2} k = \rho c_{V,yd}$$

поэтому

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho c_{V,yd} \quad (15.2)$$

Из формулы (15.2) следует, что коэффициент теплопроводности пропорционален средней тепловой скорости движения молекул, длине их свободного пробега и теплоемкости газа. Эти величины в свою очередь пропорциональны

$$\langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}} \quad \lambda \sim \frac{1}{\sigma n} \quad \rho c_{v,yd} \sim n * i$$

Поэтому

$$\kappa \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}} \frac{1}{n\sigma} i * n = \frac{i}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{m_0}}$$

Отсюда вытекает, что коэффициент теплопроводности κ не зависит от числа молекул, а значит и от давления газа. Он увеличивается с ростом температуры и числа степеней свободы молекул, а уменьшается с ростом массы молекул газа m_0 .

16. Внутреннее трение (вязкость)

Внутреннее трение – это свойство жидкостей (газов), состоящее в том что части жидкостей (газов) оказывают сопротивление перемещению друг относительно друга.

Силы внутреннего трения $F_{тр}$ направлены по касательной к поверхности слоев. Они пропорциональны площади поверхности слоев S и градиенту скорости du/dx . Поэтому модуль силы внутреннего трения $F_{тр}$ равен

$$F_{тр} = \eta \left| \frac{du}{dx} \right| S \quad (16.1)$$

где η - коэффициент вязкости.

Единица измерения вязкости - $(Па \cdot сек)$. Коэффициент вязкости зависит от температуры – у жидкостей он уменьшается с ростом температуры, у газов наоборот – увеличивается с ростом температуры.

Взаимодействие двух слоев можно рассматривать как процесс, в ходе которого в течение **1 сек** один слой передает другому слою импульс, по величине равный F_{mp} . По смыслу – это поток импульса, обозначим его через

$$K = -\eta \frac{du}{dx} S \quad (16.2)$$

Знак минус означает, что поток импульса K направлен в сторону убывания скорости. Поэтому знаки K и du/dx противоположны.

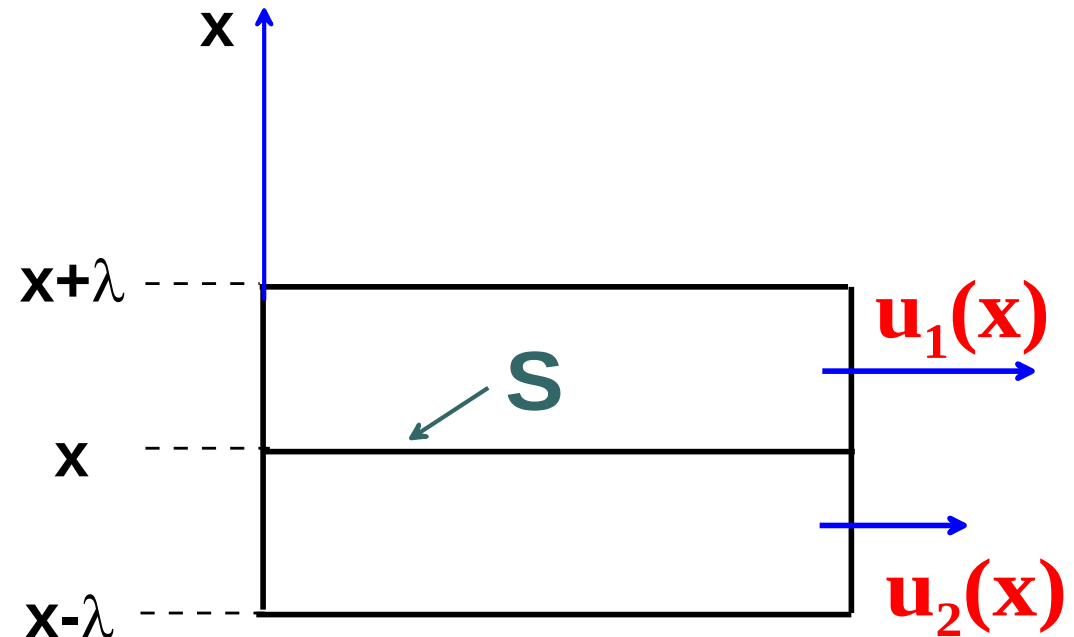
Найдем коэффициент вязкости η в газе на основе молекулярно-кинетической теории.

Рассмотрим два соприкасающихся слоя в газе. Пусть U_1 и U_2 - скорости упорядоченного движения молекул в слоях.

Пусть в некоторый момент времени эти слои обладали импульсами K_1 и K_2 . За счет теплового движения молекулы непрерывно переходят из одного слоя в другой и импульсы слоев меняются.

Число молекул, перешедших из одного слоя в другой за 1 сек через площадку S , лежащую на границе равно

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S$$



В результате соударений быстро движущиеся молекулы отдают избыток своего импульса медленно движущимся молекулам.

Поэтому к слою с более быстрыми молекулами со стороны другого слоя с медленно движущимися молекулами приложена тормозящая сила, и наоборот, ко второму слою со стороны первого слоя приложена сила, ускоряющая его движение.

В результате через площадку S от первого слоя ко второму слою переносится импульс

$$K = N(m_0 U_1 - m_0 U_2)$$

где m_0 – масса одной молекулы.

Подставляя выражение для N , получаем

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m_0 (U_1 - U_2)$$

В реальном газе скорость молекул меняется непрерывно от координаты. Ее изменение происходит в результате соударений. Перед площадкой S последнее соударение молекулы происходит в среднем на длине свободного пробега.

С учетом этого $U_1 = U(x - \lambda)$, $U_2 = U(x + \lambda)$

Поэтому для потока импульса получаем

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m_0 (U(x - \lambda) - U(x + \lambda)) =$$

$$= - \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m_0 \frac{dU}{dx} 2\lambda$$

Учтем еще, что $n \cdot m_0 = \rho$

где ρ - плотность газа, тогда

$$K = -\frac{1}{3} \langle v \rangle S \rho \frac{dU}{dx} \lambda$$

Сравнивая с (16.2), находим выражение для коэффициента вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \lambda$$

(16.3)

Выясним факторы, влияющие на вязкость.

Используем выражения

$$\langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}} \quad \lambda \sim \frac{1}{\sigma n}$$

Получаем

$$\eta \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}} \frac{1}{n\sigma} nm_0 = \frac{\sqrt{m_0 T}}{\sigma}$$

Следовательно, коэффициент вязкости не зависит от давления, а его зависимость от температуры такая же как у D и κ .