

Глава 5. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА.

Наука, изучающая процессы при нарушенном равновесии, называется *физическая кинетика*. Эта наука изучает необратимые процессы.

Сущность процессов переноса: *стремление системы достигнуть равновесного состояния*. Характеристика скорости процессов переноса – *время релаксации* – это время, в течение которого система достигает равновесного состояния. Это время может быть различно относительно разных параметров или характеристик, по которым система отклоняется от состояния равновесия. Так время, за которое система, неравновесная по энергиям частиц или скоростям, возвращается к распределению Максвелла, называется *временем термолизаии*.

В этой главе явления переноса будем рассматривать только при малых отклонениях от равновесного состояния. При этом рассмотрим следующие явления, связанные с переносом различных характеристик системы:

- а) *внутреннее трение или вязкость* – это явление обусловлено переносом импульса;
- б) *теплопроводность* – перенос кинетической энергии (тепла);
- в) *диффузия* – перенос массы (концентрации).

Прежде, чем рассматривать эти явления, необходимо обсудить сведения о молекулах, которые ответственны за перенос этих характеристик.

5.1. Длина свободного пробега.

5.1.1. Поперечное сечение.

Молекулы в газе непрерывно сталкиваются, в результате чего они изменяют направление движения. Столкновения могут приводить и к другим последствиям, например, к ионизации, реакциям, возбуждению и девозбуждению молекул и т.д.

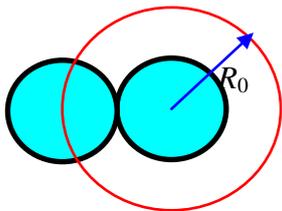
Вероятность столкновения с определенным конечным результатом описывается с помощью понятия *поперечного сечения* σ (см также раздел Механика §1.15). Будем считать падающую частицу точечной, а частицу мишени имеющей такие размеры, что максимальная площадь, перпендикулярная направлению падающей частицы, равна σ . Это воображаемая площадь, а не геометрическая. Она подбирается такой, чтобы вероятность получения рассматриваемого конечного результата столкновения была равна вероятности того, что падающая частица, двигаясь прямолинейно и без взаимодействия, попадет в область площадью σ .

Ранее в курсе классической механики (см Глава 1, формула (1.15.6)) мы вводили понятие эффективного дифференциального сечения как отношение

числа частиц dN , рассеянных в углы от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$, к плотности потока падающих частиц nv :

$$d\sigma = \frac{dN}{nv}, \tag{5.1.1}$$

где n – концентрация падающих частиц, а v – их скорость. В частности, для дифференциального сечения рассеяния на твердом шаре в курсе механики получали следующую формулу для дифференциального сечения:



$$d\sigma = \frac{\pi R_0^2}{2} \sin\vartheta d\vartheta, \tag{5.1.2}$$

а полное сечение рассеяния, т.е. сечение «выбывания» частицы из начального пучка, равнялось:

Рис. 1.1.

$$\sigma = \pi R_0^2, \tag{5.1.3}$$

где R_0 – радиус твердого шара. В нашем случае R_0 радиус сферической воображаемой области, куда не проникает точечная частица (рис.1.1).

В реальном процессе столкновения молекулы также имеют размеры, определяемые некоторым радиусом. Этот радиус можно определить из зависимости потенциальной энергии взаимодействия между парой молекул, представленной на рис. 1.2. Введем понятие эффективного диаметра,

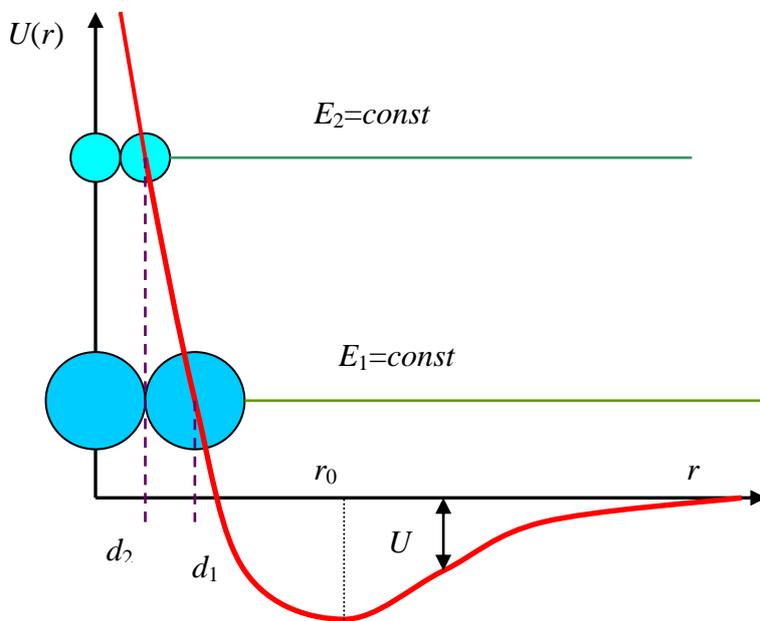


Рис. 1.2.

определяемого радиусом эффективного твердого шара $R_{эфф} = d_{мол}$, на котором рассеивается молекула, принятая за точку. Как видно из рисунка 1.2 эффективный диаметр d падает с ростом температуры, но это изменение вообще незначительно из-за быстрого роста потенциала на малых расстояниях. Поэтому можно записать эффективное сечение рассеяния молекул аналогично случаю с твердыми шарами

$$\sigma = \pi d^2 \tag{5.1.4}$$

Но молекула налетает не на одну молекулу, а на много других молекул системы и это необходимо учитывать. Пусть концентрация молекул мишени

равна n_0 , тогда на длине пути dx с поперечным сечением S содержится $n_0 S dx$ молекул. И сумма их поперечных сечений равна:

$$dS = \sigma n_0 S dx .$$

Откуда получаем вероятность того, что частица попадет в одну из молекул мишени, т.е. испытает рассеяние, равна:

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx \quad (5.1.5)$$

Какой же средний путь пробегает каждая молекула в газе, от одного столкновения до следующего? Для этого определим длину свободного пробега молекулы.

5.1.2. Распределение по длинам свободного пробега.

Длина свободного пробега l – это путь, который проходит молекула за время между двумя последующими столкновениями. Длина свободного пробега – это случайная величина. Как и для всякой случайной величины можно рассмотреть вероятность того, что молекула пролетит свободно без столкновения определенное расстояние, т.е. получить распределение вероятности (плотность вероятности). Иначе, найдем распределение по длинам свободного пробега и, зная его, определим среднюю длину свободного пробега молекулы.

Для начала проведем сравнительно простое рассуждение, исходя из формулы (5.1.5). Сечение σ и концентрация частиц n_0 не зависят от координаты x , поэтому вероятность столкновения растет пропорционально пройденному пути $\sim x$. Длина пути, при которой вероятность равна 1 (единице), и есть средняя длина свободного пробега

$$\sigma n_0 \langle l \rangle = 1 \quad (5.1.6)$$

Откуда имеем для средней длины свободного пробега соотношение:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sigma n_0} \quad (5.1.7)$$

Такая простая оценка дает правильное значение для длины свободного пробега.

Примечание 1. Можно заметить, что рассуждение, представленное выше, аналогично рассмотрению приближенной нормировки распределения вероятности системы иметь энергию от E до $E+\Delta E$: $\rho(\langle E \rangle) \frac{d\Gamma_E}{dE} \Delta E \equiv \rho(\langle E \rangle) \cdot \Delta \Gamma_E \approx 1$.

Однако физически правильнее получить среднюю длину свободного пробега $\langle l \rangle$ через *распределение по длинам свободного пробега*.

Рассмотрим число частиц, которые столкнулись на расстоянии от l до $l + dl$. Пусть число частиц, которые пролетели расстояние l без столкновения, равно N , а число частиц, пролетевших расстояние $(l + dl)$, равно $(N - dN)$ (см рис. 1.3). Относительное число убывших частиц из потока не рассеянных частиц равно:

$$\frac{dN}{N} = -\sigma n_0 dl = -\frac{dl}{\lambda} \quad (5.1.8)$$

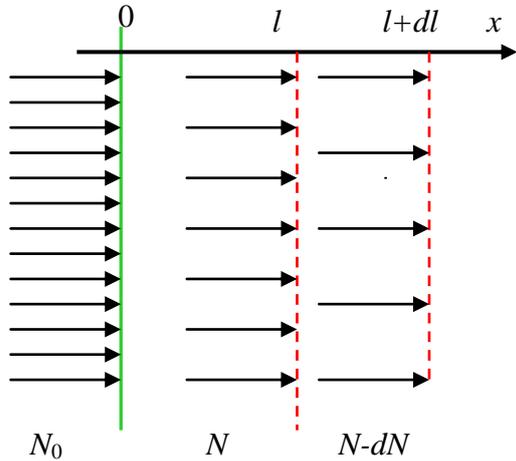


Рис. 1.3.

“Минус” стоит в формуле (5.1.8) из-за того, что число частиц из первичного пучка убывает с ростом l . Здесь мы также ввели длину

$$\lambda \equiv \frac{1}{\sigma n_0},$$

смысл которой обсудим ниже.

Интегрируем (5.1.8) с учетом того, что число падающих частиц при начальной координате $x = 0$ равно N_0 , и тогда получаем:

$$N = N_0 e^{-\frac{l}{\lambda}} = N_0 \exp(-n_0 \sigma l) \quad (5.1.9)$$

Этой формулой определяется число молекул, проходящих путь l без столкновений, т.е. вероятность пройти путь l без столкновений равна:

$$P(l) = \frac{N(l)}{N_0} = \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \quad (5.1.10)$$

Чтобы получить функцию распределения $\rho(l)$ (плотность вероятности) напишем вероятность того, что частица столкнется на участке от l до $l+dl$:

$$dP(l) = -\frac{dN}{N_0} = -\frac{d(N_0 \exp(-l/\lambda))}{N_0} = -\frac{N_0 \exp(-l/\lambda) \cdot (-dl/\lambda)}{N_0} = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \cdot dl$$

$$dP(l) = \rho(l) dl = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \cdot dl \quad (5.1.11)$$

Итак, плотность вероятности, или функция распределение вероятности, по длинам свободного пробега равна:

$$\rho(l) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} \quad (5.1.12)$$

Нетрудно увидеть, что при таком определении $\rho(l)$ выполняется нормировка:

$$\int dP(l) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = 1 \quad (5.1.13)$$

Найдем среднюю длину свободного пробега. По определению средних значений имеем:

$$\langle l \rangle = \int_0^{\infty} l \cdot dP(l) = \lambda \int_0^{\infty} \left(\frac{l}{\lambda}\right) e^{-\frac{l}{\lambda}} d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = \lambda = \frac{1}{n_0 \sigma}$$

$$\langle l \rangle = \lambda = \frac{1}{\sigma n_0} \quad (5.1.14)$$

Итак, получили то же значение, которое было найдено для средней длины свободного пробега $\langle l \rangle = \lambda$ исходя из простой оценки (5.1.7). Однако это выражение для длины свободного пробега справедливо в предположении, что все молекулы, за исключением рассматриваемой, были неподвижны и не двигались. Для более точного определения средней длины свободного пробега необходимо рассмотреть относительное движение молекул.

5.1.3. Учет движения молекул.

Рассмотрим, как движется рассматриваемая молекула в среде в модели твердых сфер. Длину свободного пробега можно записать как отношение пути Δl пройденного молекулой за время Δt к числу (частоте) столкновений $\Delta \nu$, испытанных данной молекулой на этом пути:

$$\langle l \rangle = \lambda = \frac{\Delta l}{\Delta \nu} = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\Delta \nu} \quad (5.1.15)$$

Здесь средняя скорость равна, как и ранее $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}}$. Объем цилиндра (при его длине существенно большей диаметра $l \gg d$), внутри которого движется молекула и испытывает столкновения, равен:

$$\pi d^2 \langle v \rangle \Delta t.$$

Число столкновений равно числу молекул мишени, попавших в этот объем

$$\Delta \nu = n_0 \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t \quad (5.1.16)$$

где n_0 – концентрация частиц, как и ранее.

Если бы все молекулы в объеме были неподвижны, как представлено на рис. 1.4, то средняя скорость в (5.1.16) была бы средней скоростью

налетающей частицы. Однако все молекулы движутся, поэтому средняя скорость $\langle v \rangle$ при вычислении частоты столкновений есть *средняя скорость молекул по отношению друг к другу*, т.е. относительная скорость $\langle v_{\text{отн}} \rangle$. По определению относительная скорость определяется:

$$\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1, \quad v_{\text{отн}} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \vartheta} \quad (5.1.17)$$

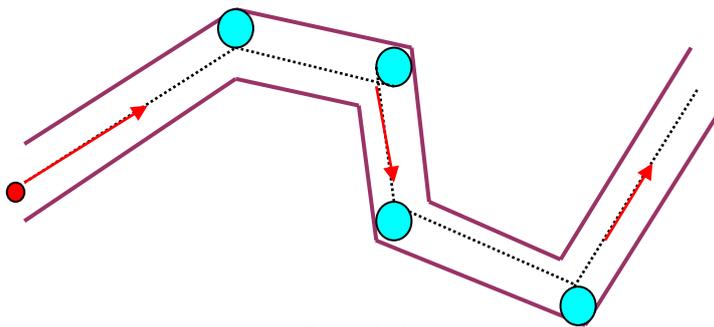


Рис. 1.4.

где ϑ – угол между векторами скоростей. Чтобы получить среднее значение относительной скорости можно воспользоваться распределением Максвелла по скоростям v_1 и v_2 и затем получить среднюю относительную скорость $\langle v_{\text{отн}} \rangle$.

Однако, при этом получаем достаточно сложные вычисления, поэтому воспользуемся более простым приемом, менее строгим, но приводящим к правильному результату. Рассмотрим среднее значение квадрата относительной скорости:

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle \quad (5.1.18)$$

где $\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 0$, а $\langle v^2 \rangle$ – квадрат средней квадратичной скорости. Воспользуемся пропорциональностью между средней квадратичной скоростью и средней скоростью:

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \sim v_{\text{ср}} = \langle v \rangle$$

т.е. среднее значение квадрата скорости пропорционально квадрату средней скорости. Предположим, что это справедливо и для соотношения (5.1.18) и тогда на основании этого запишем, что

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \cdot \langle v \rangle \quad (5.1.19)$$

Тогда число столкновений рассматриваемой молекулы с другими за время Δt равно:

$$\Delta v = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n_0 \cdot \Delta t \quad (5.1.20)$$

Подставляя (5.1.20) в (5.1.15) получаем поправленную формулу для определения средней длины свободного пробега λ :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} \quad (5.1.21)$$

Приведем некоторые выводы из полученной формулы для средней длины свободного пробега (5.1.21). При не слишком высоких давлениях и небольших температурах наблюдается хорошее согласие теории (идеальный газ, твердые сферы $\sigma = \pi d^2$) с экспериментом.

1) Если температура постоянна $T = \text{const}$, то длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению $\lambda \sim 1/p$, т.к. концентрация равна $n_0 = p/kT$.

2) При постоянной концентрации длина свободного пробега почти не зависит от температуры, за исключением слабой зависимости сечения σ от температуры (см рис. 1.2).

3) Оценим, каков порядок длин свободного пробега. Сосчитаем среднюю длину свободного пробега молекулы λ в нормальных условиях.

При давлении $p = 1 \text{ атм}$, температуре $t^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{C}$, 1 кмоль газа занимает объем $V_0 = 22.4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Откуда находим концентрацию молекул $n = N_A/22.4 = 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Диаметр молекул $d \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Тогда средняя длина свободного пробега равна:

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см},$$

Учитывая, что при этой температуре средняя скорость молекул $\langle v \rangle \sim 10^4 \text{ см/с}$, получаем оценку для частоты столкновений между молекулами

$$\nu = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$$

Из оценки видно, насколько мала длина свободного пробега и велика частота столкновений при нормальных условиях.

5.2. Общее уравнение переноса.

5.2.1. Средняя длина свободного пробега в одном направлении.

Для простоты в дальнейшем будем рассматривать задачи, в которых явления переноса происходят вдоль одного направления, т.е. ограничимся одномерным случаем. Пусть вдоль некоторого направления имеем неравновесное состояние, которое заключается в том, что имеем неравномерное распределение свойств или характеристик молекул газа. Под свойством молекулы G , которое обычно называют *качеством* молекулы, будем понимать такие характеристики как энергия, импульс, масса и другие.

Итак, рассмотрим перенос некоторого качества молекул G по оси x , вдоль которой имеется неравновесное состояние. То есть, считаем, что градиент этого качества по оси x отличен от нуля

$$\frac{\partial G}{\partial x} \neq 0.$$

Скорость переноса качества G связана со свободным пробегом молекул вдоль оси x . Длина пробега вдоль определенной оси может отличаться от длины свободного пробега λ , которая определялась безотносительно направления распространения молекул. Поэтому сначала рассмотрим подробнее распространение молекул вдоль одной оси.

Сосчитаем среднюю длину свободного пробега молекул в данном направлении, т.е. свободный пробег молекулы, например (что удобнее сделать в сферической системе координат), по оси z после последнего столкновения с другими молекулами (рис.2.1).

Пусть в объеме dV находится

$$dN_0 = n_0 dV$$

молекул столкнувшихся в этом объеме (рис. 2.1), где n_0 – концентрация молекул, столкнувшихся внутри dV . При этом доля этих столкнувшихся молекул, летящих к площадке dS , равна отношению телесного угла (в

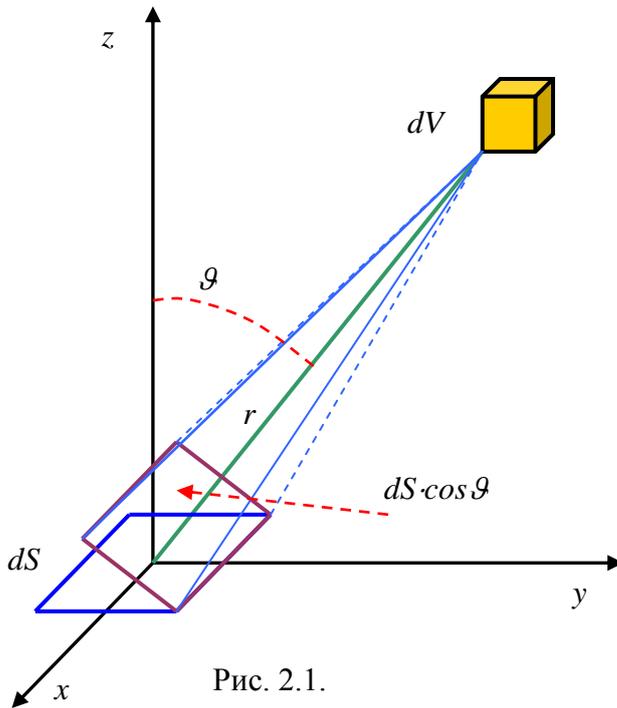


Рис. 2.1.

растворе которого и летят молекулы из точки, где находится элемент объема dV) к полному телесному углу:

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{dS \cdot \cos\vartheta}{4\pi r^2}.$$

Далее, доля молекул, долетевших до площадки dS без столкновения, согласно формуле (5.1.9) определяется множителем

$$\sim \exp(-r/\lambda).$$

Тогда полное число молекул, пересекших площадку dS и на пути из элемента объема dV , не испытавших ни одного столкновения определяется:

$$dN = \frac{dS \cos\vartheta}{4\pi r^2} n_0 dV \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \quad (5.2.1)$$

Можно записать вероятность того, что молекула из объема $dV = r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ долетает до площадки dS без столкновения, введя в (5.2.1) постоянную нормировки A :

$$dP = A \frac{dS \cdot n_0}{4\pi r^2} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) r^2 dr \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = A \frac{dS \cdot n_0}{4\pi} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \quad (5.2.2)$$

Заметим, что это определение аналогично определению вероятности через отношение

$$dP = dN/N.$$

Тогда среднее расстояние по оси z от объема dV до площадки dS , где $z = r \cos\vartheta$, определяется стандартным образом (при этом делим на нормировочный интеграл):

$$\langle z \rangle = \frac{\int z dP}{\int dP} = \frac{A \frac{n_0 dS}{4\pi} \iiint \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) r dr \cos^2\vartheta \sin\vartheta d\vartheta d\varphi}{A \frac{n_0 dS}{4\pi} \iiint \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta d\varphi} =$$

$$= \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) r dr}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr} = \frac{2\pi \cdot \frac{1}{3} \cdot \lambda^2}{2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \lambda} = \frac{2}{3} \lambda \quad (5.2.3)$$

$$\langle z \rangle = \frac{2}{3} \lambda \quad (5.2.4)$$

Итак, средний пролет молекул вдоль оси z после последнего столкновения перед пересечением площадки dS не равен среднему свободному пробегу, а составляет $2/3$ от него.

5.2.2. Уравнение стационарных процессов переноса.

Пусть величина G – то свойство, или качество, молекулы, которое может переноситься молекулой из одной области в другую. К этим свойствам относятся следующие характеристики: масса, энергия, импульс, заряд и т.д. Предполагаем, что в равновесии G постоянно по объему, а при изменении равновесия (например, вдоль оси x) возникает градиент G : $\partial G / \partial x \neq 0$. При этом происходит перемещение этого качества G вдоль оси x вследствие движения молекул.

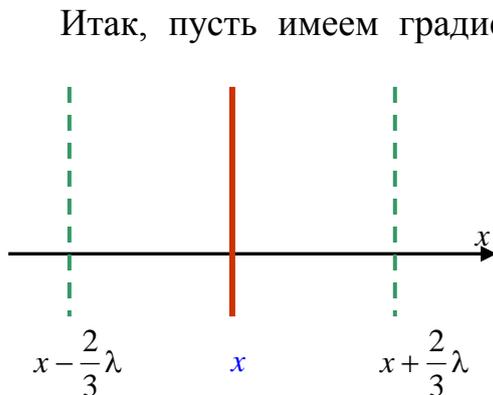


Рис. 2.2.

Итак, пусть имеем градиент качества $G(x)$ вдоль оси x . Рассмотрим перемещение этого качества через поперечную оси x единичную площадку в точке x за счет движения молекул. Среднее расстояние, пробегаемое молекулами вдоль оси x без столкновения равно $2\lambda/3$. Обычно это расстояние мало по сравнению с реальными размерами сосуда, прибора и с характерными расстояниями x , на которых меняется функция $G(x)$.

Поэтому функцию $G(x)$, рассматривая ее в точках, отстоящих от рассматриваемой точки на расстоянии $2\lambda/3$ (см рис. 2.2), можно разложить в ряд:

$$G\left(x \pm \frac{2}{3} \lambda\right) = G(x) \pm \frac{2}{3} \lambda \frac{\partial G}{\partial x} \quad (5.2.5)$$

Здесь мы ограничились первым порядком разложения в ряд Тейлора. Поток числа частиц в направлении оси x через единичную площадку равен числу “столкновений” молекул с площадкой единичной площади и перпендикулярной оси x в единицу времени, то есть равен частоте столкновений молекул со стенкой, которую мы определяли в §2.3 (формула (2.3.15)):

$$v = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle.$$

Именно этот поток пересекает площадку в точке x , и он направлен как с левой стороны к точке x , так и с правой. Следовательно, плотность потока переносимого качества G (например, энергии) равна потоку этой величины через единичную площадку:

А) в направлении отрицательных значений x :

$$j^- = -\frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left[G(x) + \frac{2}{3} \lambda \frac{\partial G}{\partial x} \right], \quad (5.2.6)$$

Б) вдоль положительных значений x :

$$j^+ = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left[G(x) - \frac{2}{3} \lambda \frac{\partial G}{\partial x} \right] \quad (5.2.7)$$

Полная плотность потока есть сумма потоков слева и справа:

$$j_G = j^+ + j^- \quad (5.2.8)$$

Итак, подставляя (5.2.6) и (5.2.7) в (5.2.8), получаем *основное уравнение стационарных процессов переноса*:

$$j_G = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{\partial G}{\partial x} \quad (5.2.9)$$

Плотность потока величины G пропорциональна концентрации частиц, средней скорости молекул, длине свободного пробега молекул и градиенту величины G . В дальнейшем это уравнение будем использовать в конкретных явлениях переноса, подставляя вместо G переносимое молекулами определенное свойство или качество.

5.3. Теплопроводность.

5.3.1. Уравнение Фурье.

Рассмотрим поток тепла Q , то есть средней кинетической энергии молекул. Тогда в уравнении стационарных процессов переноса (5.2.9) j_G есть плотность потока тепла j_Q . В этом случае G – средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну молекулу. Она изменяется, если изменяется температура. При этом если имеется градиент температуры, то осуществляется перенос энергии теплового движения – *теплопередача* (рис.3.1). Из предыдущего рассмотрения знаем, что, исходя из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы (здесь и далее температуру измеряем в градусах Кельвина $T_k = T$), эта энергия равна:

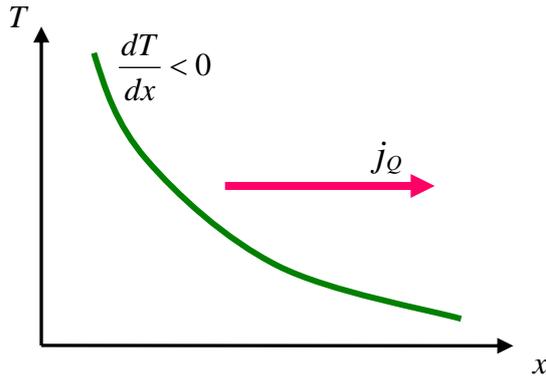


Рис. 3.1.

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_V}{N_A} T \quad (5.3.1)$$

где i – число степеней свободы, C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме. Тогда получаем, что градиент G пропорционален градиенту температуры:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = \frac{C_V}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.3.2)$$

Подставляя соответствующие величины в уравнение стационарных процессов переноса (5.2.9), получаем для плотности потока тепла следующее уравнение:

$$j_Q = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{C_V}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} = -\chi \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.3.3)$$

Здесь введенный коэффициент χ называется *коэффициентом теплопроводности*:

$$\chi = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda c_V, \quad (5.3.4)$$

где плотность равна $\rho = m_0 n_0$, m_0 – масса одной молекулы, а $c_V = C_V / N_A m_0 = C_V / m$ – удельная теплоемкость. Итак, уравнение (5.3.3) носит название *уравнения Фурье*, оно описывает *стационарный процесс теплопроводности* и имеет вид:

$$j_Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.3.5)$$

Плотность потока тепла пропорциональна градиенту температуры.

Рассмотрим некоторые следствия из уравнения Фурье (5.3.5).

1. Коэффициент теплопроводности не зависит от давления газа. Это справедливо до тех пор, пока газ достаточно плотный. Появление зависимости χ от давления говорит о появлении разреженного состояния газа – *вакуума*. Из рисунка 3.2, где показана примерная зависимость коэффициента теплопроводности от давления p , видно, когда при уменьшении

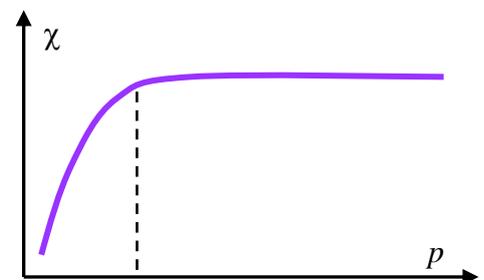


Рис. 3.2.

давления можно ввести понятие вакуума. Это происходит примерно в тот момент, когда длина свободного пробега молекул λ становится сравнимой с размерами сосуда.

2. Коэффициент теплопроводности зависит от температуры, в основном как $\chi \sim \sqrt{T}$. В самом деле, имеем

$$\chi = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \frac{C_V}{N_A} \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{C_V}{N_A} \frac{\langle v \rangle}{\sigma} \quad (5.3.6)$$

и вся основная зависимость от температуры T происходит от изменения средней скорости при изменении T , поскольку сечение σ слабо зависит от температуры.

3. Размерность коэффициента теплопроводности равна:

$$[\chi] = \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К}} \quad \text{в системе СИ,}$$

$$[\chi] = \frac{\text{эрг}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}} \quad \text{в системе СГС}$$

4. Полное переносимое тепло через поверхность S в единицу времени определяется интегралом по поверхности от плотности потока тепла:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \int_S j_Q dS. \quad (5.3.7)$$

Примечание 1. Жан Батист Жозеф Фурье, французский математик и физик, 1768–1830

5.3.2. Нестационарное уравнение теплопроводности.

Если на границах объема газа, или тела, температуры не поддерживать постоянными, то в результате переноса тепла температура выравнивается по их объему. Это означает, что со временем изменяется градиент температуры и плотность потока тепла: $j_Q = j_Q(x, t)$. Учтем изменение температуры некоторого локального объема вещества при переносе тепла, т.е. найдем *уравнение теплопроводности, зависящее от времени.*

Рассмотрим одномерную плотность потока тепла $j(x)$ через поперечное сечение цилиндра ΔS (рис. 3.3). Тогда количество тепла, поступающее за время dt и пересекающее координату x равно:

$$dQ_+ = j(x) \Delta S dt.$$

Тепло, уходящее через поверхность ΔS в точке с координатой $x + dx$ определяется аналогично:

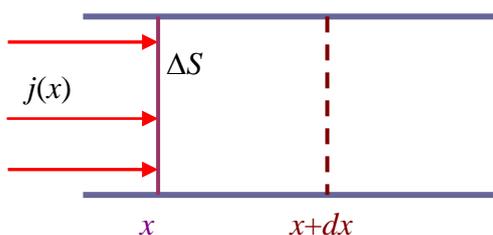


Рис. 3.3.

$$dQ_- = j(x+dx)\Delta Sdt.$$

Тогда изменение количества тепла в малом объеме между этими координатами равно разности поступающего и уходящего тепла:

$$dQ = [j(x,t) - j(x+dx,t)]\Delta Sdt$$

Умножим и разделим последнее уравнение на dx и, введя частную производную по координате, получаем:

$$dQ = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} dx \Delta Sdt = -\frac{\partial j}{\partial x} \Delta Vdt \quad (5.3.8)$$

С другой стороны изменение количества тепла в малом объеме $\Delta V = \Delta Sdx$ связано с изменением температуры этого объема:

$$dQ = \Delta mc_v dT = c_v \rho \Delta V dT, \quad (5.3.9)$$

где c_v – удельная теплоемкость, $\rho = \Delta m/\Delta V$ – плотность газа. Сравнивая (5.3.8) и (5.3.9), получаем:

$$c_v \rho dT = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} dt \quad (5.3.10)$$

И далее получаем следующее уравнение:

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (5.3.11)$$

Физический смысл уравнения (5.3.11) состоит в том, что скорость изменения температуры в единице объема вещества пропорциональна градиенту плотности потока тепла $j = j(x,t)$. Плотность потока, в свою очередь, определяется градиентом температуры и коэффициентом теплопроводности, т.е. описывается уравнением Фурье (5.3.5). Подставляя j из (5.3.5) в (5.3.11), получаем одномерное *нестационарное уравнение теплопроводности*:

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (5.3.12)$$

Решение этого уравнения определяет как меняется распределение температуры со временем.

Рассмотрим частный случай, когда среда однородна и коэффициент теплопроводности χ не зависит от температуры (такое может быть, если процесс теплопередачи происходит не в газах), тогда нестационарное уравнение теплопроводности принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{c_v \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (5.3.13)$$

Здесь мы ввели коэффициент

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

физический смысл которого будет прояснен в дальнейшем как коэффициента диффузии (см §5.5).

Для решения нестационарного уравнения теплопроводности (5.3.12) необходимо знать *начальные и граничные условия*.

Если известно, что существуют дополнительные (внешние) источники тепла (выделение энергии током, в результате распадов и т.д.), то их влияние можно учесть, если ввести мощность этих источников q . Тогда уравнение теплопроводности имеет вид:

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q \quad (5.3.14)$$

Здесь q – *плотность мощности источника*, т.е. количество тепла, выделяемое в единице объема среды в единицу времени.

5.3.3. Распределение температуры между двумя концентрическими сферами.

В качестве примера рассмотрим *стационарное распределение* температуры между двумя концентрическими сферами, поддерживаемыми при температурах T_1 и T_2 (см рис. 3.4). В этом случае имеем стационарный процесс передачи тепла $\partial T / \partial t = 0$, т.е. распределение температуры постоянно во времени и полный поток тепла от внутренней сферы к внешней постоянен. Поскольку поверхность, через которую идет поток тепла, является сферической поверхностью, то из (5.3.11) имеем

$$\frac{\partial I_{сф}}{\partial r} = \frac{\partial (j \cdot 4\pi r^2)}{\partial r} = 0,$$

где $I_{сф}$ – полный поток тепла через сферическую поверхность. Таким образом, поток тепла через любую сферу промежуточного радиуса r между сферами постоянен:

$$j(r) \cdot 4\pi r^2 = const \quad (5.3.15)$$

где j – плотность потока тепла, которая зависит от радиуса. Подставляя сюда плотность потока тепла из уравнения Фурье, имеем:

$$r^2 \chi \frac{\partial T}{\partial r} = r^2 \chi \frac{dT}{dr} = const \quad (5.3.16)$$

Здесь постоянную величину 4π из (5.3.15) ввели в константу в правой части уравнения. Рассмотрим 2 возможности.

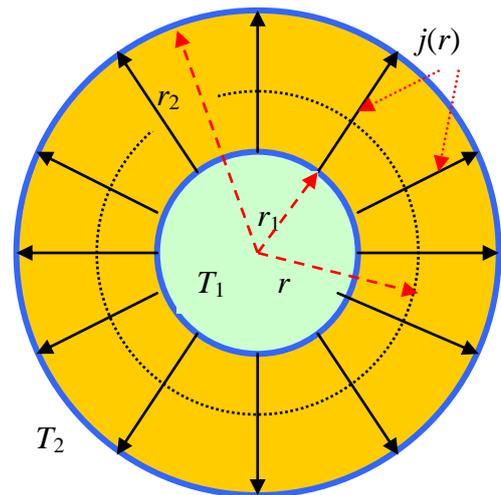


Рис. 3.4.

а). Если коэффициент теплопроводности χ постоянен, тогда имеем $dT = A \cdot dr/r^2$ и, интегрируя последнее уравнение, получаем:

$$T = A \frac{1}{r} + B \quad (5.3.17)$$

Коэффициенты A и B находятся из граничных условий: так при $r = r_1$ имеем $T = T_1$, а при $r = r_2$ имеем $T = T_2$. Учитывая эти граничные условия, получаем, что распределение температуры по радиусу между сферами имеет вид:

$$T = \frac{r_2 T_2 - r_1 T_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (T_1 - T_2)}{r_2 - r_1} \frac{1}{r} \quad (5.3.18)$$

Это соотношение можно преобразовать к следующему виду:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right) \quad (5.3.19)$$

Отсюда легко построить распределение температуры по радиусу (см рис. 3.5).

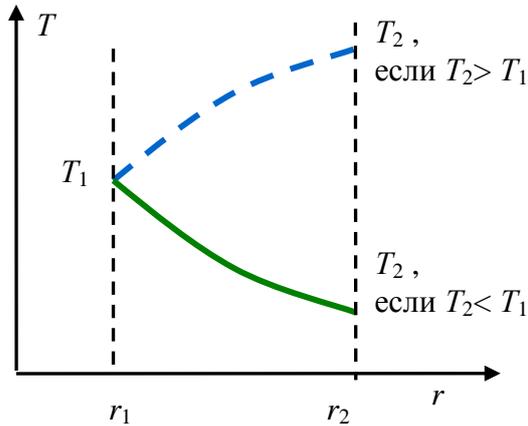


Рис. 3.5.

б). Если коэффициент теплопроводности зависит от температуры (или координаты) и эта функция известна $\chi = \chi(T)$, то вычисляем интеграл

$$\int \chi(T) dT = A \frac{1}{r} + B \quad (5.3.19)$$

и снова находим постоянные A и B из граничных условий.

5.4. Вязкость.

Вязкость, или *внутреннее трение*, возникает при движении слоев газа и состоит в вовлечении в движение соседних слоев. Вязкость в газах обусловлена переносом импульса молекул поперек направленного движения

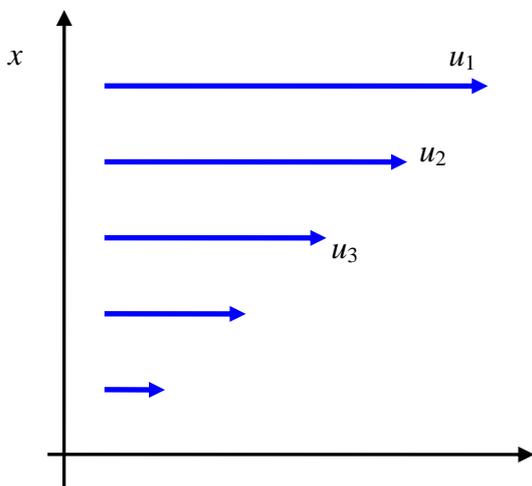


Рис. 4.1.

слоев газа. Молекулы газа участвуют в двух движениях: направленного движения газа и хаотического движения молекул при данной температуре.

Пусть направленная скорость молекул газа $u = u(x)$, где x – координата, перпендикулярная к направлению скорости движения газа (см пример на рис. 4.1). Передача импульса молекул p_u происходит за счет перехода молекул, в результате их хаотического движения, из одного слоя в соседний слой,

распространяющийся с другой скоростью. Отсюда возникает внутреннее трение газовых слоев: быстрый слой тормозится, а медленный – ускоряется.

Сила трения между слоями пропорциональна поперечному градиенту скорости и площади соприкасающейся поверхности S :

$$F = \frac{dp_u}{dt} = \eta \frac{du}{dx} S \quad (5.4.1)$$

Здесь введен коэффициент η – *коэффициент вязкости*, du/dx – градиент скорости упорядоченного движения, S – площадь поверхности, вдоль которой происходит соприкосновение двух слоев газа.

Наша задача состоит в том, чтобы найти коэффициент вязкости η и связать его с параметрами газовой системы. Сила трения, отнесенная к площади трущихся поверхностей газа, равна плотности потока импульса упорядоченного движения в перпендикулярном скорости направлении. Итак пусть $G = mu(x)$ – импульс упорядоченного движения одной молекулы. Тогда записывая производную:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = m \frac{\partial u(x)}{\partial x}, \quad (5.4.2)$$

подставим полученный градиент импульса упорядоченного движения в общее уравнение переноса (5.2.9). Таким образом, для плотности потока импульса вдоль оси x (т.е. поперек направленному движению, см рис. 4.2) получаем обычное уравнение:

$$j_G = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{\partial G}{\partial x} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda m \frac{\partial u}{\partial x} \quad (5.4.3)$$

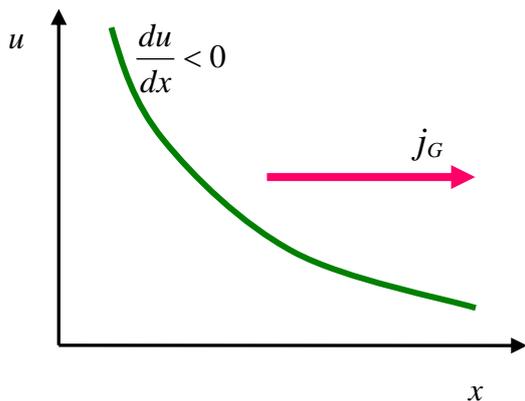


Рис. 4.2.

Физически плотность потока импульса – это импульс, переданный единичной площадке в единицу времени, т.е. сила, отнесенная к единице площади:

в единицах системы СГС: Дн/см^2 ,

в единицах системы СИ: Н/м^2 .

Сравнивая (5.4.3) с силой трения, отнесенной к единице поверхности, из соотношения (5.4.1):

$$j_G = -\eta \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{F}{S} \quad (5.4.4)$$

получаем выражение для коэффициента вязкости η (Максвелл 1860 г.):

$$\eta = \frac{1}{3} m n_0 \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda \quad (5.4.5)$$

Итак, коэффициент вязкости выражается так же, как и коэффициент теплопроводности, через концентрацию молекул, их среднюю скорость и длину свободного пробега.

Рассмотрим основные следствия из полученных соотношений.

1). Размерность коэффициента вязкости в системе СИ:

$$[\eta] = 1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}.$$

В системе СГС (CGSE) коэффициент вязкости измеряется в *Пуазах*

$$1 \text{ Пз} = 1 \text{ Дн} \cdot \text{с} / \text{см}^2 = 1 \text{ г} / \text{см} \cdot \text{с}.$$

2). Преобразуем коэффициент вязкости, подставив выражение для средней длины пробега:

$$\eta = \frac{1}{3} m n_0 \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} m n_0 \langle v \rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0} = \frac{m \langle v \rangle}{3 \sqrt{2} \sigma} \quad (5.4.6)$$

Из (5.4.6) видно, что коэффициент вязкости *не зависит от давления*. В самом деле, длина свободного пробега обратно пропорциональна p , а концентрация прямо пропорциональна давлению p . То есть коэффициент η не зависит от плотности, что справедливо для достаточно плотных газов и нарушается в разреженных газах. С другой стороны, если пренебречь зависимостью сечения от температуры (считая, что $\sigma = \text{const}$), то коэффициент вязкости пропорционален корню из температуры

$$\eta \sim \sqrt{T}$$

из-за зависимости средней скорости от температуры.

3). Типичные значения коэффициента динамической вязкости при температуре $t^\circ\text{C} = 20^\circ\text{C}$ и давлении $p = 1 \text{ атм}$ составляют величину $\sim 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Так для некоторых газов имеем:

$$\eta(\text{He}) = 1.96 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с},$$

$$\eta(\text{воздух}) = 1.82 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с},$$

$$\eta(\text{O}_2) = 2.02 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

4). Связь между коэффициентами теплопроводности и вязкости получается из формул (5.3.4) и (5.4.5):

$$\frac{\chi}{\eta} = C_v \quad (5.4.7)$$

Т.е. отношение коэффициентов теплопроводности и вязкости равно молярной теплоемкости газа. Эксперимент в основном подтвердил эту зависимость с точностью до численного множителя порядка единицы.

5.5. Диффузия.

5.5.1. Самодиффузия.

Если два различных газа разделены перегородкой, а затем перегородку убрать, то газы начнут перемешиваться (рис. 5.1). Такое взаимопроникновение одного газа в среду другого называется *взаимной* или *концентрационной диффузией газов*.

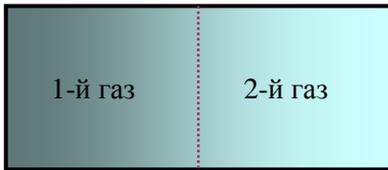


Рис. 5.1.

Однако если по обе стороны сосуда находится одинаковый газ, то диффузия тоже будет происходить, такой процесс называется *самодиффузией*. Макроскопическими измерениями самодиффузию наблюдать нельзя, т.к. из-за тождественности молекул она не может проявиться ни в каком макроскопическом явлении.

Для наблюдения самодиффузии надо как-то “*пометить*” часть молекул газа, чтобы различать молекулы двух типов. На практике используют смесь изотопов, например, один из них радиоактивный, другой – стабильный. Условно назовем их молекулы “*1-го сорта*” и “*2-го сорта*”, тогда при открывании перегородки начнется выравнивание их концентраций.

Для количественного описания явления вводится понятие *диффузионного потока*, который определяется количеством молекул рассматриваемого типа, проходящих при диффузии через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту концентрации, в единицу времени. Таким образом, переносимым качеством является в этом случае концентрация рассматриваемого сорта молекул.

Пусть концентрация молекул *1-го сорта* $n_1(x)$ и рассмотрим их поток в сторону молекул *2-го сорта*. Величина G в уравнении (5.2.9) – это переносимое качество, отнесенное к одной молекуле. В данном случае это доля концентрации, т.к. G должна быть безразмерна, тогда для газа 1-го сорта имеем:

$$G = \frac{n_1}{n_0},$$

где n_0 – равновесная концентрация. Из общего уравнения переноса имеем:

$$j_{n_1} = -\frac{1}{3}n_0\langle v \rangle \lambda \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_1}{n_0} \right) = -D \frac{\partial n_1}{\partial x} \quad (5.5.1)$$

Итак, получаем *уравнение Фика*, описывающее стационарный процесс самодиффузии. Здесь мы ввели определение *коэффициента диффузии D* :

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda, \quad (5.5.2)$$

$$j_{n_1} = -D \frac{dn_1}{dx}.$$

Отметим, что этот же коэффициент уже появлялся в нестационарном уравнении теплопроводности (5.3.13).

Рассмотрим основные следствия из выражения для коэффициента диффузии (5.5.2).

1). Размерность коэффициента диффузии в системе СГС:

$$[D] = \frac{\text{см}^2}{\text{с}}.$$

2). При постоянной температуре $T = \text{const}$ средняя скорость молекул также постоянна $\langle v \rangle = \text{const}$ и средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению $\lambda \sim 1/p$. Тогда получаем, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению

$$D \sim \frac{1}{p}.$$

3). При постоянном давлении $p = n_0 kT = \text{const}$ имеем среднюю длину свободного пробега пропорциональную температуре

$$\lambda = 1/\sqrt{2}\sigma n_0 \sim T.$$

Поскольку средняя скорость $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, тогда получаем, что зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается соотношением

$$D \sim T^{3/2}.$$

4). При постоянном объеме $V = \text{const}$ концентрация молекул также постоянна $n_0 = \text{const}$ и тогда

$$D \sim \sqrt{T}.$$

Заметим, что последние две зависимости коэффициента диффузии от температуры справедливы в пренебрежении зависимостью эффективного сечения σ от температуры.

Примечание 1. Адольф Ойген Фик — немецкий физик и физиолог, 1829 – 1901, установивший законы диффузии в 1855 г.

5.5.2. Взаимная диффузия.

Взаимная диффузия появляется в газах, состоящих из различных молекул. Если имеем два различных газа, молекулы которых отличаются динамическими свойствами и характером взаимодействия, то теоретическое описание процесса диффузии этих газов значительно усложняется. Это, в первую очередь, связано в том, что длины свободного пробега для разных газов различны и зависят от соотношения концентраций газов.

Для определенности молекулы двух различных газов обозначим цифрами 1 и 2 (например, легкие и тяжелые молекулы), пусть их концентрации равны n_1 и n_2 , соответственно. Условие равновесия, т.е. постоянства давления и температуры по всему объему имеет вид:

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 &= const \\ T &= const \end{aligned} \quad (5.5.3)$$

Ясно, что общее уравнение переноса применимо для каждой из компонент газа, однако длина свободного пробега λ в этом случае должна быть вычислена с учетом столкновений с молекулами как одного сорта, так и другого. Поэтому можно записать уравнения для плотностей потоков 2-х газов одновременно:

$$\begin{aligned} j_{n_1} &= -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad j_{n_2} = -D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x}, \\ D_1 &= \frac{1}{3} \langle v_1 \rangle \lambda_1, \quad D_2 = \frac{1}{3} \langle v_2 \rangle \lambda_2 \end{aligned} \quad (5.5.4)$$

Очевидно, что в этом случае $j_{n_1} \neq j_{n_2}$ из-за того, что коэффициенты диффузии для двух газов отличаются друг от друга $D_1 \neq D_2$. Вследствие этого диффузионные потоки не компенсируют друг друга, и при этом нарушается постоянство давления по объему газа. Из-за этого в свою очередь (под влиянием разности давлений) наряду с диффузионными потоками возникает *гидродинамический поток*, т.е. происходит движение газа как целого для выравнивания давления.

Пусть v – гидродинамическая скорость потока газа как целого, тогда исходя из того, что давление должно быть постоянно $p = const$, имеем в равновесии, что сумма всех потоков равна нулю:

$$j_{n_1} + j_{n_2} + (n_1 + n_2)v = 0 \quad (5.5.5)$$

Отсюда, учитывая уравнения (5.5.3) и (5.5.4), при этом $dn_1 = -dn_2$, получаем гидродинамическую скорость перетекания газа как целого:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{n_1 + n_2} (j_{n_1} + j_{n_2}) = -\frac{1}{n_1 + n_2} \left(-D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} \right) = \\ &= \frac{1}{n_1 + n_2} (D_1 - D_2) \frac{\partial n_1}{\partial x} \end{aligned} \quad (5.5.6)$$

Поэтому полный поток первой компоненты j_1 равен *сумме диффузионного и гидродинамического потоков*:

$$j_1 = j_{n_1} + n_1 v = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \frac{\partial n_1}{\partial x} = -D_{12} \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad (5.5.7)$$

где введен *коэффициент взаимной диффузии*

$$D_{12} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}. \quad (5.5.8)$$

Полный поток второй компоненты j_2 равен соответственно:

$$j_2 = j_{n_2} + n_2 v = -D_{21} \frac{\partial n_2}{\partial x}. \quad (5.5.9)$$

Очевидно, что коэффициенты взаимной диффузии равны друг другу $D_{12} = D_{21}$. Таким образом, задача определения коэффициента взаимной диффузии сводится к вычислениям средних длин свободных пробегов молекул каждого из газов. Это достаточно громоздкие вычисления.

Задача о диффузии существенно упрощается, если концентрация одного из газов мала. Обычно такой газ называют *диффузантом*, например, газ 1. Газ 2, в рамках которого происходит диффузия газа малой концентрации, называют *матрицей*. Тогда приближенно можно записать

$$D_{12} \approx D_1, \quad j_1 \approx -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} \quad (5.5.10)$$

Приведем для примера некоторые данные для коэффициента диффузии при температуре $T = 300 \text{ K}$ и давлении $p = 760 \text{ мм}$ ртутного столба. В таблице 1 приведены значения коэффициента диффузии для нескольких разных газов как диффузантов, так и матрицы.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии.

Вещество – диффузант	Матрица	Коэффициент диффузии D [см ² /с]
Br ₂	Ar	0.0861
NH ₃	воздух	0.198
O ₂	N ₂	0.203
Br ₂	H ₂	0.563
H ₂	N ₂	0.739

Из таблицы видно, что при уменьшении массы молекул диффузанта коэффициент диффузии растет (поскольку растет средняя скорость). С увеличением массы молекул матрицы коэффициент диффузии уменьшается.

Зависимость коэффициента диффузии D от вещества матрицы видна из таблицы 2 ниже.

Таблица 2.

\ Матрица		водород	воздух	углекис лый газ
Диффузант \				
Бензол	C_6H_6	0.294	0.0751	0.0527
Этанол	C_2H_5OH	0.378	0.1016	0.0685

Из таблицы 2 видно, что коэффициент диффузии для данного диффузанта уменьшается с ростом массы молекул матрицы.

5.5.3. Уравнение диффузии, зависящее от времени.

Если неравновесная система предоставлена самой себе, т.е. является замкнутой, то температура и концентрация со временем выравниваются и становятся постоянными. Время, в течение которого происходит достижение равновесия, называется *временем релаксации*. Для простоты рассмотрим снова процесс самодиффузии и получим нестационарное уравнение, описывающее процесс релаксации как в случае с теплопроводностью.

Изменение количества частиц "1-го сорта" в объеме $dV = dx \cdot \Delta S$ за время dt связано с потоками входящих и выходящих частиц и равно соответственно (см рис. 5.2):

$$dN_1 = -[j_n(x+dx) - j_n(x)]\Delta S dt = -\frac{\partial j_n}{\partial x} dV dt \quad (5.5.11)$$

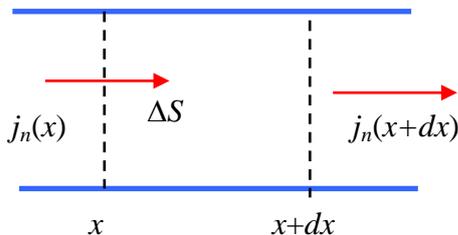


Рис. 5.2

Минус в формуле означает, что число частиц в объеме уменьшается. Тогда изменение плотности частиц со временем записывается:

$$\frac{dN_1}{dV dt} = \frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right) \quad (5.5.12)$$

Итак, *уравнение диффузии, зависящее от времени*, имеет вид:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right) \quad (5.5.13)$$

Примечание 2. В общем трехмерном случае уравнение нестационарной диффузии записывается в виде:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_{nx}}{\partial x} + \frac{\partial j_{ny}}{\partial y} + \frac{\partial j_{nz}}{\partial z} \right) \quad \text{или} \quad \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_n$$

Если коэффициент диффузии не зависит от координат (что верно для явления самодиффузии), то можно D вынести за рамки производной и получить следующее одномерное нестационарное уравнение самодиффузии:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} \quad (5.5.14)$$

Если рассматривается взаимная диффузия, то пишем 2 уравнения с коэффициентами $D_{12} = D_{21}(x)$. При этом необходимо учитывать и гидродинамические потоки газов.

Фундаментальное решение уравнения (5.5.14) имеет вид:

$$n_1 = \frac{C}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5.5.15)$$

Это легко проверить, подставив это решение в уравнение (5.5.14). Коэффициент C находится из начальных условий. Зависимость от координаты x есть не что иное, как нормальное распределение Гаусса. В самом деле, вводя обозначения:

$$n_0 = \frac{C}{\sqrt{t}} \quad \text{и} \quad \sigma = \sqrt{2Dt},$$

получаем для концентрации следующее уравнение

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (5.5.16)$$

Получаем «сгусток» концентрации, который со временем «растекается» по пространственной координате (см рис. 5.3). Здесь σ представляет собой

расстояние от центра сгустка до точки, в которой концентрация n_1 падает до значения $0.6n_0$ от своего максимального значения.

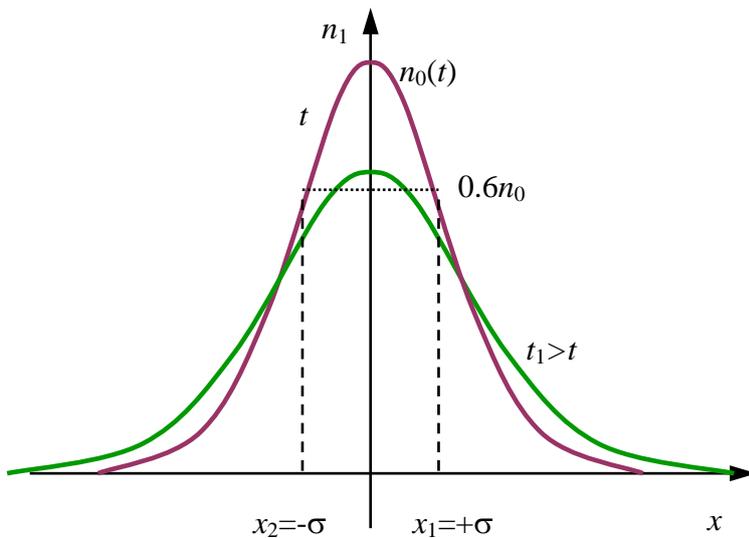


Рис. 5.3.

Средний путь, пробегаемой молекулой, растет со временем пропорционально корню из времени, при этом *длина диффузии* равна:

$$l_D = \sigma = \sqrt{2Dt} \quad (5.5.17)$$

Рост происходит за счет хаотичности случайных блужданий молекул. В связи

с этим скорость диффузии, которая определяется как изменение длины диффузии в единицу времени:

$$v_D = \frac{dl_D}{dt} \sim \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (5.5.18)$$

падает со временем.

5.5.4. Термическая диффузия.

Если в объеме V находится смесь газов и в нем создать градиент температуры, то равномерное распределение газа по объему нарушается: обычно в более теплых областях объема увеличивается концентрация легкой компоненты смеси, а в более холодных – тяжелой. Это явление носит название *термической диффузии*.

Тогда при стационарном распределении температур возникает градиент концентраций. Он создает обычную диффузию, а стационарность процесса обмена молекулами обеспечивается термической диффузией. Эти 2 процесса идут в разные стороны.

Природа термической диффузии отличается от явлений переноса, которые обусловлены фактом столкновения молекул между собой. Термодиффузия обуславливается не самим фактом столкновения молекул, а зависимостью частоты столкновений между молекулами от их скорости.

Направление диффузионного потока существенно зависит от характера взаимодействия между молекулами. Если силы отталкивания между молекулами записать в виде пропорциональности $F \sim 1/r^m$, то расчет показывает, что при показателе степени $m = 5$ термодиффузия не проявляется. При показателе $m > 5$ горячие области обогащаются более легкими компонентами газа, а при $m < 5$ – наоборот.

На практике термическая диффузия в сочетании с тепловой конвекцией используется для разделения изотопов.

5.5.5. Диффузия в твердых телах.

Явления переноса имеют место и в жидкостях, и даже в твердых телах, но механизм этих явлений отличается от механизма в газах. Так, в этом случае появляются новые особенности, влияющие на перенос:

- (1) не имеет смысла представление о длине свободного пробега и
- (2) силы взаимодействия очень велики и оказывают постоянное влияние на их движение.

В твердых телах рассматривают три основных механизма диффузии (и самодиффузии):

1. **Переход на вакансию.** Из своего узла атом переходит в вакантное состояние в соседнем узле. Для этого у атома в узле должна быть достаточно большая энергия колебаний, чтобы покинуть свой узел.
2. **Переход атомов в междуузлие**, т.е. в пространство между узлами решетки.
3. **Обмен атомами** в соседних узлах решетки.

Для перехода атома из своего узла необходимо атому сообщить некоторую энергию, позволяющую ему покинуть свое место. Т.е. энергия атома должна быть выше потенциального барьера. Число атомов с такой энергией может быть оценено исходя из распределения Больцмана для концентрации:

$$n \sim \exp\left(-\frac{U_a}{T}\right) \quad (5.5.19)$$

где U_a имеет название *энергии активации* диффузии. Для твердых тел энергия активации $\sim 1\text{эВ}$. При этом процесс диффузии также можно описывать уравнениями (5.5.2) и (5.5.13), однако в этом случае коэффициент диффузии зависит от концентрации (5.5.19) и его величина крайне мала. С другой стороны, концентрация и сам коэффициент диффузии резко зависят от температуры.

Явление диффузии используется при создании новых и специальных материалов, в матрицу которых вводятся атомы диффузанта – процесс *допирования*.