

3. Процессы переноса

3.1. Явления переноса

Статистическая физика имеет дело с равновесными состояниями и обратимыми процессами (т. е. процессами, при которых система проходит через последовательность равновесных состояний). Наука, изучающая эти процессы, возникающие при нарушениях равновесия, носит название физической кинетики.

При нарушении равновесия система стремится вернуться в равновесное состояние. Этот процесс сопровождается возрастанием энтропии и, следовательно, необратим. Таким образом, процессы, изучаемые физической кинетикой, являются необратимыми.

Нарушение равновесия сопровождается возникновением потоков либо молекул, либо тепла, либо электрического заряда и т. п. В связи с этим соответствующие процессы носят название явлений переноса. Из сказанного выше вытекает, что явления переноса представляют собой необратимые процессы.

Мы рассмотрим три явления переноса: диффузию, теплопроводность и внутреннее трение, или вязкость, причем ограничимся случаем, когда отклонения от равновесия невелики. Вначале мы напишем эмпирические уравнения этих процессов, применимые к любым средам (твердым, жидким и газообразным). В последующих параграфах будет дан молекулярно-кинетический вывод указанных уравнений для газов.

При рассмотрении явлений переноса нам придется вычислять количества различных величин (числа частиц, массы, энергии, импульса), переносимых через некоторую воображаемую поверхность. Количество какой-либо величины, проходящее в единицу времени через некоторую поверхность, называется потоком этой величины. Примерами могут служить: поток жидкости через поперечное сечение трубы, поток света через оконное стекло или через стеклянный баллон электрической лампочки и т. п. Можно рассматривать поток через поверхность любой формы; в частности, поверхность может быть замкнутой.

Поток является скалярной алгебраической величиной. Знак потока определяется выбором положительного направления, например, направлением оси, вдоль которой распространяется поток. Положительное направление обычно выбирается произвольно. В случае замкнутых поверхностей принято положительным считать поток, вытекающий через поверхность наружу, а отрицательным – поток, втекающий внутрь.

В этой главе мы будем рассматривать потоки через плоские поверхности, перпендикулярные к оси z . Если частицы, энергия или импульс будут переноситься через поверхность в направлении оси z , мы будем считать соответствующий поток положительным, в противном случае – отрицательным.

Каждое явление переноса бывает обусловлено неодинаковостью в пространстве значений некоторой величины f . В случае переноса частиц (диффузии) такой величиной является концентрация частиц – перенос частиц осуществляется в направлении убывания их концентрации. Поток тепла возникает в случае неодинаковости температуры в разных точках среды, причем течет в направлении убывания температуры, и т. д.

Для простоты будем считать, что величина f , неоднородность которой обуславливает данный процесс переноса (концентрация, температура и т. п.), является функцией лишь одной координаты z . Тогда изменение этой величины в пространстве будет характеризоваться производной df / dz , которую обычно называют градиентом величины f . Это название не вполне правильно: строго говоря, производная скалярной функции $f = f(z)$ по z дает проекцию градиента функции на ось z . Однако, следуя традиции, мы будем называть входящие в уравнения переноса величины вида df / dz градиентом.

Диффузия. Диффузией называется обусловленное тепловым движением молекул самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси нескольких (в простейшем случае двух) различных веществ. Этот процесс наблюдается в твердых, жидких и газообразных средах. Мы ограничимся рассмотрением только газообразных сред.

Пусть в единице объема двухкомпонентной газовой смеси содержится n_1 молекул одного вида и n_2 молекул другого вида. Полное число молекул в единице объема равно $n = n_1 + n_2$. Отношение

$$c_i = \frac{n_i}{n}.$$

называется относительной концентрацией молекул i -го вида.

Предположим, что в направлении оси z создаются градиенты концентраций dc_1/dz и dc_2/dz , причем $dc_1/dz = -dc_2/dz$ (рис. 3.1). 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. Однако вследствие теплового движения молекул будет происходить процесс выравнивания концентраций, сопровождающийся переносом массы каждой из компонент в направлении убывания ее концентрации. Как указано выше, этот процесс носит название диффузии.

Опытным путем установлено, что поток молекул i -го вида через перпендикулярную к оси z поверхность S определяется выражением

$$N_i = -D \frac{dn_i}{dz} S, \quad (3.1)$$

где D – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии.

Согласно (3.1) в случае, когда $dn_i/dz > 0$, поток N_i оказывается отрицательным; это означает, что молекулы переносятся в направлении, противоположном направлению оси z (рис. 3.2, а). В случае, если $dn_i/dz < 0$, поток оказывается положительным, т. е. молекулы переносятся в направлении оси z (рис. 3.2, б). Таким образом, знак минус в формуле (3.1) обусловлен тем, что поток молекул направлен в сторону убывания концентрации.

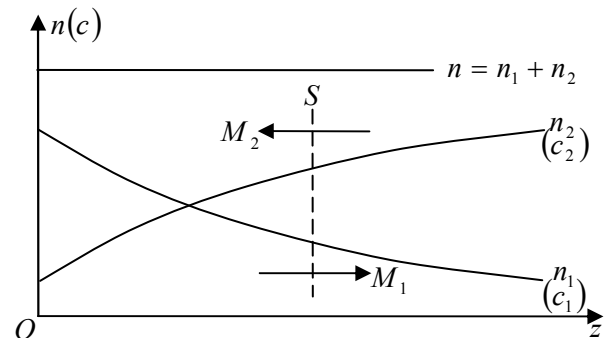


Рис. 3.1

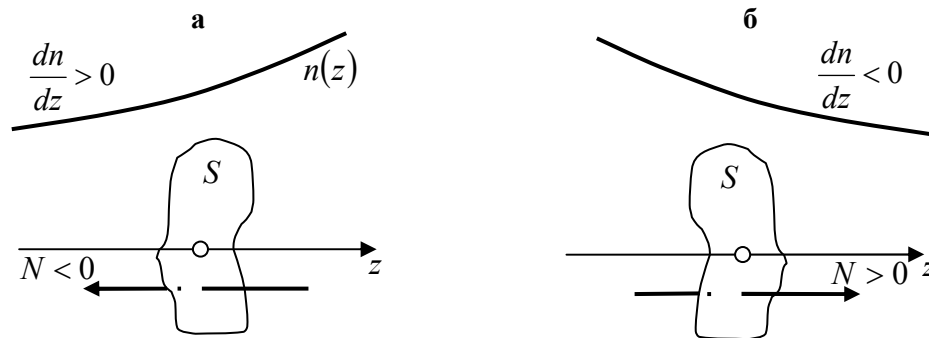


Рис. 3.2

Размерность потока молекул N равна $1/c$, размерность n_i равна $1/m^3$, площади $S - m^2$, dz имеет размерность м. Следовательно, коэффициент диффузии D имеет размерность m^2/c .

Умножив обе части равенства (3.1) на массу молекулы i -го вида m_i , получим выражение для потока массы i -й компоненты:

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dz} S. \quad (3.2)$$

Здесь $\rho_i = n_i m_i$ – парциальная плотность i -й компоненты; ее называют также абсолютной концентрацией.

Формулы (3.1) и (3.2) представляют собой эмпирические уравнения диффузии. Их называют также законом Фика.

Теплопроводность. Опыт дает, что если в некоторой среде (твердой, жидкой или газообразной) создать вдоль оси z градиент температуры, то возникает поток тепла, величина которого определяется формулой

$$q = -\chi \frac{dT}{dz} S. \quad (3.3)$$

Здесь q – поток тепла через поверхность S , расположенную перпендикулярно к оси z ; dT / dz – градиент температуры (точнее проекция градиента температуры на ось z); χ – коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств тела и называемый коэффициентом теплопроводности. Единицей q служит Дж/с, т.е. Вт (ватт). Следовательно, χ измеряется в ваттах на метр-кельвин

(Вт/(м·К)). Знак минус в формуле (3.3) отражает то обстоятельство, что тепло течет в направлении убывания температуры. Поэтому знаки q и dT/dz противоположны.

Уравнение (3.3) есть эмпирическое уравнение теплопроводности. Его называют также законом Фурье.

Внутреннее трение. Согласно эмпирической формуле для газовых и жидких сред, сила трения между двумя слоями жидкости или газа равна

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S, \quad (3.4)$$

где η – коэффициент вязкости; du/dz – величина, показывающая, как быстро меняется скорость жидкости или газа в направлении z , перпендикулярном к направлению движения слоев (градиент u); S – величина поверхности, по которой действует сила F . Уравнение (3.4) и есть эмпирическое уравнение вязкости.

Согласно второму 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 . Поэтому уравнение (3.4) можно представить в виде

$$K = -\eta \frac{du}{dz} S, \quad (3.5)$$

где K – импульс направленного движения молекул, передаваемый за секунду от слоя к слою через поверхность S , т. е. поток импульса через S .

Поток импульса K измеряется в кг·м/с². Следовательно, единицей коэффициента вязкости η является кг/(м·с) (килограмм на метр-секунду)¹

Знак минус в формуле (3.5) обусловлен тем обстоятельством, что импульс «течет» в направлении убывания скорости u . Поэтому знаки потока импульса K и производной du/dz противоположны.

Напомним, что формула (3.4) определяет одинаковый модуль двух противоположно направленных сил, с которыми слои действуют друг на друга. Поэтому в (3.4) нельзя писать перед правой скобкой знак минус. Кроме того, нуж-

¹ Единицу измерения η можно представить также в виде Па·с (паскаль-секунда).

но брать модуль выражения du/dz (модуль силы при любом знаке производной du/dz должен быть положительным).

3.2. Средняя длина свободного пробега

Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом. Термин «столкновение» применительно к молекулам не следует понимать буквально и представлять себе этот процесс подобным соударению твердых шаров. Под столкновением молекул понимают процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление своего движения.

На рис. 3.3 показана кривая, изображающая взаимную потенциальную энергию двух молекул, как функцию расстояния r между их центрами. Рассмотрим с помощью этой кривой процесс

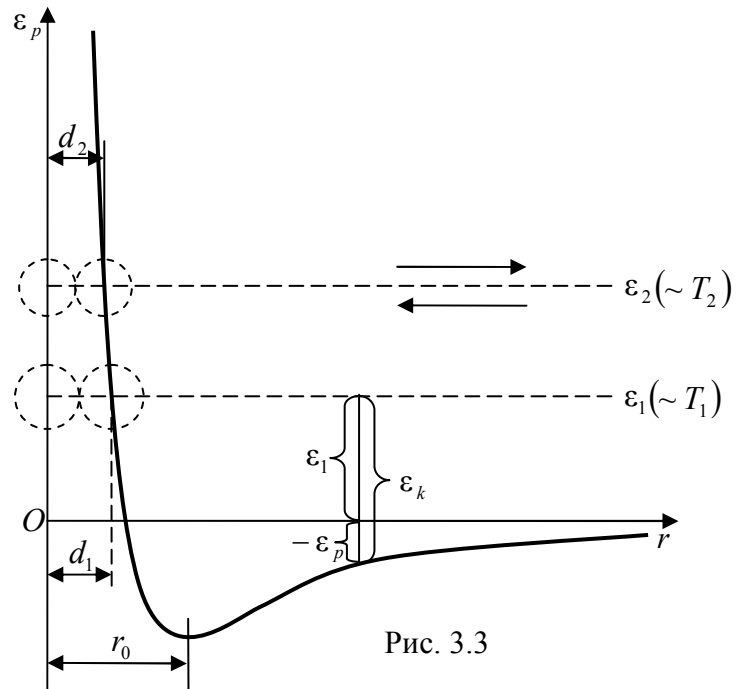


Рис. 3.3

сближения (соударения) молекул. Поместим мысленно центр одной из молекул в начало координат, а центр второй молекулы представим перемещающимся по оси r . Пусть вторая молекула летит по направлению к первой из бесконечности, имея начальный запас кинетической энергии $\epsilon_k = \epsilon_1$. Приближаясь к первой молекуле, вторая под действием силы притяжения движется со все возрастающей скоростью. В результате кинетическая энергия молекулы ϵ_k также растет. Однако полная энергия системы, равная $\epsilon = \epsilon_k + \epsilon_p$, остается неизменной (система молекул замкнута) и равной ϵ_1 , так как одновременно уменьшается потенциальная энергия ϵ_p . При прохождении молекулой точки с координатой r_0 силы притяжения сменяются силами отталкивания, вследствие чего молекула начинает быстро терять скорость (в области отталкивания кривая ϵ_p идет очень кру-

то). В момент, когда потенциальная энергия ε_p становится равной энергии системы ε_1 , скорость молекулы обращается в нуль. В этот момент имеет место наибольшее сближение молекул друг с другом. После остановки молекулы все явления протекают в обратной последовательности: сначала молекула движется со все возрастающей скоростью под действием силы отталкивания; миновав расстояние r_0 , молекула попадает под действие замедляющей ее движение силы притяжения и, наконец, удаляется на бесконечность, имея первоначальный запас кинетической энергии ε_1 .

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы d (рис. 3.4). Величина

$$\sigma = \pi d^2 \quad (3.6)$$

называется эффективным сечением молекулы.

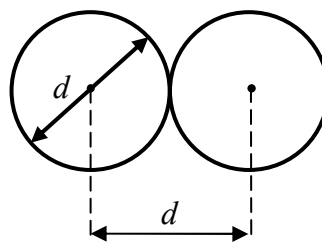


Рис. 3.4

Из рис. 3.4 видно, что в случае, когда молекула начинает свое движение из бесконечности с большим запасом энергии, минимальное расстояние, на которое сближаются центры молекул, оказываются меньшим (ср. d_1 и d_2 на рисунке). Таким образом, эффективный диаметр молекул зависит от их энергии, а следовательно, и от температуры. С повышением температуры эффективный диаметр молекул уменьшается.

За секунду молекула проходит в среднем путь, равный средней скорости $\langle V \rangle$. Если за секунду она претерпевает в среднем ν столкновений, то средняя длина свободного пробега будет равна

$$\lambda = \frac{\langle V \rangle}{\nu}. \quad (3.7)$$

Для того чтобы подсчитать среднее число столкновений ν , предположим

вначале, что все молекулы, кроме данной, застыли неподвижно на своих местах. Проследим за движением выделенной нами молекулы. Ударившись об одну из неподвижных молекул, она будет лететь прямолинейно до тех пор, пока не столкнется с какой-либо другой неподвижной молекулой (рис. 3.5). Это соударение произойдет в том случае, если центр неподвижной молекулы окажется от прямой, вдоль которой летит молекула, на расстоянии, меньшем эффективного диаметра молекулы d . В результате столкновения молекула изменит направление своего движения, после чего некоторое время опять будет двигаться прямолинейно, пока на ее пути снова не встретится молекула, центр которой будет находиться в пределах указанного на рис. 3.5 цилиндра радиуса d .

За секунду молекула проходит путь, равный $\langle V \rangle$. Число происходящих за это время соударений с неподвижными молекулами равно количеству молекул, центры которых попадают внутрь

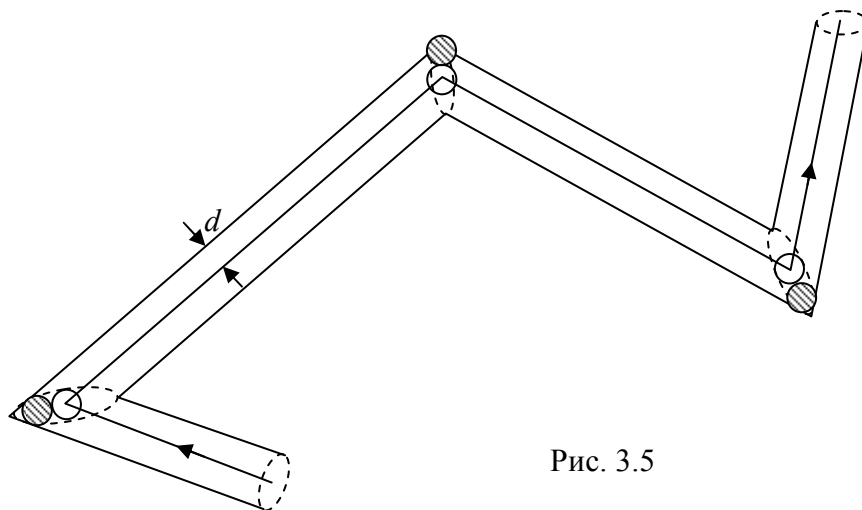


Рис. 3.5

коленчатого цилиндра длиной $\langle V \rangle$ и радиусом d . Ниже будет показано, что средняя длина свободного пробега молекул много больше, чем эффективный диаметр молекул d . Поэтому объем цилиндра можно считать равным $\pi d^2 \langle V \rangle$. Умножив этот объем на число молекул в единице объема n , получим среднее число столкновений за секунду движущейся молекулы с неподвижными:

$$v' = \pi d^2 \langle V \rangle n. \quad (3.8)$$

В действительности все молекулы движутся, вследствие чего число соударений определяется средней скоростью движения молекул по отношению друг к другу, а не средней скоростью $\langle V \rangle$ молекул относительно стенок сосуда. Относительная скорость двух произвольно взятых молекул равна

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

Возведя это отношение в квадрат, получим

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

(мы воспользовались тем, что $\vec{v}^2 = v^2$). Среднее значение суммы нескольких величин равно сумме средних значений складываемых величин, поэтому

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

События, заключающиеся в том, что первая молекула имеет скорость \vec{v}_1 , а вторая скорость \vec{v}_2 , являются статистически независимыми. Поэтому $\langle \vec{v}_1\vec{v}_2 \rangle = \langle \vec{v}_1 \rangle \langle \vec{v}_2 \rangle$. Для газа, находящегося в равновесии, каждый из множителей равен нулю. Таким образом,

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

(среднее значение квадрата скорости всех молекул одинаково и равно $\langle v^2 \rangle$).

Полученный результат означает, что $v_{\text{отн, ср. кв}} = \sqrt{2}v_{\text{ср. кв}}$. Средние квадратичные скорости пропорциональны средним арифметическим. Следовательно,

$$\langle V_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2}\langle V \rangle.$$

Заменив в формуле (3.8) $\langle V \rangle$ на $\langle V_{\text{отн}} \rangle$, получим для среднего числа столкновений за секунду выражение

$$v = \sqrt{2}\pi d^2 \langle V \rangle n. \quad (3.9)$$

Подставив это значение v в (3.7), получим для средней длины свободного пробега следующую формулу:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (3.10)$$

Заменив согласно (3.6) πd^2 через σ , формуле можно придать вид

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}. \quad (3.11)$$

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

$$\lambda \sim \frac{1}{p}. \quad (3.12)$$

Выше отмечалось, что эффективный диаметр молекулы убывает с ростом температуры. В соответствии с этим при повышении температуры длина свободного пробега увеличивается.

Оценим величину средней длины свободного пробега и среднее число столкновений в секунду. В п.1.2 мы установили, что молекулы имеют размеры порядка нескольких ангстрем. Примем эффективный диаметр молекулы равным 2 \AA , т. е. $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Моль газа занимает при нормальных условиях (т. е. при 0°C и при $p = 1 \text{ атм}$) объем, равный $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Число молекул в единице объема при этих условиях равно $6 \cdot 10^{23} : 22,4 \cdot 10^{-3} \approx 3 \cdot 10^{25} \text{ л}^{-3}$. Подстановка этих чисел в формулу (3.10) дает

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

При давлении, равном $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ (что соответствует примерно 10^{-6} атм), λ будет порядка 10 см . Если сосуд имеет размеры порядка нескольких сантиметров, то при таком давлении молекулы будут двигаться от стенки к стенке практически без столкновений друг с другом. При давлении, равном $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$, λ достигает величины порядка десятков метров.

При выводе формулы (3.8) мы предположили, что λ много больше d . Теперь мы можем убедиться в правильности такого предположения. Действительно, из приведенной оценки следует, что при нормальных условиях отношение λ к d составляет примерно $2 \cdot 10^{-5} : 2 \cdot 10^{-10} = 10^5$.

Число столкновений в секунду для одной молекулы можно получить, разделив среднюю скорость молекул $\langle V \rangle$ на λ . Например, для кислорода можно получить значение $\langle V \rangle$ порядка 500 м/с . Разделив эту величину на $\lambda = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, получим для числа столкновений в секунду значение, равное $2,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, при нормальных условиях число столкновений составляет порядка нескольких миллиардов в секунду. С уменьшением давления число столкновений убывает, изменяясь пропорционально p .

3.3. Диффузия в газах

Попытаемся получить уравнение диффузии, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Чтобы упростить задачу, будем считать, что молекулы обоих компонент мало отличаются по массе ($m_1 \approx m_2 \approx m$) и имеют практически одинаковые эффективные сечения ($\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$). В этом случае молекулам обеих компонент можно приписывать одинаковую среднюю скорость теплового движения $\langle V \rangle$, а среднюю длину свободного пробега вычислять по формуле

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

где $n = n_1 + n_2$.

Легко сообразить, что процесс диффузии в газах будет протекать тем интенсивнее, чем быстрее движутся молекулы (чем больше $\langle V \rangle$), а также чем реже сталкиваются они друг с другом (т. е. чем больше длина свободного пробега λ). Следовательно, можно ожидать, что коэффициент диффузии D должен быть пропорциональным произведению $\langle V \rangle \lambda$. Это согласуется с тем, что, как отмечалось ранее, размерность D равна $\text{м}^2/\text{с}$.

Приступим к вычислениям. Допустим, что изменение концентрации первого компонента по оси z описывается функцией $n_1 = n_1(z)$. Обозначим число молекул первого компонента, пролетающих за секунду через площадку S в направлении оси z , через N_1' ; то же число для направления, противоположного оси z , — через N_1'' (рис. 3.6)¹. Разность этих чисел даст поток молекул первой компоненты N_1 через поверхность S :

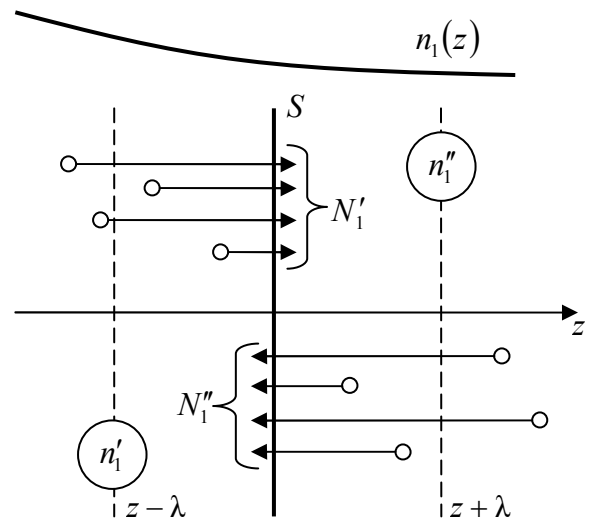


Рис. 3.6

¹ Мы выполнили рис. 3.6 так, что молекулы N_1' летят через верхнюю, а молекулы N_2'' — через нижнюю половину площадки S . В действительности обе совокупности молекул распределены по всей поверхности S .

$$N_1 = N_1' - N_1'' . \quad (3.13)$$

Будем исходить из упрощенного представления, согласно которому молекулы движутся вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, совпадающих с осями x , y и z (оси x и y параллельны площадке S). В этом случае число молекул, пролетающих за секунду в одном из направлений через единичную площадку, равно $\frac{1}{6} n \langle v \rangle$. Следовательно, числа N_1' и N_1'' можно представить в виде

$$N_1' = \frac{1}{6} n_1' \langle v \rangle S , \quad N_1'' = \frac{1}{6} n_1'' \langle v \rangle S , \quad (3.14)$$

где n_1' – «эффективная» концентрация молекул первой компоненты слева от S , n_1'' – «эффективная» концентрация молекул первой компоненты справа от S .

Через поверхность S будут пролетать молекулы, претерпевшие последнее соударение на различных расстояниях от S . Однако в среднем последнее соударение происходит на расстоянии от S , равном средней длине свободного пробега λ . Поэтому в качестве n_1' разумно взять значение $n_1|_{z+\lambda}$ (см. рис. 3.6). Тогда с учетом (3.13) и (3.14) можно написать, что

$$N_1 = \frac{1}{6} \langle v \rangle S [n_1|_{z-\lambda} - n_1|_{z+\lambda}] . \quad (3.15)$$

Поскольку λ очень мала, разность значений функции $n_1(z)$, стоящую в квадратных скобках в формуле (3.15), можно представить в виде ¹⁾

$$n_1|_{z-\lambda} - n_1|_{z+\lambda} = -\frac{dn_1}{dz} 2\lambda . \quad (3.16)$$

Подставив это выражение в (3.15), получим, что

$$N_1 = -\left(\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda\right) \frac{dn_1}{dz} S . \quad (3.17)$$

Сравнение выражения (3.17) с формулой (3.1) показывает, что, исходя из молекулярно-кинетических представлений, удастся не только прийти к пра-

¹⁾ Формула (3.16) справедлива при условии, что изменение n_1 на длине свободного пробега много меньше самого n_1 $\left(\frac{dn_1}{dz} \lambda \ll n_1\right)$. Это условие дает критерий малости отклонений от равновесия.

Это замечание относится к аналогичным формулам следующих двух параграфов.

вильной зависимости N_1 от dn_1 / dz , но и получить выражение для коэффициента диффузии D . Это выражение имеет вид:

$$D = \frac{1}{3} \langle V \rangle \lambda. \quad (3.18)$$

Более строгий расчет приводит к такой же формуле, но с несколько отличным числовым коэффициентом.

Отметим, что, как мы и предполагали, коэффициент диффузии оказывается пропорциональным произведению $\langle V \rangle \lambda$.

Вывод, приведший нас к формуле (3.17), в равной мере применим к обеим компонентам смеси. Следовательно, коэффициент диффузии имеет для обеих компонент одинаковое значение.

Исследуем полученное нами выражение для коэффициента диффузии D . Подставив в (3.18) выражение для $\langle V \rangle$ и λ , получим, что

$$D \sim \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (3.19)$$

Из (3.19) вытекает, что коэффициент диффузии обратно пропорционален числу молекул в единице объема, а следовательно, и давлению p :

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

При повышении температуры D растет приблизительно как \sqrt{T} (напомним, что σ слегка зависит от T).

Мы предполагали, что молекулы обоих компонентов одинаковы по массе и эффективному сечению. Поэтому (3.18) представляет собой, по существу, выражение для коэффициента самодиффузии, т. е. диффузии молекул некоторого газа в среде молекул того же газа. Явление самодиффузии можно было бы наблюдать, пометив каким-то способом часть молекул однородного газа. Тогда в случае, если бы концентрация меченых молекул и молекул, не несущих отметки, была непостоянна, в газе возникли бы встречные потоки разного рода молекул, причем величина потоков определялась бы формулой (3.17). Практически самодиффузию можно исследовать, применив метод меченых атомов. Этот метод состоит в использовании смеси изотопов, т. е. разновидностей атомов одно-

го и того же элемента, отличающихся друг от друга, например, тем, что одна разновидность атомов радиоактивна, а другая – стабильна.

В случае, когда молекулы обоих компонентов смеси неодинаковы по массе и эффективному сечению, коэффициент диффузии определяется выражением

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

где

$$\mu_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2), \quad \sigma_{12} = \pi [(d_1 + d_2)/2]^2,$$

n – число молекул в единице объема газовой смеси (m_i и d_i – масса и эффективный диаметр молекул i -й компоненты).

3.4. Теплопроводность газов

Произведем вычисление потока тепла в газе, основываясь на молекулярно-кинетических представлениях. Если температура газа в разных местах различна, то и средняя энергия молекул в этих местах будет различна. Перемещаясь вследствие теплового движения из одних мест в другие, молекулы переносят запасенную ими энергию. Этот перенос энергии и обуславливает процесс теплопроводности в газах.

Прежде чем приступить к вычислениям, попытаемся уяснить, какие факторы могут влиять на способность газа проводить тепло. Легко сообразить, что, кроме факторов, определяющих скорость диффузии, т. е. средней скорости молекул $\langle V \rangle$ и длины свободного пробега λ , количество переносимой молекулами энергии должно зависеть от способности молекул запасать энергию, т. е. от теплоемкости газа.

Рассмотрим газ, в котором каким-то образом поддерживается градиент температуры вдоль направления, которое мы обозначим буквой z . Представив мысленно площадку S , перпендикулярную к этому направлению (рис. 3.7).

Исходя из упрощенных представлений, будем считать, что количество молекул, пролетающих за секунду через площадку S в каждом из направлений (слева направо и справа налево), равно

$$N = \frac{1}{6} n \langle V \rangle S. \quad (3.20)$$

При постоянном давлении n зависит от температуры ($p = nkT$), $\langle V \rangle$ также

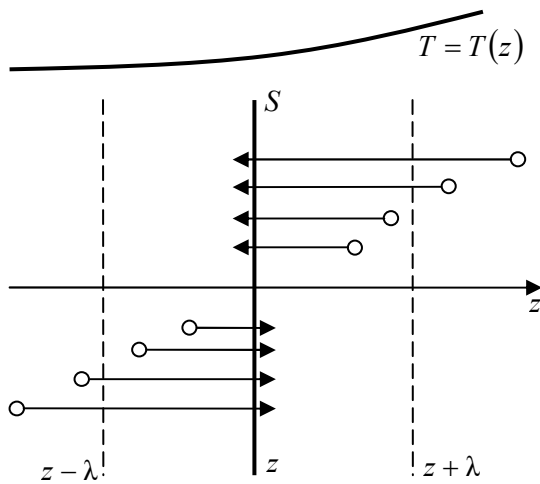


Рис. 3.7

изменяется с температурой. В связи с этим, казалось бы, следовало для нахождения числа молекул, летящих через площадку S слева направо, подставлять в формулу (3.20) значения n и $\langle V \rangle$, отвечающие одной температуре, а для нахождения числа молекул, летящих справа налево, — значения n и $\langle V \rangle$, отвечающие другой температуре. Однако число молекул,

летящих через площадку S во встречных направлениях, не может быть различными. Если бы они оказались неодинаковыми, то, кроме потока тепла через площадку S , наблюдался бы поток вещества — происходило бы перемещение газа из одной части пространства в другую. Мы же предполагаем, что никаких процессов, кроме переноса тепла в газе не происходит. Поэтому число молекул, пролетающих через S в каждом из направлений, мы будем вычислять по формуле (3.20), приняв для n и $\langle v \rangle$ их значения в сечении S .

Отметим, что, поскольку $n = p/kT \sim p/T$, а $\langle V \rangle \sim \sqrt{T}$, постоянство произведения $n \langle V \rangle$ означает постоянство выражения

$$\frac{p}{T} \sqrt{T} = \frac{p}{\sqrt{T}}.$$

Следовательно, для того чтобы при наличии градиента температуры не наблюдалось потока молекул, необходимо, чтобы давление изменялось вдоль оси z пропорционально \sqrt{T} .

При вычислении потока тепла будем исходить из предположения, что каждая молекула несет с собой энергию $\varepsilon = \frac{i}{2}kT$, соответствующую температуре в том месте, где произошло ее последнее соударение с молекулой. В среднем это соударение происходит на расстоянии S , равном средней длине свободного пробега λ (см. рис. 3.6). Поэтому молекулам, летящим в направлении оси z , следует приписывать энергию $\langle \varepsilon_1 \rangle$, отвечающую температуре $T_1 = T(z - \lambda)$, т. е. температуре в плоскости $(z - \lambda)$, молекулам же, летящим в противоположном направлении, – энергию $\langle \varepsilon_2 \rangle$, отвечающую температуре $T_2 = T(z + \lambda)$ (z – координата плоскости S).

В соответствии со сказанным для потока тепла через площадку S в положительном направлении оси z получается выражение

$$q = N(\langle \varepsilon_1 \rangle - \langle \varepsilon_2 \rangle),$$

где N – определяется формулой (3.20). Подстановка значений N , $\langle \varepsilon_1 \rangle$ и $\langle \varepsilon_2 \rangle$ дает

$$q = \frac{1}{6}n\langle v \rangle S \left(\frac{i}{2}kT_1 - \frac{i}{2}kT_2 \right) = \frac{1}{6}n\langle v \rangle S \frac{i}{2}k(T_1 - T_2). \quad (3.21)$$

Разность $T_1 - T_2$ равна

$$T(z - \lambda) - T(z + \lambda) = -\frac{dT}{dz} 2\lambda. \quad (3.22)$$

(мы учли малость λ). Здесь dT/dz – производная T по z в том месте, где расположена плоскость S .

С учетом (3.22) формуле (3.21) можно придать вид

$$q = -\frac{1}{6}n\langle v \rangle S \frac{i}{2}k \frac{dT}{dz} 2\lambda = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda \left(\frac{i}{2}kn \right) \frac{dT}{dz} S. \quad (3.23)$$

Сопоставление этой формулы с формулой (3.3) даст для коэффициента теплопроводности следующее выражение:

$$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \left(\frac{i}{2} kn \right). \quad (3.24)$$

Вспомним, что выражение $\frac{i}{2} R = \frac{i}{2} k N_A$ определяет теплоемкость при постоянном объеме C_V моля газа, т. е. количества газа, содержащего N_A молекул. Аналогично выражение $\frac{i}{2} kn$ представляет собой теплоемкость количества газа, содержащего n молекул, т. е. теплоемкость единицы объема газа. Эту теплоемкость можно получить, умножив удельную теплоемкость c_V (теплоемкость единицы массы) на массу единицы объема, т. е. на плотность газа ρ . Таким образом,

$$\frac{i}{2} kn = \rho c_V. \quad (3.25)$$

Подставив (3.25) в формулу (3.24), приходим к окончательному выражению для коэффициента теплопроводности газа

$$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho c_V. \quad (3.26)$$

Как мы и предвидели, коэффициент теплопроводности оказался пропорциональным $\langle v \rangle$, λ и теплоемкости газа ρc_V . Более строгий расчет приводит к тому же выражению для χ , но с несколько другим числовым коэффициентом.

Выясним зависимость χ от величин, характеризующих молекулы, и от параметров состояния газа. Учтя, что $\langle v \rangle$ пропорциональна $\sqrt{T/m}$, λ пропорциональна $l/n\sigma$, а ρc_V пропорциональна in (см. (3.25)), получим

$$\chi \sim \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot \frac{1}{n\sigma} \cdot in = \frac{i}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (3.27)$$

Из (3.27) следует, что, в отличие от коэффициента диффузии, 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. количество 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. Это справедливо лишь до тех пор, пока λ остается малой по сравнению с расстоянием между поверхностями, обменивающимися теплом за счет теплопроводности заключенного между ними газа (например, по сравнению с размерами зазора между внутренней и наружной колбами стеклянного термоса). По мере того как перестает выполняться это условие, теплопроводность начинает все больше зависеть от давления, уменьшаясь с его понижением. При λ , превышающем расстояние между поверхностями, пробег молекул определяется величиной этого расстояния и перестает зависеть от давления. Число же молекул в единице объема при уменьшении давления продолжает убывать, вследствие чего уменьшается и χ .

При повышении температуры коэффициент теплопроводности возрастает несколько быстрее, чем \sqrt{T} . Это обусловлено тем, что эффективное сечение σ слегка зависит от T (см. п.3.2).

3.5.Термодиффузия. Радиометрический эффект.

Явление термодиффузии впервые было использовано для разделения изотопов Г. Клузиусом и Г. Дикелем в Германии в 1938 г. Они построили вертикальную трубу, вдоль оси которой была натянута нагретая проволока, создававшая разность температур около 600°C между осью и периферией. Эффект получился двойной. Во-первых, тяжелые изотопы в тех веществах, которые изучались Клузиусом и Дикелем, концентрировались вблизи холодной внешней стенки, и, во-вторых, холодный газ на периферии имел тенденцию опускаться вниз, а горячий газ на оси подниматься вверх. Такая тепловая конвекция установила встречный поток, и термодиффузия вызвала преимущественный поток тяжелых молекул к периферии через поверхность раздела между двумя потоками.

Радиометрический эффект состоит в том, что неравномерно нагретые тела, помещенные в разреженных газах, самопроизвольно приходят в движение в направлении от более нагретой стороны к менее нагретой. При одностороннем освещении тела оно нагревается неравномерно, откуда происходит назва-

ние эффекта. Силы, приводящие тело в движение имеют двойное происхождение. Первая сила возникает из-за теплового скольжения газа от менее нагретых участков тела к более нагретым. Из-за вязкости в движение вовлекается и часть газа у поверхности тела. Поскольку импульс системы сохраняется, то тело должно прийти в движение в противоположную сторону. Такой силой объясняется, например, оседание пыли на холодных стенках вблизи батарей центрального отопления. При этом происходит перемещение пыли от нагретых тел к холодным. Вторая сила возникает из-за того, что молекулы газа при отражении от более нагретой части тела, передают ему больший импульс, чем молекулы, отражающиеся от более холодной части. Поэтому возникает радиометрическая сила, направленная от более горячей к более холодной части тела.

Первая сила преобладает в слабо разреженных газах и обратно пропорциональна давлению. Вторая сила играет большую роль в сильно разреженных газах. Она пропорциональна давлению. В промежуточной области существенны обе силы.

Радиометрический эффект при низких давлениях удобно наблюдать с помощью радиометра Крукса (рис. 3.8). Это прибор состоит обыкновенно из грушеобразного стеклянного сосуда, содержащего алюминиевую вертушку из четырех горизонтальных ветвей, снабженных крыльями из слюды, способную вращаться на острове иголки, как компасная стрелка. Вертикальная стеклянная трубочка, укрепленная сверху, опускается так близко к центральной части вертушки, что последняя не может соскочить с острия.

Из сосуда выкачивают воздух и его запаивают; если слюдяные крылья закопчены с одной лишь стороны, то вертушка приходит в движение, когда на нее падает свет, причем закопченные поверхности как бы отталкиваются лучами света. Радиометр изобретен Вильямом Круксом в 1873 г. Движение его крылышек приписывалось сначала непосредственному давлению света. Было найдено, что скорость вращения пропорциональна силе освещения, что наибольшее действие получается при



Рис. 3.8. Радиометр Крукса

определенной упругости газа, оставшегося в сосуде (0,304 мм для воздуха, 0,238 для кислорода и 0,380 для водорода), и что оно уменьшается как при крайнем разрежении, так и при упругостях, приближающихся к атмосферному давлению. Потом Шустер, Бертен и Гарбе показали, что сам сосуд начинает вертеться, если его подвесить на волоске или заставить плавать на воде, и что направление его вращения противоположно направлению движения вертушки. При этом скорость во всех частных случаях согласуется с вычисленной на основании закона равенства действия и противодействия. Тогда пришлось заключить, что силы, приводящие в движение вертушку, действуют между ее крылышками и стеклом сосуда, а источник этих сил искать внутри сосуда. Полная теория радиометрического эффекта была создана позднее на основе кинетической теории газов. После того, как Лебедев непосредственно измерил давление света, стало ясно, что сила этого давления значительно меньше, чем силы, дей-

ствующие на тело со стороны газа. Радиометр может вращаться и под влиянием катодных и рентгеновских лучей, но явление усложняется при этом электризацией самой вертушки.

3.6. Вязкость газов

Чтобы понять происхождение силы внутреннего трения, рассмотрим два

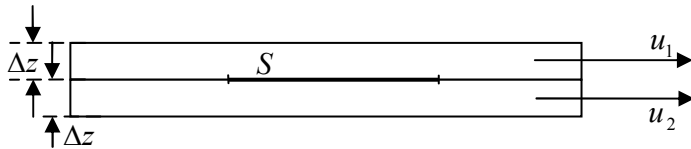


Рис. 3.9

соприкасающихся слоя газа некоторой толщины Δz . Предположим, что слои движутся с различными скоростями u_1 и u_2 (рис.

3.9). Каждая молекула газа участ-

вует в двух движениях: хаотическом тепловом, средняя скорость которого равна $\langle v \rangle$, и упорядоченном движении со скоростью u , которая много меньше чем $\langle v \rangle$.

Пусть в какой-то момент времени слои обладают импульсами K_1 и K_2 . Эти импульсы не могут оставаться неизменными, так как вследствие теплового движения происходит непрерывный переход молекул из одного слоя в другой. Согласно упрощенным представлениям количество молекул, переходящих через площадку S за секунду из одного слоя в слой, определяется выражением

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \quad (3.28)$$

(малосущественным влиянием упорядоченного движения на величину скорости молекул можно пренебречь).

Попав в другой слой, молекула претерпевает 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 (если она прилетела из слоя, движущегося с меньшей скоростью). В итоге импульс более быстро движущегося слоя убывает, а более медленно движущегося – возрастает. Таким образом, слои ведут себя так, как если бы к первому слою (скорость которого

больше) была приложена тормозящая его движение сила, а ко второму слою (скорость которого меньше) – такая же по величине ускоряющая сила.

Через площадку S , лежащую на границе раздела изображенных на рис. 3.8 слоев, переносится в единицу времени в направлении от первого слоя ко второму импульс

$$K = N(mu_1 - mu_2)$$

(m – масса молекулы). Подстановка выражения (3.28) для N дает

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m (u_1 - u_2). \quad (3.29)$$

В реальном потоке газа скорость при переходе через границу раздела двух слоев изменяется не скачком, а непрерывно по закону $u = u(z)$ (рис. 3.10). Будем считать, что каждая молекула, пролетающая через поверхность S , несет

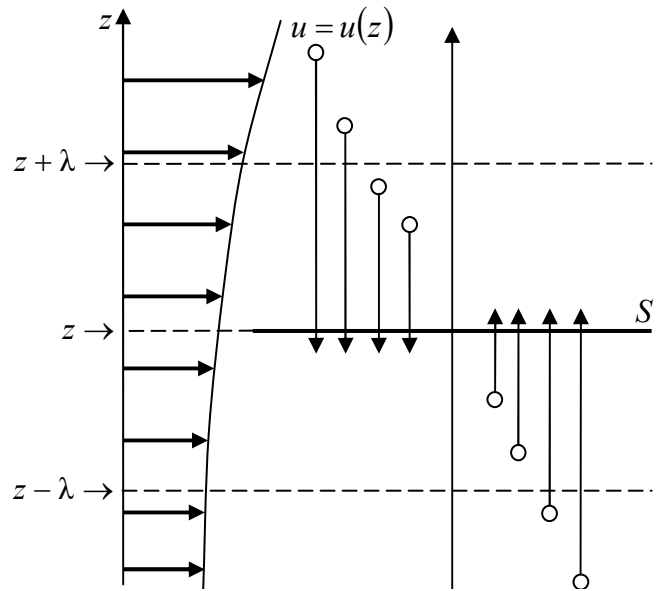


Рис. 3.10

с собой импульс mu , определяемый значением скорости u в том месте, где произошло последнее столкновение молекулы. Отдельные молекулы претерпевают последнее соударение на самых различных расстояниях от S . В среднем это соударение происходит на расстоянии, равном длине свободного пробега λ . Поэтому молекулам, летящим в направлении оси z , припишем значение скорости $u_1 = u(z - \lambda)$, а молекулам, летящим в противоположном направлении, – значение скорости $u_2 = u(z + \lambda)$. Подстановка этих значений в (3.29) дает для потока импульса в направлении оси z выражение

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m [u(z - \lambda) - u(z + \lambda)] = -\frac{1}{6} n \langle v \rangle S m \frac{du}{dz} 2\lambda$$

(ср. с (3.23)). Приняв во внимание, что произведение nm равно плотности газа ρ , можно написать

$$K = -\left(\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho\right) \frac{du}{dz} S.$$

Сравнение с формулой (3.5) дает выражение для коэффициента вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho. \quad (3.30)$$

Более строгий расчет приводит к такому же выражению, но с несколько отличным числовым коэффициентом.

Из (3.30) следует, что, подобно D и χ , коэффициент вязкости пропорционален $\langle v \rangle$ и λ . Кроме того, он пропорционален плотности газа ρ , т. е. величине, характеризующей способность газа «накапливать» импульс – при заданной скорости u импульс единицы объема газа оказывается тем бóльшим, чем больше ρ (напомним, что коэффициент теплопроводности пропорционален теплоемкости единицы объема газа).

Учтя выражения для входящих в (3.30) величин, можно написать, что

$$\eta = \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot \frac{1}{n\sigma} \cdot nm = \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}.$$

Отсюда следует, что, как и χ , 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). По мере того как перестает выполняться это условие, вязкость начинает все больше зависеть от давления, уменьшаясь с его понижением. Зависимость η от температуры такая же, как у D и χ .

3.7. Ультраразреженные газы

В случае, когда длина свободного пробега молекул превышает линейные размеры сосуда, говорят, что в сосуде достигнут вакуум. Газ в этом случае называют ультраразреженным. Хотя в буквальном смысле слова вакуум означает «пустоту», в ультраразреженном газе содержится в единице объема большое число молекул. Так, при давлении в 10^{-6} мм рт. ст. в 1 м^3 находится примерно 10^{16} молекул. Более того, в очень малых порах состояние, определяемое как вакуум, может быть достигнуто и при атмосферном давлении.

Поведение ультраразреженных газов отличается целым рядом особенностей. В условиях вакуума нельзя говорить о давлении одной части газа на другую. При обычных условиях молекулы часто сталкиваются друг с другом. Поэтому по любой поверхности, которой можно мысленно разграничить газ на две части, будет происходить обмен импульсами между молекулами, и, следова-

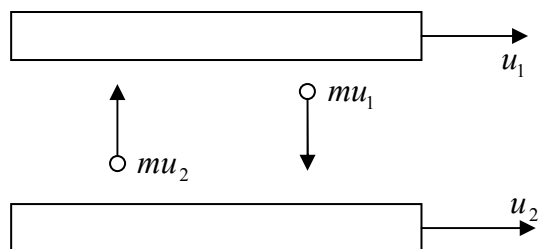


Рис. 3.11

тельно, одна часть газа будет действовать по поверхности раздела на вторую с давлением p . В вакууме молекулы обмениваются импульсами только со стенками сосуда, так что имеет смысл лишь понятие давление на

стенку. Внутреннее давление в газе также отсутствует. Однако тело, движущееся в ультраразреженном газе, будет испытывать действие силы трения, обусловленной тем, что молекулы, ударяясь об это тело, будут изменять его импульс.

Пусть в ультраразреженном газе движутся параллельно друг другу две пластинки (рис. 3.11). Скорости пластинок равны u_1 и u_2 . В простейшей модели идеальных пластинок можно считать, что взаимодействие между молекулой и пластинкой в момент удара приводит к тому, что молекула, отскочив от пластинки, имеет в дополнение к тепловой скорости составляющую, равную по величине и направлению скорости пластинки.

Об единицу поверхности верхней пластинки будет ударяться в секунду $\frac{1}{6}n\langle v \rangle$ молекул, имеющих составляющую скорости u_2 , приобретенную при предшествующем ударе о нижнюю пластинку. Каждая из этих молекул имеет составляющую импульса mu_2 . Отразившись от верхней пластинки, молекулы имеют составляющую импульса, равную mu_1 . Следовательно, удар каждой молекулы о верхнюю пластинку приводит к уменьшению ее импульса на величину $m(u_1 - u_2)$. Изменение импульса в единицу времени, отнесенное к единице поверхности пластинки, составит

$$\frac{1}{6}n\langle v \rangle m(u_1 - u_2).$$

Это изменение равно силе, действующей на единицу поверхности пластинки:

$$F = \frac{1}{6} \rho \langle v \rangle (u_1 - u_2) \quad (3.31)$$

(мы заменили nm через ρ). Такая же по величине, но противоположно направленная сила действует на единицу поверхности нижней пластинки.

Коэффициент пропорциональности между силой трения и разностью скоростей пластинок естественно назвать коэффициентом трения. Из (3.31) следует, что этот коэффициент равен $\frac{1}{6} n \langle v \rangle$, т. е. пропорционален плотности газа, а следовательно, и давлению газа на пластинку и стенки сосуда (для этого давления сохраняется выражение $p = nkT$).

Обратимся теперь к вопросу о передаче тепла газом в условиях вакуума. Рассмотрим две пластинки с температурами T_1 и T_2 , между которыми находится ультраразреженный газ (рис. 3.12). Если бы удар молекул о поверхность

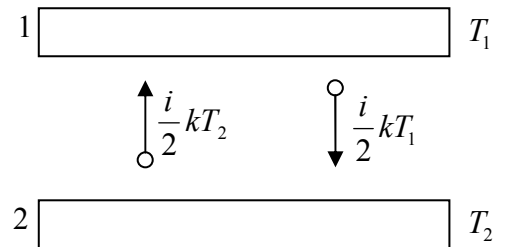


Рис. 3.12

твердого тела имел абсолютно упругий характер, молекулы отскакивали бы от пластинки с такой же по величине скоростью (а следовательно, и энергией), какую они имели перед ударом. В результате молекулы не могли бы переносить энергию от пластинки к пластинке. Однако такой вывод находится в противоречии с опытом. Следовательно, взаимодействие между стенкой и ударяющейся о нее молекулой не имеет характера упругого удара. В действительности оно осуществляется так: ударившись о стенку, молекула как бы прилипает к ней на короткое время, после чего покидает стенку в совершенно произвольном направлении со скоростью, величина которой в среднем отвечает температуре стенки.

Обратимся снова к рис. 3.10. Каждая из $\frac{1}{6} n \langle v \rangle S$ молекул, ударяющихся в секунду о верхнюю пластинку, приносит с собой энергию $\frac{i}{2} kT_2$ и уносит энергию, равную $\frac{i}{2} kT_1$. Следовательно, каждый удар молекулы о пластинку приводит к потере пластинкой энергии $\frac{i}{2} k(T_1 - T_2)$. Такое же количество энергии по-

лучает при каждом ударе вторая пластинка. Таким образом, количество энергии, переносимое молекулами в секунду от пластинки к пластинке, будет равно

$$q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) S.$$

Умножив и разделив это выражение на mN_A , получим:

$$q = \frac{1}{6} \rho \langle v \rangle c_V (T_1 - T_2) S. \quad (3.32)$$

Коэффициент теплопроводности, равный $\frac{1}{6} \rho \langle v \rangle c_V$, оказывается в ультра-разреженном газе, пропорциональны плотности газа. Следовательно, теплопередача от одной стенки к другой будет с понижением давления уменьшаться, в то время как теплопроводность газа при обычных условиях не зависит, как мы видели, от давления.

3.8. Эффузия

Рассмотрим сосуд с ультраразреженным газом, разделенный на две части

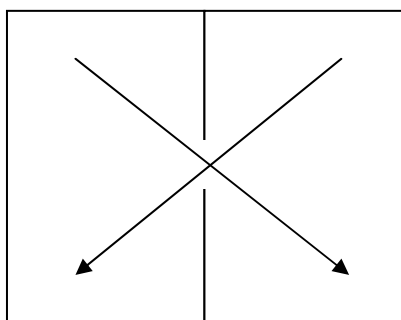


Рис. 3.13

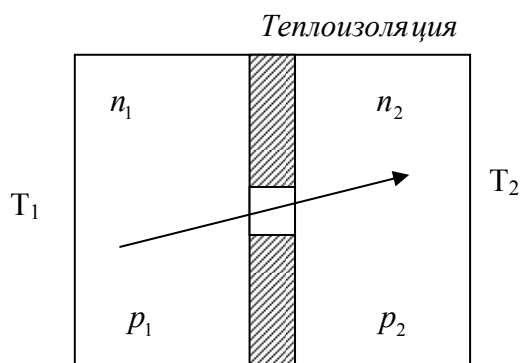


Рис. 3.14

перегородкой с отверстием (рис. 3.13). Если размеры отверстия меньше длины свободного пробега, то молекулы будут пролетать через отверстие поодиночке без столкновений друг с другом. Истечение газа через отверстие в этих условиях называется эффузией.

При эффузии наблюдается ряд своеобразных явлений, два из которых будут рассмотрены. Для упрощения рассуждений будем предполагать разрежение газа в сосуде настолько большим, что длина свободного пробега превышает линейные размеры сосуда. Тогда молекулы, пройдя через отверстие, будут двигаться по прямолинейным траекториям, пока не достигнут стенок сосуда.

Тепловая эффузия. Пусть стенки обеих частей сосуда поддерживаются при различных температурах T_1 и T_2 (рис. 3.14). Когда длина свободного пробега λ значительно меньше диаметра отверстия d ($\lambda \ll d$), условием равновесия газа, заполняющего сосуд, будет равенство давлений p_1 и p_2 . Поскольку давление равно nkT , числа молекул в единице объема, а следовательно, и плотности газа в обеих частях сосуда будут в этом случае находиться в отношении, обратном отношению температур

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.33)$$

Для ультраразреженного газа ($\lambda \gg d$) условия равновесия будут иными. Не изменяющееся со временем (стационарное) состояние установится в том случае, если число молекул, проходящих за секунду через отверстие из первой части сосуда во вторую, будет равно числу молекул, проходящих через отверстие в противоположном направлении. Так как число молекул, проходящих через отверстие, пропорционально $n\langle V \rangle$, условие равновесия имеет вид:

$$n_1 \langle V_1 \rangle = n_2 \langle V_2 \rangle.$$

Средняя скорость $\langle V \rangle$ пропорциональна \sqrt{T} . Поэтому можно написать¹, что

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (3.34)$$

Таким образом, отношение плотностей газа оказывается иным, чем при обычных условиях (см. (3.33)).

Для давлений с учетом (3.34) получим

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1 k T_1}{n_2 k T_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

В отличие от обычных условий, когда равновесие наблюдается при равенстве давлений в обеих частях сосуда, в условиях вакуума давление оказывается больше в той части сосуда, у которой температура стенок выше.

¹ В соответствии со сказанным в предыдущем параграфе мы считаем, что молекула, ударившись о стенку сосуда, отскакивает со скоростью, соответствующей температуре стенки.

Встречная изотермическая эффузия двух газов. Рассмотрим случай, когда температура перегородки всюду одинакова. Закрыв отверстие в перегородке, заполним левую и правую части сосуда разными газами с сильно отличающимися по массе молекулами. Для определенности возьмем в левой части

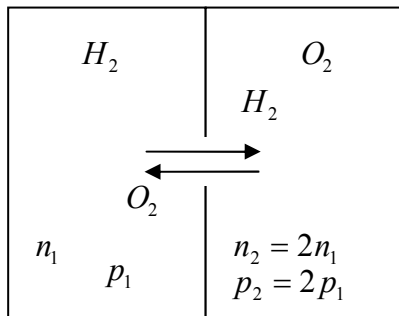


Рис. 3.15

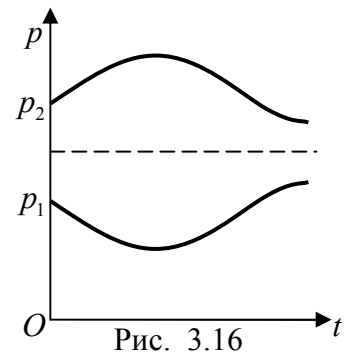


Рис. 3.16

водород ($M_r = 2$), а в правой – кислород ($M_r = 32$). Пусть давление водорода p_1 в 2 раза меньше, чем давление кислорода p_2 . Следовательно, концентрация молекул кислорода в 2 раза превышает концентрацию молекул водорода: $n_2 = 2n_1$. Сами давления таковы, что λ обоих газов больше линейных размеров сосуда.

Если открыть отверстие в перегородке, возникнут встречные эффузионные потоки кислорода и водорода через отверстие (рис. 3.15). Поток молекул водорода будет пропорционален $n_1 \langle v_1 \rangle$, поток молекул кислорода пропорционален $n_2 \langle v_2 \rangle$. Средняя скорость молекул обратно пропорциональна \sqrt{m} . Поэтому средняя скорость молекул водорода будет в 4 раза больше средней скорости молекул кислорода: $\langle v_1 \rangle = 4 \langle v_2 \rangle$. В результате получается, что хоть давление в сосуде с водородом меньше, чем в сосуде с кислородом, поток молекул водорода будет в 2 раза больше потока молекул кислорода. Вместо выравнивания давлений эффузионные потоки приведут к возрастанию различия в давлениях. Правда, со временем произойдет выравнивание концентраций водорода и кислорода в обеих частях сосуда (вначале это произойдет для более быстрых молекул, т. е. для водорода, позже закончится выравнивание молекул кислорода), и в конце концов давления выровняются. Изменение во времени давлений p_1 и p_2 в обеих частях сосуда показано на рис. 3.16.

Явление эффузии используются для разделения газовых смесей, компоненты которых отличаются лишь тем, что в состав их молекул входят разные изотопы (разновидности атомов) одних и тех же элементов¹. Вследствие тождественности химических свойств изотопов осуществить их разделение химическим способом не удастся.

Схема установки для разделения изотопов эффузионным способом дана на рис. 3.17. Установка состоит из ряда ступеней, объединенных в каскад. Газ из баллона B_T подается насосом H_1 на вход первой ступени. Примерно половина газа проходит через перегородку с мелкими порами ($\lambda >$ размеров пор) и подается тем насосом H_2 на вход следующей ступени. Газ, не прошедший через перегородку, возвращается насосом H_3 в баллон B_T .

Поскольку молекулы с меньшей массой обладают большей средней скоростью теплового движения, поток, прошедший через перегородку, будет несколько обогащен легкими молекулами по сравнению с первоначальным потоком. Поток же, проходящий через насос H_3 , будет несколько обогащен тяжелыми молекулами.

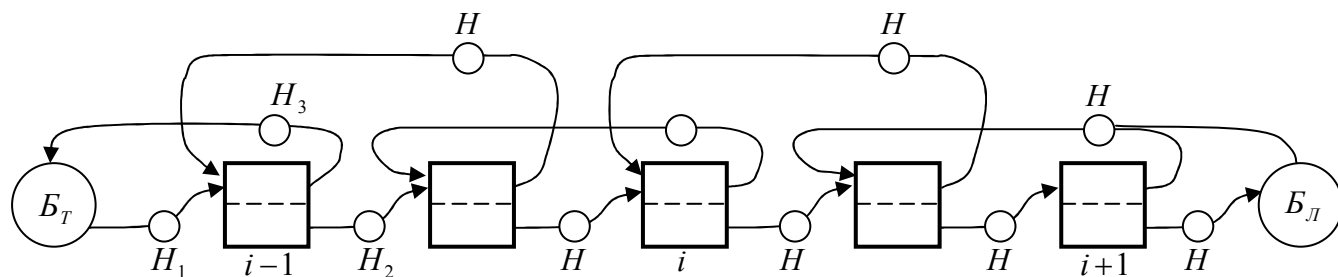


Рис. 3.17

В последующих ступенях каскада процесс разделения поступающего в ступень газового потока на дополнительно обогащенную легкими молекулами и дополнительно обогащенную тяжелыми молекулами части повторяются. Из i -й ступени поток, обогащенный легким компонентом, поступает на вход $(i+1)$ -й ступени, а поток, обогащенный тяжелой компонентой, возвращается на вход $(i-1)$ -й ступени.

По истечении некоторого времени вдоль каскада устанавливается равновесное распределение концентрации молекул легкого компонента. Это распре-

¹ Исторически за этим методом укоренилось не вполне точное название: диффузионный метод разделения изотопов.

деление характеризуется тем, что концентрация легкой компоненты в потоке, возвращаемом в i -ю ступень из $(i+1)$ -й ступени, совпадает с концентрацией легкой компоненты в потоке, поступающем в i -ю ступень из $(i-1)$ -й ступени.

Газ в баллоне $B_{\text{Л}}$ оказывается n -кратно (n – число ступеней) обогащенным легким компонентом, а газ в баллоне $B_{\text{Т}}$ – n -кратно обогащенным тяжелым компонентом. Степень обогащения определяется отношением масс молекул обеих компонент с числом ступеней каскада.

С помощью каскада, состоящего из 48 ступеней, Г. Герцу удалось практически полностью разделить изотопы неона (^{20}Ne и ^{22}Ne). Современные эффузионные установки для разделения изотопов урана состоят из нескольких тысяч ступеней.

3.9. Уравнение теплопроводности

В этом параграфе будут рассмотрены элементы *математической теории теплопроводности*. Основы этой теории были заложены французским математиком Фурье (1768-1830) в первой четверти XIX века. Естественно, что Фурье исходил из представлений теории теплорода, которой тогда пытались объяснить все тепловые явления. Эти представления неверны. Но если объем системы или давление поддерживаются постоянными, то явления протекают так, как если бы теплота была каким-то веществом, которое может только перемещаться в пространстве, но не может создаваться или уничтожаться. Если постоянен объем системы, то количество теплоты следует отождествить с внутренней энергией, а если постоянно давление, то — с энтальпией системы. В обоих случаях математические основы теории теплопроводности Фурье остаются верными, хотя их физическое обоснование не имеет ничего общего с представлениями, из которых исходил сам Фурье.

В дальнейшем предполагается, что передача теплоты осуществляется исключительно путем теплообмена. Предполагается, что конвекции нет. В твердых телах это осуществляется само собой. В жидкостях же и газах надо позаботиться, чтобы конвекция была устранена, например, нагревать эти тела сверху. Точно так же предполагается, что потерями теплоты на лучеиспускание можно

пренебречь. Кроме того, будем предполагать, что объем системы остается постоянным, так что никаких перемещений вещества в процессе передачи теплоты не возникает. Ограничимся, наконец, рассмотрением только одномерных задач, когда температура тела, помимо времени, зависит только от одной пространственной координаты.

В математической теории теплопроводности распространение теплоты рассматривается подобно течению жидкости. *Плотностью потока теплоты называется вектор j , совпадающий по направлению с направлением распространения теплоты и численно равный количеству теплоты, проходящему в одну секунду через площадку в один квадратный сантиметр, перпендикулярную к направлению потока теплоты.* Найдем дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет вектор j в одномерных задачах.

Пусть имеется неограниченная среда, в которой возникает поток теплоты в направлении, параллельном оси X . В одномерном общем случае свойства среды и величины, характеризующие тепловой поток, могут меняться в том же направлении. Кроме того, они могут меняться

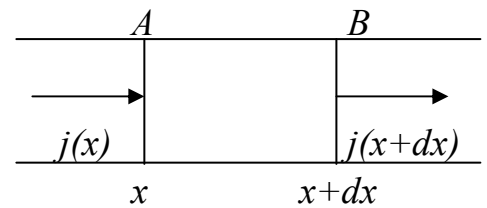


Рис. 3.18

во времени. Поэтому плотность потока теплоты j следует рассматривать как функцию координаты x и времени $t : j = (x, t)$. Выделим мысленно в среде бесконечно длинную призму или цилиндр с образующими, параллельными оси X , и рассмотрим бесконечно малый участок такого цилиндра AB длиной dx (рис. 3.18). Пусть S — площадь поперечного сечения цилиндра. Количество теплоты, поступающее в цилиндр AB за время dt через основание A с координатой x , равно $j(x)Sdt$. Количество теплоты, уходящее за то же время через основание B , будет $j(x+dx)Sdt$. Так как через боковую поверхность цилиндра теплота не поступает, то полное количество теплоты, поступающее за время dt через рассматриваемый участок цилиндра, равно

$$[j(x) - j(x+dx)]Sdt = -(\partial j / \partial x)Sdxdt.$$

Но эту теплоту можно представить в виде $dM \cdot c_v dT$, где $dM = \rho S dx$ - масса цилиндра AB , c_v — удельная теплоемкость, dT — повышение температуры. Приравняв оба выражения и производя сокращение, получим

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x}. \quad (3.35)$$

Теперь надо установить связь между плотностью потока теплоты и температурой среды T . Опыт показывает, что поток теплоты имеет место только тогда, когда температура среды меняется от точки к точке. Теплота течет всегда в направлении от высшей температуры к низшей. Простейшим является случай бесконечной однородной пластинки толщиной l . Если на одной плоской границе пластинки поддерживается температура T_1 , а на другой - температура T_2 , причем $T_1 > T_2$, то опыт показывает, что *поток теплоты пропорционален разности температур $T_1 - T_2$ и обратно пропорционален толщине пластинки l* . Математически это можно представить в виде

$$j = \kappa \frac{T_1 - T_2}{l}, \quad (3.36)$$

где κ — положительная постоянная, зависящая только от материала пластинки и его физического состояния. Эта постоянная называется теплопроводностью материала пластинки. Термин «теплопроводность» употребляется в двух смыслах: 1) как *явление передачи теплоты*, 2) как *коэффициент для количественного описания этого явления*. Из контекста будет ясно, в каком смысле употребляется этот термин. Аналогичное замечание по терминологии относится и к другим понятиям, как-то: *температуропроводность, диффузия, термодиффузия, вязкость, поверхностное натяжение* и пр. Впрочем, перед некоторыми аналогичными понятиями слово «коэффициент» необходимо сохранить. Примером может служить *коэффициент концентрации диффузии*.

Допустим, что пластинка бесконечно тонкая. Если ось X направлена в сторону понижения температуры, то $l = dx$, $T_1 = T(x)$, $T_2 = T(x+dx)$,

$$\frac{T_2 - T_1}{l} = \frac{T(x + dx) - T(x)}{dx} = \frac{\partial T}{\partial x},$$

и формула (3.35) переходит в

$$j = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (3.37)$$

Выражение (3.37) остается верным и в том случае, когда ось X направлена в сторону повышения температуры, так как в этом случае $l = -dx$, $T_1 = T(x + dx)$, $T_2 = T(x)$. Оно также справедливо и в общем случае неоднородной среды с совершенно произвольным распределением температуры, и притом не только слоистой среды, но и такой, свойства и температура которой являются функциями всех трех пространственных координат x , y , z . Достаточно в рассматриваемой точке пространства направить ось X в сторону максимального понижения или повышения температуры и рассмотреть бесконечно тонкий слой, перпендикулярный к этому направлению. Такой слой может считаться однородным, и к нему применима формула (8.3). Теплопроводность κ будет функцией всех трех пространственных координат x , y , z . В нашей одномерной задаче она будет зависеть только от одной пространственной координаты x : $\kappa = \kappa(x)$.

Если выражение (3.37) подставить в формулу (3.35), то получится

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (3.38)$$

Это уравнение называется *уравнением теплопроводности*. В частном случае, когда среда однородна и теплопроводность κ не зависит от температуры, уравнение принимает вид:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (3.39)$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (3.40)$$

где введено обозначение

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho c_v}. \quad (3.41)$$

Постоянная χ называется *температуропроводностью среды*.

В среде могут оказаться *источники теплоты*. Например, теплота может выделяться в результате прохождения электрического тока или радиоактивного распада. Такие источники мы не принимали во внимание. Чтобы их учесть, введем величину q , равную количеству теплоты, выделяемому источниками в единице объема среды в одну секунду. Тогда вместо уравнения (3.35) следует писать

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q . \quad (3.42)$$

В соответствии с этим изменятся и остальные уравнения.

В общем случае, когда свойства и температура среды зависят от всех трех пространственных координат x , y , z , уравнение теплопроводности, выражающее баланс теплоты в теле, имеет вид:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) + q . \quad (3.43)$$

Однако решения такого уравнения аналитически можно получить только в простейших случаях. Наиболее важными являются случаи, когда среда и распределение температуры в ней обладают *сферической* или *цилиндрической симметрией*. Поэтому мы не будем использовать уравнение (8.9) в общем виде, а ограничимся случаями сферической и цилиндрической симметрии. В этих случаях вместо прямоугольной системы координат более удобными являются *сферическая и цилиндрическая координатные системы*.

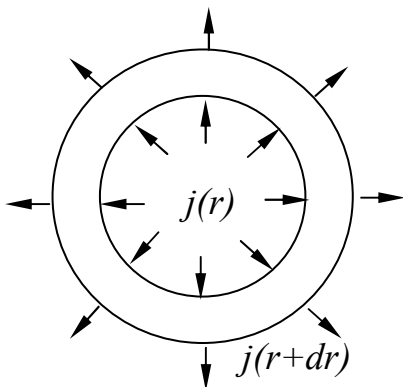


Рис. 3.19

Рассмотрим сначала случай сферической симметрии. Вектор плотности потока теплоты j направлен вдоль радиуса, причем j , помимо времени зависит только от r . Опишем вокруг центра симметрии две концентрические сферы с радиусами r и $r + dr$ (рис. 3.19). Количество теплоты, поступающее за время dt в пространство между этими сферами через первую из них, равно $j(r) \cdot 4\pi r^2 dt$. Количество теплоты,

вытекающее за то же время через вторую сферу, будет $j(r + dr) \cdot 4\pi(r + dr)^2 dt$. Эти два количества удобно писать в виде $4\pi(jr^2)_r dt$ и $4\pi(jr^2)_{r+dr} dt$, чтобы подчеркнуть, что речь идет об одной и той же функции jr^2 , но при разных значениях аргумента: r и $r + dr$. Разность между ними

$$4\pi \left[(jr^2)_r - (jr^2)_{r+dr} \right] dt = -4\pi \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j) dr dt$$

даёт количество теплоты, втекающее за время dt в рассматриваемый сферический слой из окружающего пространства. При наличии источников сюда надо добавить количество теплоты $4\pi q r^2 dr dt$, поставляемое источниками в сферическом слое. Но изменение количества теплоты в слое можно представить в виде $\rho \cdot 4\pi r^2 dr \cdot c_v dT$. Поэтому уравнение баланса теплоты будет

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j) + q \quad (3.44)$$

Вместо соотношения (3.37) следует писать $j = -\kappa \partial T / \partial r$, так что

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q \quad (3.45)$$

3.10. Уравнение баланса числа частиц

Рассмотрим самодиффузию, поток которой даётся уравнением $I_1 = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}$.

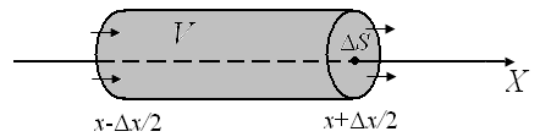


Рис. 3.20

Выделим объём V в виде цилиндра, площадь основания которого ΔS (рис. 3.20), а

высота, направленная вдоль оси X , равна Δx . По определению потока, изменение числа частиц в объёме цилиндра в течение промежутка времени Δt равно

$$\Delta N_1 = [I_{n1}(x + \Delta x / 2) - I_{n1}(x - \Delta x / 2)] \Delta S \Delta t \quad (3.46)$$

Разлагая I_{n1} в ряд Тейлора и ограничиваясь членом, линейным по Δx , получаем

$$I_{n1} \left(x \pm \frac{\Delta x}{2} \right) = I_{n1}(x) \pm \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial I_{n1}(x)}{\partial x}, \quad (3.47)$$

следовательно, выражение (3.46) принимает вид:

$$\Delta N_1 = -\frac{\partial I_{n_1}}{\partial x} \Delta x \Delta S \Delta t. \quad (3.48)$$

Тогда

$$\lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta N_1}{\Delta V \Delta t} = \frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right), \quad (3.49)$$

где $\Delta V = \Delta S \Delta x$ – рассматриваемый объём. Поскольку D не зависит от координат, то вместо (3.49) можно написать

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}. \quad (3.50)$$

Это уравнение самодиффузии, зависящее от времени. Если направление диффузии не совпадает с осью X , а имеет произвольное направление, то ΔN_1 в формуле (3.46) представляется в виде суммы вкладов по каждой из осей координат и вместо уравнения (3.50) получаем

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 n_1. \quad (3.51)$$

где ∇^2 - оператор Лапласа, обозначаемый так же буквой $\Delta = \nabla^2$.

3.11. Уравнение баланса импульса. Конвекция Рэля Бенара

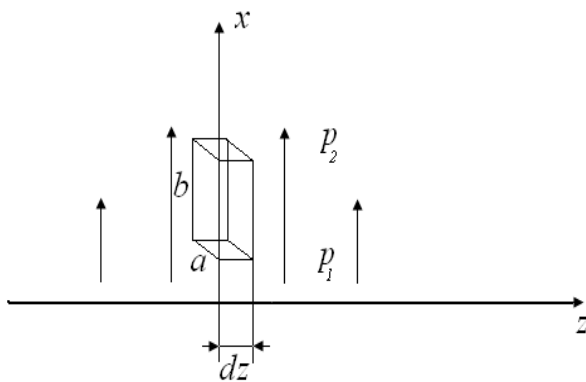


Рис. 3.21

Пусть в жидкости или газе есть течение вдоль оси X (рис. 3.21) и $U_x(z)$ - скорость этого течения. Выделим объём внутри течения с бесконечно малой стороной – dz . Рассмотрим второй закон Ньютона применительно к этому объёму:

$$m \frac{dU_x(z)}{dt} = F_{\Sigma x}, \quad (3.52)$$

где $m = \rho V = \rho a b d z$.

Тогда

$$\rho a b d z \frac{dU_x(z)}{dt} = J_p(z) - J_p(z+dz) + p_1 a d z - p_2 a d z,$$

где p_1 и p_2 – давления на нижние и верхние основания.

$$p_2 = p_1 + \frac{dp}{dx} b. \quad (3.53)$$

Подставим (3.53) в (3.52):

$$\rho ab dz \frac{dU_x(z)}{dt} = -dJ_p - \frac{\partial p}{\partial x} ab dz. \quad (3.54)$$

В свою очередь $J_p = -\eta \frac{dU_x}{dz} ab$, а дифференциал $dJ_p = \frac{dJ}{dz} dz$. Подста-

вим это выражение в формулу (3.54):

$$\rho ab dz \frac{\partial U_x(z)}{\partial t} = \eta ab dz \frac{\partial^2 U_x}{\partial z^2} - \frac{\partial p}{\partial x} ab dz,$$

или

$$\rho \frac{\partial U_x(z)}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 U_x}{\partial z^2} - \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (3.55)$$

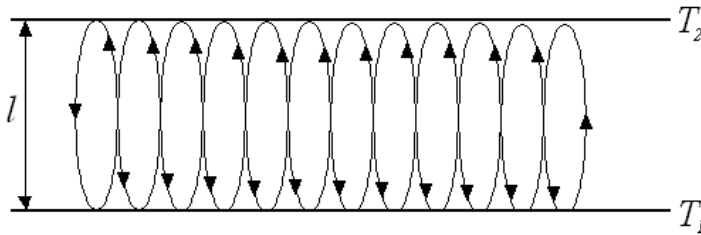


Рис. 3.22

Уравнение (3.55) и есть уравнение баланса импульса для случая плоского течения (уравнение Навье-Стокса).

Рассмотрим теперь слой жидкости или газа, который

находится в поле силы тяжести и имеет разность температур (см. рис. 3.22). Будем увеличивать разность температур и наблюдать за жидкостью (газом). Сначала ничего не будет происходить, но при некоторой критической разности температур произойдёт нарушение механического равновесия жидкости (газа). Происходит это из-за того, что при нагревании жидкость (газ) расширяется, а значит, плотность жидкости (газа) уменьшается – из-за разности плотностей верхняя часть стремится вниз, а нижняя (из-за силы Архимеда) вверх. При этом жидкость расслаивается на струи, и, если смотреть сверху, можно наблюдать шестигранные (или квадратные) ячейки (ячейки Бенара). Появление ячеек можно определить с помощью безразмерных чисел (чисел Рэлея):

$$Ra = \frac{gl^3\beta\Delta T}{\nu a},$$

где l – характерный размер системы, β – температурный коэффициент объёмного расширения, a – температуропроводность среды, ν – коэффициент кинематической вязкости ($\nu = \frac{\eta}{\rho}$). При $Ra = \pi^4$ (критическое значение) возникают ячейки Бенара.

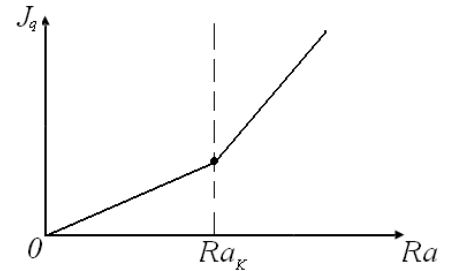


Рис. 3.23

Итак, суть явления заключается в переносе тепла за счёт переноса массы. Так, на рис. 3.23 тепло начинает интенсивнее переноситься после прохождения числом Рэлея своего критического значения.

3.12. Броуновское движение. Уравнение Ланжевена

В основе этого явления лежит воздействие на систему случайной силы. Частный случай такого движения был описан Г. Броуном в 1827 г. Однако характер этого движения был понят только в XX веке.

Рассмотрим движение крупных частиц в термически однородной среде типа газа или жидкости. Термин «крупные частицы» в данном случае означает, что частицы макроскопически наблюдаемы, т.е. размер их порядка $R \sim 10^{-4}$ см (для зеленого света $\lambda \sim 0.5 \times 10^{-4}$ см). Этот размер и с молекулярной точки зрения является большим.

Например, для воздуха при нормальных условиях среднее расстояние между молекулами $\sim 0.5 \times 10^{-7}$ см, для жидкости – на порядок меньше.

Будем считать, что известны форма, размер, масса и т.д. броуновской частицы (БЧ), а также все свойства среды.

Рассмотрим облака БЧ, полагаем, что они не взаимодействуют друг с другом. Поэтому мы вправе рассматривать какую-либо одну БЧ.

Такая крупная частица взаимодействует сразу с большим числом частиц среды и под действием общей равнодействующей совершает два типа случайных блужданий (рис.3.24):

а) флуктуации общей величины приводят к трансляционному броуновскому движению,

б) флуктуации момента равнодействующей силы – к вращательному броуновскому движению.

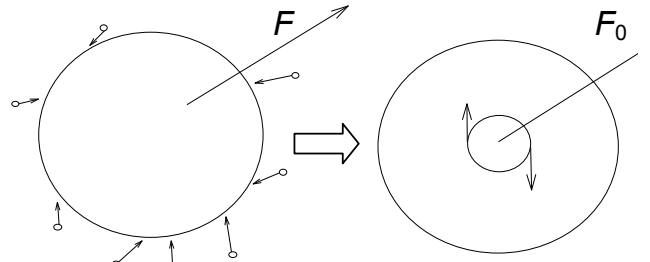


Рис. 3.24

Математически эти процессы во многом эквивалентны, а значит, ограничимся первым типом.

Рассмотрим пространственно однородную систему (потенциал внешней силы $U(\vec{r}) = 0$) и в ней – одну БЧ. Т.к. направления x, y, z эквивалентны, исследуем одномерное броуновское движение вдоль оси x .

Выделим из силы F , действующей на БЧ, ту ее часть, которая существовала бы и в отсутствие флуктуаций. Эта регулярная часть силы F представляет собой не что иное, как силу вязкого трения (которая нам известна).

Например, для сферических частиц радиуса R согласно формуле Стокса:

$$\vec{F} = -\gamma\vec{v} = -\Gamma\vec{p}; \quad \gamma = 6\pi R\eta; \quad \Gamma = \gamma/m,$$

η - коэффициент вязкости; v, p – скорость и импульс.

Тогда точное уравнение движения БЧ можно записать в виде:

$$\dot{p} + \Gamma p = \Phi(t)$$

– уравнение Ланжевена (1908 г.),

$\Phi(t) = F - \vec{F}$ – случайная часть силы, действующей на БЧ. В среднем она равна нулю:

$$\langle \Phi(t) \rangle = 0.$$

Проанализируем временные интервалы взаимодействия БЧ с окружением:

- время соударения частицы с частицей среды $\tau \sim 10^{-12}$ с (для $R \sim 10^{-4}$ см);
- время между отдельными взаимодействиями $\tau' \sim 10^{-16} \div 10^{-17}$ с;
- время исчезновения информации (релаксации) о начальном состоянии $\tau_M \sim \Gamma^{-1} \sim 10^{-10}$ с.

При сравнении величин этих интервалов обращают на себя внимание ха-

рактёрные соотношения:

$$\tau' \ll \tau \text{ и } \tau \ll \Gamma^{-1}.$$

3.13. Уравнение Фоккера-Планка

Теперь рассмотрим трехмерную систему БЧ и будем описывать эволюцию БЧ (или идеального газа БЧ) с помощью функций распределения f в самой грубой временной шкале $t \gg \Gamma^{-1}$.

Распределение по импульсам БЧ в этой шкале является в любой момент времени максвелловским. Поэтому нас будет интересовать только функция распределения по координатам $f(\vec{r}, t)$, такая, что $f(\vec{r}, t)d\vec{r} = dP$ – вероятность обнаружить частицу в объеме $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$, причем

$$\int_{(V)} f(\vec{r}, t)d\vec{r} = 1.$$

Т.к. частицы стабильны (нет их источников), то функция $f(\vec{r}, t)$ должна удовлетворять уравнению непрерывности

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(f\vec{v}) = 0.$$

Введя грубую шкалу времени (включая $dt \gg \Gamma^{-1}$), $t \gg \Gamma^{-1}$, мы фактически лишим себя возможности использовать микроскопические соображения для превращения этого соотношения в уравнение для одной функции $f(\vec{r}, t)$.

Оставаясь в рамках полуфеноменологического рассмотрения, представим плотность потока $f\vec{v}$ как бы складывающуюся из двух частей

$$\vec{v} = \vec{u}_0 + \vec{u}_{\text{случ}}.$$

Первая из них \vec{u}_0 обусловлена внешними силами, действующими на БЧ, вторая $\vec{u}_{\text{случ}}$ – случайными «флуктуирующими» воздействиями на нее со стороны частиц среды.

Для регулярной части используем представления гидродинамики (малые скорости, сферические частицы)

$$F_{\text{внеш.}} = \gamma u_0, \quad \gamma = 6\pi R\eta,$$

Поэтому упорядоченный поток частиц можно записать в виде

$$f\vec{u}_0 = -\frac{1}{\gamma} f\vec{\nabla} U,$$

где U – потенциал внешнего силового поля.

Случайное же блуждание с макроскопической точки зрения имеет характер диффузионного процесса, поэтому диффузионный поток частиц можно записать (случай малых градиентов)

$$f\vec{u}_{\text{случ}} = -D\vec{\nabla} f,$$

где величина D по физическому смыслу является коэффициентом диффузии БЧ данного размера, массы в среде с данной T , η и т.д.

D можно определить экспериментально, но это сложно сделать во всех случаях жизни. В связи с этим рассмотрим предел $t \rightarrow \infty$, когда система достигнет своего состояния ТД равновесия (нет потоков, все характеристики постоянны). Поэтому помимо df/dt имеем три уравнения для компонент потоков

$$f\vec{v} = -\left(\frac{1}{\gamma} f\vec{\nabla} U + D\vec{\nabla} f\right) = 0,$$

которые можно записать в виде

$$\frac{\partial \ln f}{\partial r^\alpha} = \frac{\partial}{\partial r^\alpha} \left(-\frac{U}{Df} \right), \alpha = x, y, z.$$

Решение этого уравнения

$$f(\vec{r}) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{d\gamma}\right)$$

мы могли бы предсказать заранее, т.к. идеальный газ БЧ в поле $U(\vec{r})$ характеризуется в равновесном случае больцмановским распределением

$$f(\vec{r}) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{\Theta}\right), \quad (\Theta = k_B T).$$

Сопоставляя эти выражения, мы получаем, что коэффициент диффузии D просто связан с T , η и R БЧ

$$D = \frac{\Theta}{\gamma}.$$

Подставляя это выражение в уравнение непрерывности, получим уравнение для $f(\vec{r}, t)$

$$\frac{df}{dt} - \frac{1}{\gamma} \vec{\nabla} (f \vec{\nabla} U) - \frac{\Theta}{\gamma} \Delta f = 0. \quad (3.56)$$

Это и есть уравнение Фоккера-Планка (1914-1917). Дополненное условием нормировки, начальным (НУ) и граничными (ГУ) условиями, оно полностью определяет решение для искомой функции $f(\vec{r}, t)$. Это решение определяет эволюцию системы на времени $t \gg \Gamma^{-1}$, которая имеет релаксационный характер (к распределению Больцмана) с некоторым временем релаксации $\tau_{\text{полн}}$, зависящим уже не только от индивидуальных свойств среды и БЧ, но и от начального распределения, формы и размеров сосуда и т.д.

Рассмотрим случай отсутствия внешнего поля $U = 0$ и бесконечной одномерной системы с условием отсутствия потоков на бесконечности и НУ, соответствующими нахождению БЧ в точке $x = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\Theta}{\gamma} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}; f(x, 0) = \delta(x); \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) dx &= 1; f|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Решение уравнения (3.57), удовлетворяющее начальным и граничным условиям, выглядит следующим образом:

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{\Theta}{\gamma} t}} e^{-\frac{x^2}{4 \frac{\Theta}{\gamma} t}}.$$

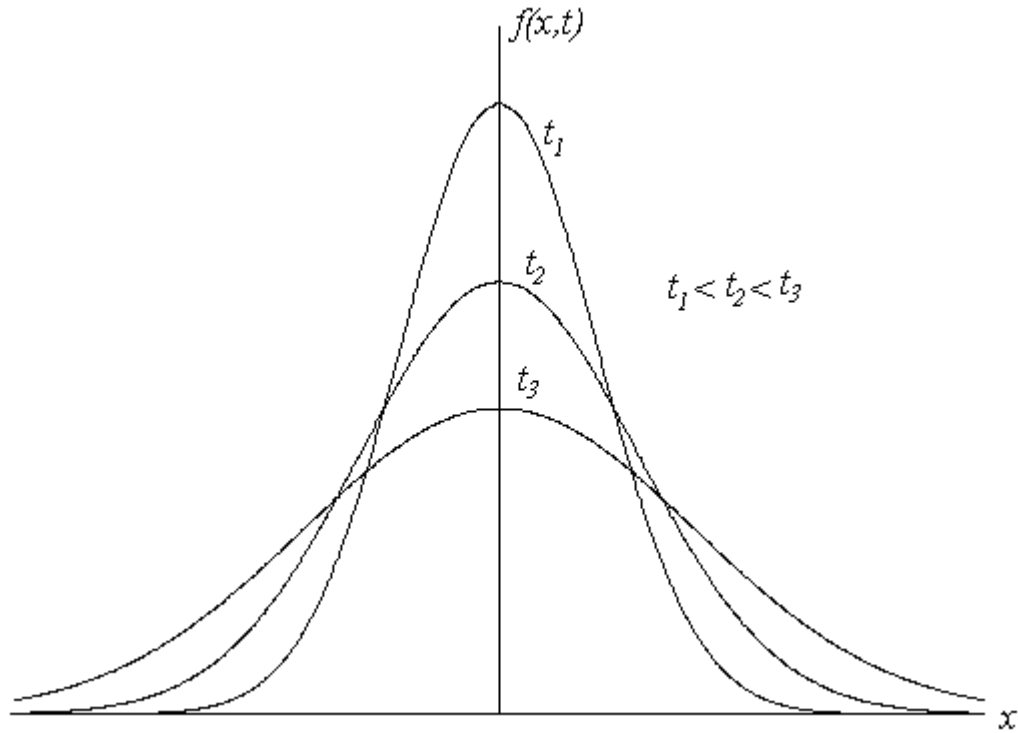


Рис. 3.25

Очевидно, что $\langle x^{2n+1} \rangle = 0$ - ввиду симметрии функции $f(x,t)$:

$$\langle x^{2n+1} \rangle = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial \alpha^n} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial \alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

В частности, средний квадрат смещения БЧ определяется формулой Эйнштейна

$$\langle x^2 \rangle = 2 \frac{\Theta}{\gamma} t.$$

Значение полученного решения для $f(x,t)$ не ограничивается только рамками рассмотренного примера. Эта функция может служить основой для получения ряда распределений по другим характеристикам свободного броуновского движения и для проведения оценок.

Оценим время заполнения БЧ сосуда конечных размеров. С математической точки зрения время такой релаксации равно ∞ . Речь идет о физической оценке эффективного времени релаксации.

Рассмотрим сначала одномерную систему, в которой движение БЧ ограничено стенками, так что $-L < x < L$. Если бы $L \rightarrow \infty$, то эффективный

размер облака БЧ определялся бы формулой Эйнштейна

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt .$$

Если бы на расстоянии $L = \sqrt{2Dt}$ от точки $x = 0$ по обе стороны стояли стенки, то внутри системы за это время t мы получили бы достаточно равномерное распределение БЧ. Поэтому и полагают, что время полной релаксации в слое $-L < x < L$ имеет величину $\tau_{полн} \sim \frac{L^2}{2D}$.

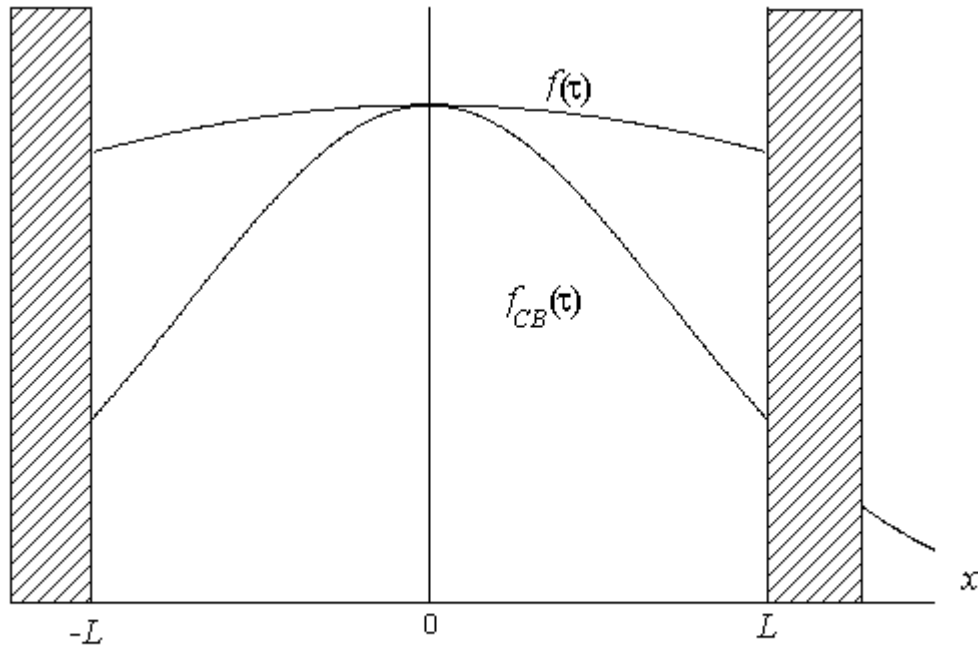


Рис. 3.26

В двумерном случае (БЧ в плоской кювете радиусом R) формула Эйнштейна имеет вид:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 4Dt \rightarrow$$

$$\tau_{полн} \sim \frac{R^2}{4D} .$$

Аналогично в трехмерном случае:

$$\tau_{полн} \sim \frac{R^2}{6D} ,$$

$$D = \frac{\Theta}{\gamma} = \frac{\Theta}{6\pi a \eta} .$$

Полученная оценка груба, но универсальна, т.к. не зависит от формы сосуда.

Таким образом, эволюцию БЧ можно представить как последовательность характерных ее этапов:

1) $0 < t < \tau$ – механическая шкала времени, τ – время корреляции случайного взаимодействия $F(\tau)$. Описание эволюции системы – задача теоретической механики о столкновении многих частиц. Движение полностью детерминировано.

2) $t \gg \tau$ – первая грубая шкала времени, детали воздействия среды на частицу смазаны. В качестве динамических ее параметров выступают усредненные по $\Delta t \gg \tau$ величины.

3) При $t \gg \Gamma^{-1}$ устанавливается максвелловское распределение по импульсам, и $\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{2\Theta}{\gamma} t$. ГУ несущественны.

$t \gg \Gamma^{-1}$ – вторая грубая шкала времени. Случайные блуждания БЧ приобретают характер диффузионного процесса. Частица в этом случае не имеет памяти (в механическом смысле) о своей скорости (распределение – максвелловское).

Такие процессы называются марковскими (будущее системы определяется только настоящим и не зависит от ее предыстории). Эволюция системы определяется уравнением Фоккера-Планка. ГУ и НУ существенны.