

9.3. Неравновесное состояние. Явления переноса

Наука, изучающая процессы, возникающие при нарушениях равновесия называется *физической кинетикой*.

- ☐ При нарушении равновесия система стремится вернуться в равновесное состояние.
- ☐ Этот процесс сопровождается возрастанием энтропии и, следовательно, **необратим**.
- ☐ Процессы, изучаемые физической кинетикой, являются необратимыми.

Нарушение равновесия сопровождается возникновением потоков либо молекул, либо теплоты, поэтому эти процессы называются **явлениями переноса**.

Далее рассмотрим:

1. *диффузию,*
2. *теплопроводность,*
3. *внутреннее трение, или вязкость,*

ограничимся случаем, когда отклонения от равновесия невелики. 

Количество какой-либо величины, проходящее в единицу времени через некоторую поверхность, называется **потоком** этой величины. Примеры: поток жидкости через поперечное сечение трубы, поток света через оконное стекло и т. п.

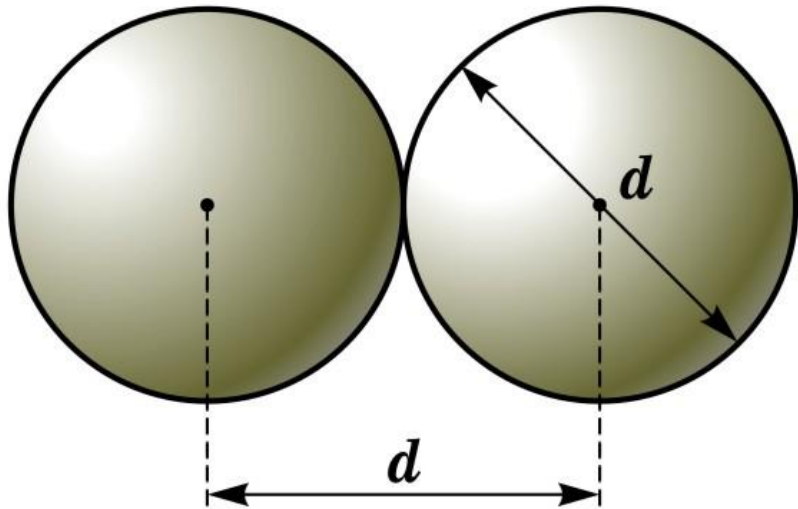
Поток - это скалярная алгебраическая величина. Знак потока определяется выбором положительного направления. Будем рассматривать потоки через плоские поверхности, перпендикулярные к оси z . Если частицы, энергия или импульс будут переноситься в направлении оси z , то поток будем считать **положительным**, в противном случае — **отрицательным**.

- ❑ Каждое явление переноса бывает обусловлено изменением в пространстве значений некоторой величины f .
- ❑ Для простоты будем считать, что величина f является функцией лишь одной координаты z .
- ❑ Изменение этой величины в пространстве будет характеризоваться производной df/dz , которую обычно называют **градиентом величины f** .



Средняя длина свободного пробега

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы d** .



$$\sigma = \pi d^2$$

эффективное сечение молекулы

За секунду молекула проходит в среднем путь, равный средней скорости $\langle v \rangle$. Если за секунду происходит ν столкновений, то **средняя длина свободного пробега**

$$\lambda = \langle v \rangle / \nu$$

Расчеты показывают

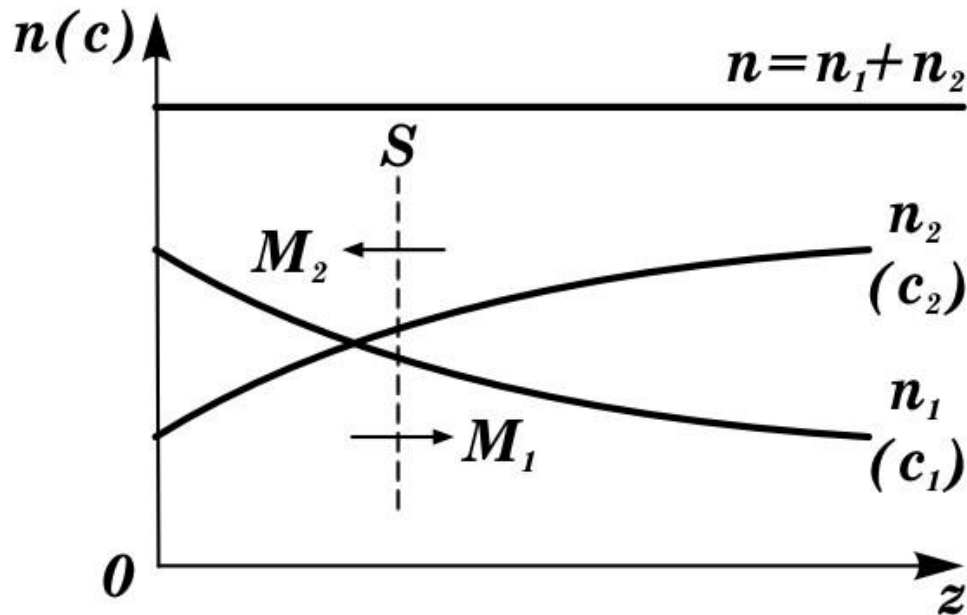
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}$$

При постоянной температуре концентрация n пропорциональна давлению p . Следовательно, **средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению.**



9.3.1. Диффузия в газах

Диффузией называется самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси нескольких (в простейшем случае двух) различных веществ, обусловленное тепловым движением молекул.



Пусть в единице объема газовой смеси содержится n_1 молекул одного вида и n_2 молекул другого вида. **Относительная концентрация** молекул i -го вида

$$c_i = n_i / (n_1 + n_2)$$

Пусть в направлении оси z создаются градиенты концентраций dc_1/dz и dc_2/dz , причем $dc_1/dz = -dc_2/dz$. Тогда

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

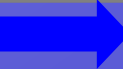


Так что n , а следовательно, и p постоянны ($p = nkT$). Поэтому **газодинамические потоки не возникают**. Вследствие теплового движения молекул будет происходить процесс выравнивания концентрации, сопровождающийся переносом массы каждого из компонентов в направлении убывания его концентрации - **диффузия**.

Опытным путем установлено, что поток молекул i -го вида через перпендикулярную к оси Z поверхность S определяется выражением (D — **коэффициент диффузии**)

$$N_i = -D \frac{dn_i}{dz} S$$

Когда $dn_i/dz > 0$, поток N_i оказывается отрицательным; это означает, что молекулы переносятся противоположно направлению оси Z .
Если $dn_i/dz < 0$, поток молекулы переносятся в направлении оси Z .



$$N_i = -D \frac{dn_i}{dz} S \times m_i$$

$\rho_i = n_i m_i$ — парциальная плотность i -го компонента, $M_i = N_i m_i$ — поток массы i -го компонента.

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dz} S$$

эмпирические уравнения диффузии (**закон Фика**)

Если получить уравнение диффузии, исходя из молекулярно-кинетических представлений, то

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

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

Коэффициент диффузии обратно пропорционален числу молекул в единице объема, а следовательно, и давлению p и растет с ростом температуры.



9.3.2. Теплопроводность газов

Опыт показывает, что если в некоторой среде (твердой, жидкой или газообразной) создать вдоль оси z градиент температуры, то возникает поток теплоты Q

$$q = -\kappa \frac{dT}{dz} S$$

- уравнение теплопроводности (**закон Фурье**)

dT/dz — градиент температуры, κ — **коэффициентом теплопроводности**, зависящий от свойств среды. Знак минус в формуле обусловлен тем, что **тепло течет в направлении убывания температуры**.

Расчет на основе молекулярных представлений показывает

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

Коэффициент теплопроводности пропорционален $\langle v \rangle$, λ, ρ и теплоемкости газа c_V .



Подставив v , c_V и λ , получим

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

Коэффициент теплопроводности газа не зависит от числа молекул в единице объема, а следовательно, и от давления ($p = nkT$).

Это обусловлено следующими причинами.

- ☐ С понижением давления уменьшается n , т. е. число молекул, участвующих в переносе энергии.
- ☐ Одновременно растет λ , а значит, и различие в энергиях, переносимых каждой молекулой в противоположных направлениях.
- ☐ В итоге получается, что количество энергии, переносимой молекулами при данном градиенте температуры, не зависит от давления.



9.3.3. Вязкость газов

Сила трения между двумя слоями жидкости или газа

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S$$

- эмпирическое уравнение вязкости

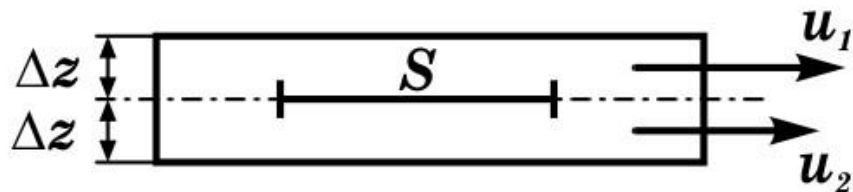
η — **коэффициент вязкости**, du/dz — величина, которая показывает как изменяется скорость жидкости или газа в направлении z , перпендикулярном к направлению движения слоев (градиент u), S — площадь поверхности, по которой действует сила F .

Согласно II закону Ньютона взаимодействие двух слоев с силой F можно рассматривать как процесс, в ходе которого от одного слоя к другому передается в единицу времени импульс, по величине равный F . Поток импульса через поверхность S - импульс, передаваемый за секунду от слоя к слою через поверхность S .

$$K = -\eta \frac{du}{dz} S$$

Знак минус в формуле обусловлен тем, что **импульс «течет» в направлении убывания скорости u .**





Рассмотрим два соприкасающихся слоя газа толщины Δz . Слои движутся с различными скоростями u_1 и u_2 .

Каждая молекула газа участвует в двух движениях:

- ☐ хаотическом тепловом, средняя скорость которого равна $\langle v \rangle$.
- ☐ упорядоченном движении со скоростью u .

$$u \ll \langle v \rangle$$

В какой-то момент времени слои обладают импульсами K_1 и K_2 . Вследствие теплового движения происходит непрерывный переход молекул из одного слоя в другой. Попав в другой слой, молекула испытывает соударения с молекулами этого слоя, в результате чего она либо отдает избыток своего импульса другим молекулам (если она прилетела из слоя, движущегося с большей скоростью), либо увеличивает свой импульс за счет других молекул.



Импульс более быстро движущегося слоя убывает, а более медленно движущегося — возрастает. Слои ведут себя так, как если бы к первому слою (скорость которого больше) была приложена тормозящая его движение сила, а ко второму слою — такая же по модулю ускоряющая его движение сила.

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

Коэффициент вязкости пропорционален $\langle v \rangle$, λ и плотности газа ρ , т.е. величине, характеризующей способность газа «накапливать» импульс — при заданной скорости u .

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

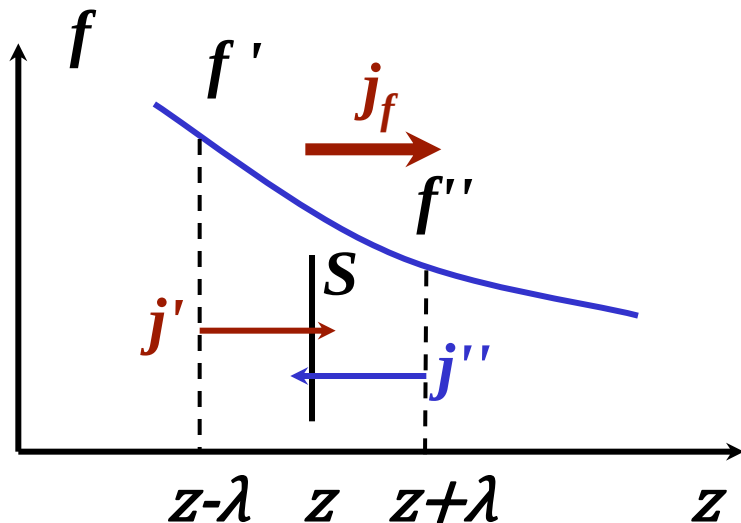
Коэффициент вязкости не зависит от давления. Это справедливо лишь до тех пор, пока λ остается малой по сравнению с размерами зазора, в котором течет газ (например, по сравнению с диаметром трубы).



9.3.4. Молекулярно-кинетическая интерпретация явлений переноса

Будем рассматривать упрощенную модель:

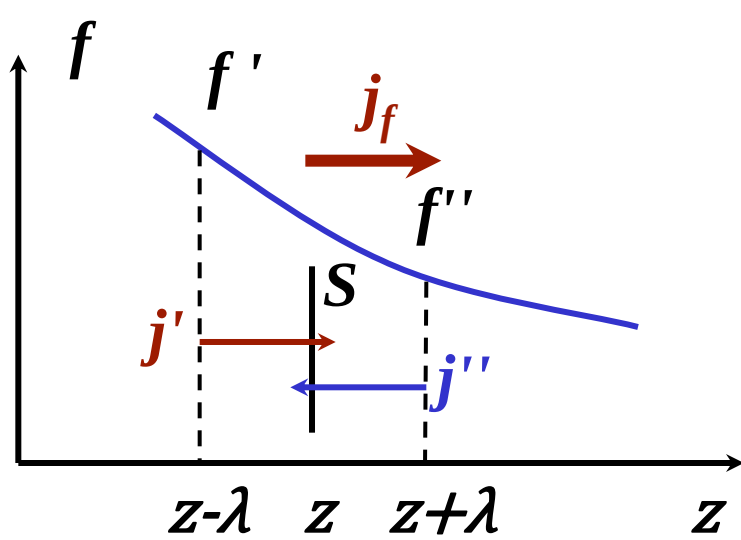
- ❑ Молекулы газа движутся хаотически по трем направлениям со скоростью $\langle v \rangle$.
- ❑ На каждое направление в одну сторону плотность потока молекул: $j = \langle v \rangle n / 6$.
- ❑ Эти потоки являются переносчиками физических величин f .
- ❑ Через площадку S молекулы будут переносить то значение величины f , которое они имели на расстоянии λ от S .



Пусть величина f характеризует определенное молекулярное свойство, отнесенное к одной молекуле (энергия, импульс).

При наличии градиента f возникнет поток в сторону ее уменьшения.





Площадку S будут пронизывать молекулы, движущиеся во встречных направлениях их плотности потоков $j' = j'' = j$ (чтобы не было газодинамических потоков).

Плотность потока величины f

$$j_f = jf' - jf'' = \frac{1}{6} \langle v \rangle n (f' - f'')$$

Благодаря малости λ

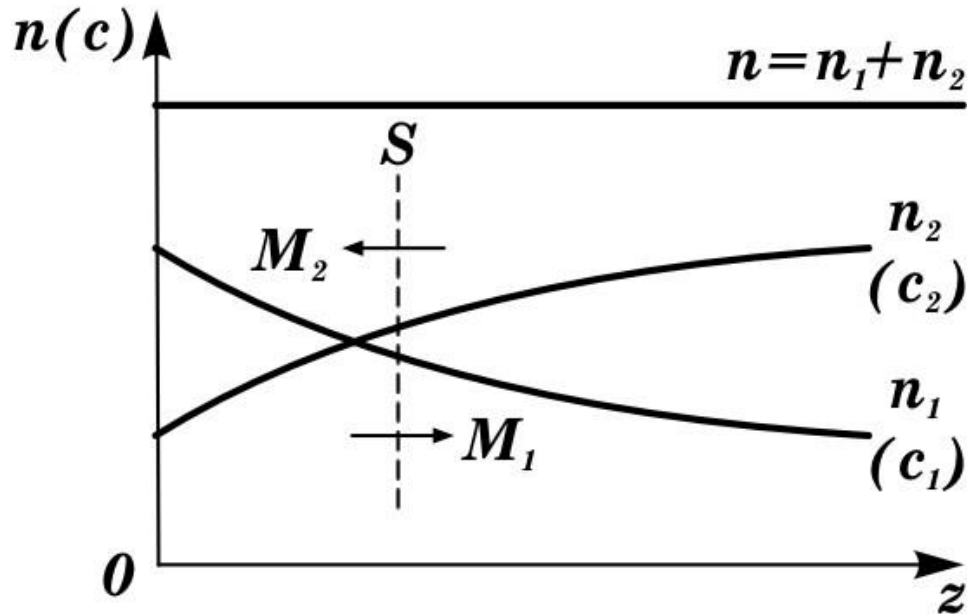
$$f' - f'' = -\frac{df}{dz} 2\lambda$$

Общее уравнение переноса для любой величины f

$$j_f = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \frac{df}{dz} \lambda$$



Диффузия



Ограничимся рассмотрением процесса **самодиффузии** (перемешивание молекул одного сорта) или диффузией молекул почти одинаковых по размерам и массе (N_2 и CO).

В этом случае величина f – характеристика переносимого вещества, отнесенного к одной молекуле.

Общее уравнение переноса:

$$f = c_i = n_i / n$$

$$j_{ni} = -\frac{1}{3} \frac{n}{n} \langle v \rangle \frac{dn_i}{dz} \lambda$$

Сравниваем с эмпирической формулой §9.3.1 для плотности потока молекул

$$j_{ni} = \frac{N_i}{S} = -D \frac{dn_i}{dz}$$

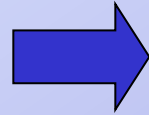
$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda$$



Теплопроводность

В этом случае $f = ikT/2$ – средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу. При градиенте температуры получаем

$$j_f = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \frac{df}{dz} \lambda$$



$$j_Q = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \frac{i}{2}k \frac{dT}{dz} \lambda$$

$ik/2$ – это теплоемкость при постоянном объеме отнесенная к одной молекуле (молярная теплоемкость $C_V = iR/2$, $C_V/N_A = ik/2$).

$$n \frac{i}{2}k = c_V \rho$$

- теплоемкость единичного объема, т.е. удельная теплоемкость, умноженная на плотность.

$$j_Q = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \rho c_V \frac{dT}{dz} \lambda$$

Сравниваем

$$j_Q = \frac{q}{S} = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

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



Вязкость газов

Это явление возникает когда на хаотическое тепловое движение накладывается упорядоченное движение.

Через единичную площадку происходит перенос импульса tu (m – масса молекулы) $\Rightarrow f = tu = K$.

$$j_K = -\frac{1}{3}nm\langle v \rangle \frac{du}{dz} \lambda = -\frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \frac{du}{dz} \lambda$$

$\rho = m n$ – плотность газа

Сравниваем

$$j_K = \frac{K}{S} = -\eta \frac{du}{dz}$$

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



Явления переноса (7 видео)

**[http://www.youtube.com/watch?v=BBGo0Qh0i8s&list=PL157D6AC00EC
CC3FA](http://www.youtube.com/watch?v=BBGo0Qh0i8s&list=PL157D6AC00EC
CC3FA)**