

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1. Явления переноса в газах
2. Число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул в газах
3. Диффузия газов
4. Внутреннее трение. Вязкость газов
5. Теплопроводность газов
6. Коэффициенты переноса и их зависимость от давления
7. Понятие о вакууме

1. Явления переноса в газах

Молекулы в газе движутся со скоростью звука, с такой же скоростью движется пуля. Однако, находясь в противоположном конце комнаты, запах разлитой пахучей жидкости мы почувствуем через сравнительно большой промежуток времени. Это происходит потому, что молекулы движутся хаотически, сталкиваются друг с другом, траектория движения у них ломанная.

Распространение молекул примеси в газе от источника называется диффузией.

В состоянии равновесия температура T и концентрация n во всех точках системы одинакова. При отклонении плотности от равновесного значения в некоторой части системы возникает движение компонент вещества в направлениях, приводящих к выравниванию концентрации по всему объему системы.

Связанный с этим движением перенос вещества обусловлен **диффузией**.

Диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации

$$J \sim \frac{dn}{dx}$$

Если какое либо тело движется в газе, то оно сталкивается с молекулами газа и сообщает им **импульс**. С другой стороны, тело тоже будет испытывать соударения со стороны молекул, и получать собственный импульс, но направленный в противоположную сторону. Газ ускоряется, тело тормозится, то есть, **на тело действуют силы трения**. Такая же сила трения будет действовать и между двумя соседними слоями газа, движущимися с разными скоростями.

Это явление носит название **внутреннее трение или вязкость** газа.

Сила трения пропорциональна градиенту скорости:

$$F_{\text{тр}} \sim \frac{dv}{dx}$$

Если в соседних слоях газа создана и поддерживается разность температур, то между ними будет происходить обмен тепла. Благодаря хаотическому движению, молекулы в соседних слоях будут перемешиваться и, их средние энергии будут выравниваться. Происходит **перенос энергии от более нагретых слоев к более холодным.**

Перенос энергии от более нагретых слоев к более холодным называется теплопроводностью.

Поток тепла пропорционален градиенту температуры:

$$Q \sim \frac{dT}{dx}$$

В состоянии равновесия в среде, содержащей заряженные частицы, потенциал электрического поля в каждой точке соответствует минимуму энергии системы. При наложении внешнего электрического поля возникает неравновесное движение электрических зарядов в таком направлении, чтобы минимизировать энергию системы в новых условиях.

Связанный с этим движением перенос электрического заряда называется **электропроводностью**, а само направленное движение зарядов – **электрическим током**.

В процессе **диффузии**, при **тепло** и **электропроводности** происходит **перенос** **вещества**, а при внутреннем трении – **перенос** **энергии**.

В основе этих явлений лежит один и тот же механизм – **хаотическое движение молекул**. Общность механизма, обуславливающего все эти явления переноса, приводит к тому, что их закономерности должны быть похожи друг на друга.

2. Число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул в газах

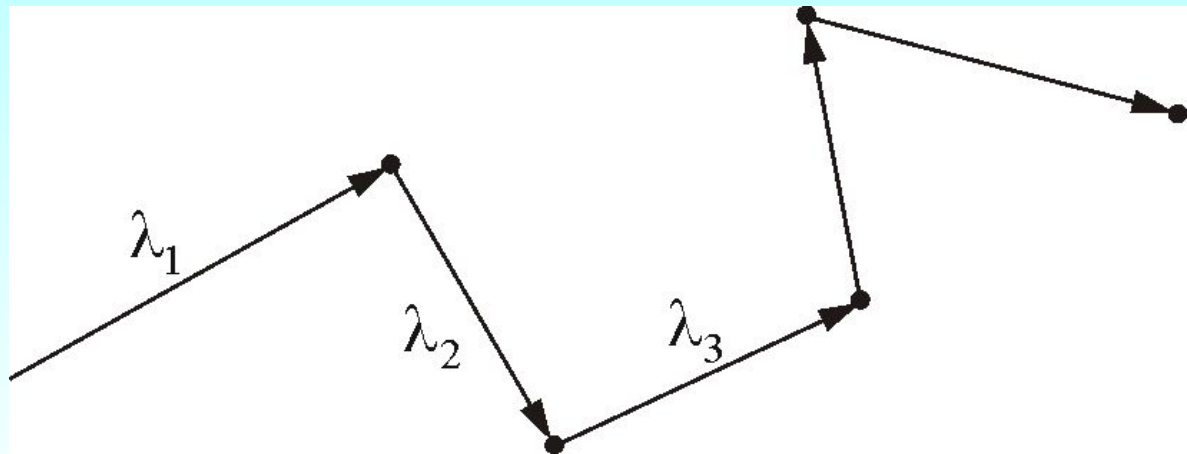
Обозначим λ_i – длина свободного пробега молекулы.

Медленность явлений переноса, например диффузии ароматических веществ – «распространение запаха», – при относительно высокой скорости теплового движения молекул ($\cong 10^2 - 10^3$ м/с) объясняется столкновениями молекул.

Расстояние, проходимое молекулой в среднем без столкновений, называется *средней длиной свободного пробега*:

$$\langle \lambda \rangle = v_{\text{ср}} \tau,$$

$v_{\text{ср}}$ – средняя скорость теплового движения,
– среднее время между двумя столкновениями.

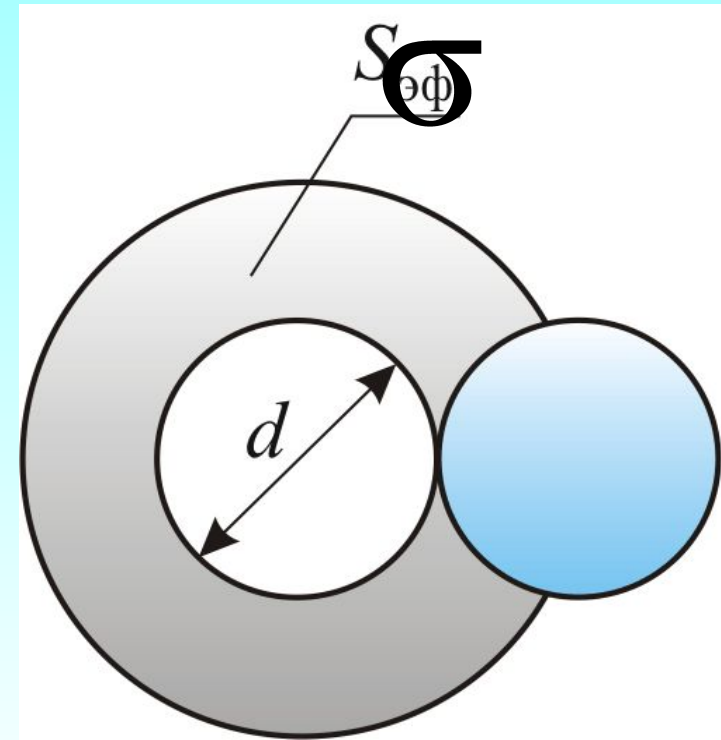


Модель идеального газа – твёрдые шарики одного диаметра, взаимодействующие между собой только при столкновении.

Обозначим σ – **эффективное сечение** молекулы – **полное поперечное сечение рассеяния**, характеризующее столкновение между двумя молекулами.

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

– площадь в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы



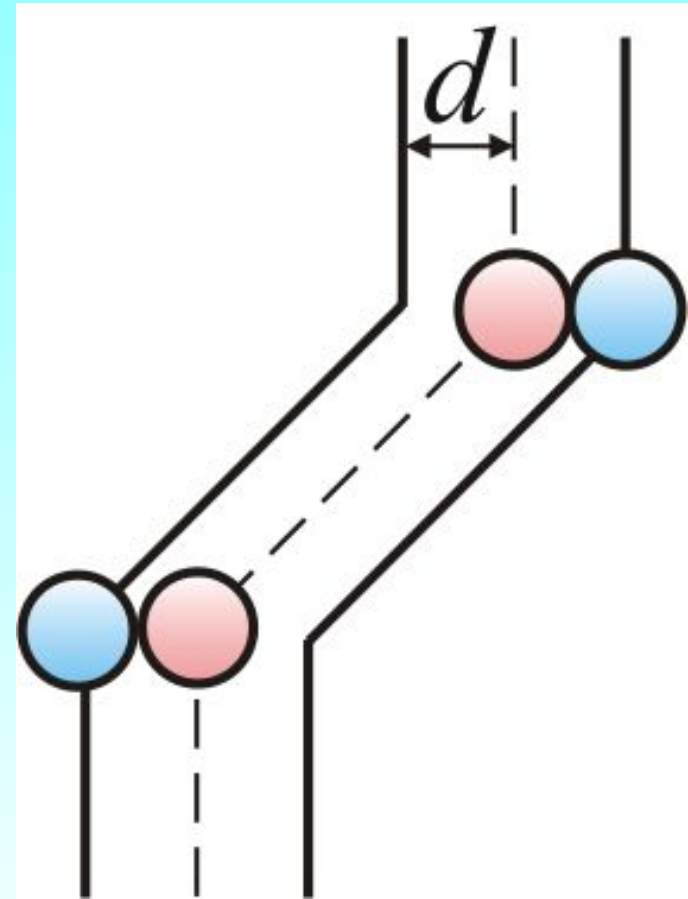
За одну секунду молекула проходит путь, равный средней арифметической скорости $\langle v \rangle$

За ту же секунду молекула претерпевает N столкновений.

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

Подсчитаем число столкновений N .

Предположим, что все молекулы застыли, кроме одной. Её траектория будет представлять собой ломаную линию. Столкновения будут только с теми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра радиусом d



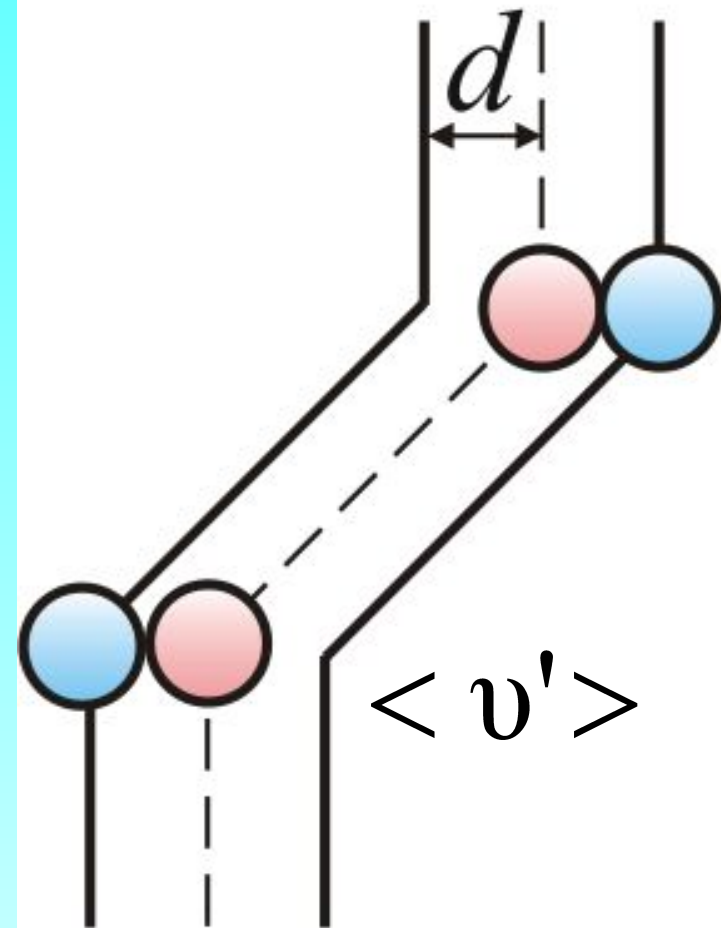
Путь, который пройдет молекула за одну секунду, равен длине цилиндра $\langle v' \rangle$

$\langle v' \rangle \sigma$ - объём цилиндра

n - число молекул в единице объёма

среднее **число столкновений в одну секунду:**

$$N = \pi d^2 \langle v' \rangle n.$$



Все молекулы движутся, поэтому число соударений определяется средней скоростью движения молекул относительно друг друга $\langle v \rangle$

По закону сложения случайных величин:

$$\langle v' \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle + \langle v^2 \rangle} = \sqrt{2 \langle v^2 \rangle} = \langle v \rangle \sqrt{2}.$$

Так как $\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{N}$ - средняя длина свободного пробега

Тогда:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}.$$

Из уравнения состояния идеального газа выразим n через давление P и температуру T

Так как $P = nkT$, то есть $n = \frac{P}{kT}$, тогда

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2\pi}d^2 P} = \frac{kT}{\sqrt{2\sigma}P}.$$

Таким образом, при заданной температуре, средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению P :

$$\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{P}$$

Например: $d = 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$,

$$P = 1 \text{ атм.}, \quad T = 300 \text{ К}, \quad \langle \lambda \rangle = 10^{-7} \text{ м}$$

а, т.к. $\langle v \rangle = 10^3 \text{ м/с}$

$$N = \frac{10^3}{10^{-7}} \text{ столкновений.}$$

3. Диффузия газов

Диффузия от латинского *diffusio* – распространение, растекание – взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга, вследствие теплового движения частиц вещества.

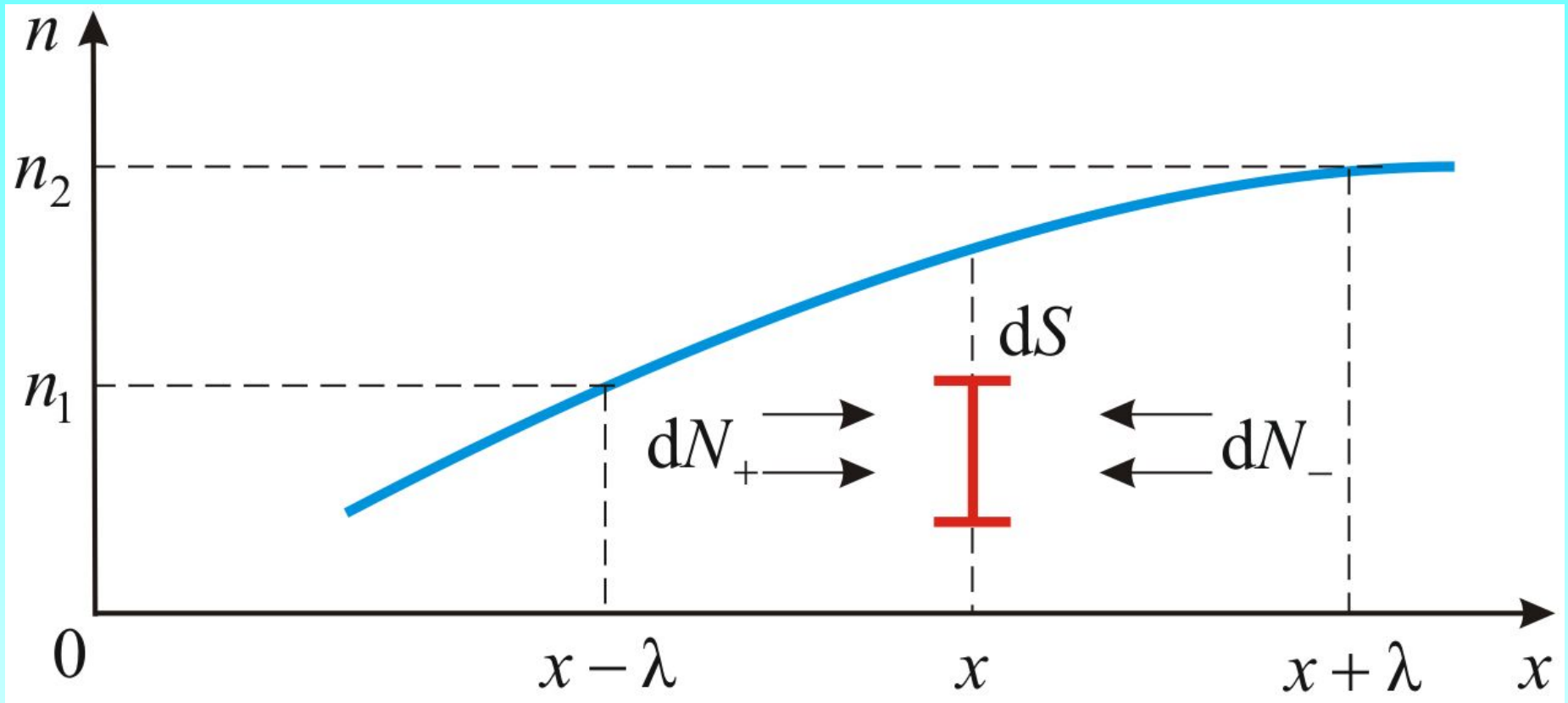
Диффузия происходит в направлении уменьшения концентрации вещества и ведет к его равномерному распределению по занимаемому объему.

Диффузия имеет место в газах, жидкостях и твердых телах.

Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее в жидкостях, еще медленнее в твердых телах, что обусловлено характером движения частиц в этих средах.

Для газа **диффузия – это распределение молекул примеси от источника** (или взаимная диффузия газа).

Решаем одномерную задачу. Пусть в газе присутствует примесь с концентрацией n в точке с координатой x . Концентрация примеси зависит от координаты x :



$$\text{grad } n = \frac{dn}{dx}.$$

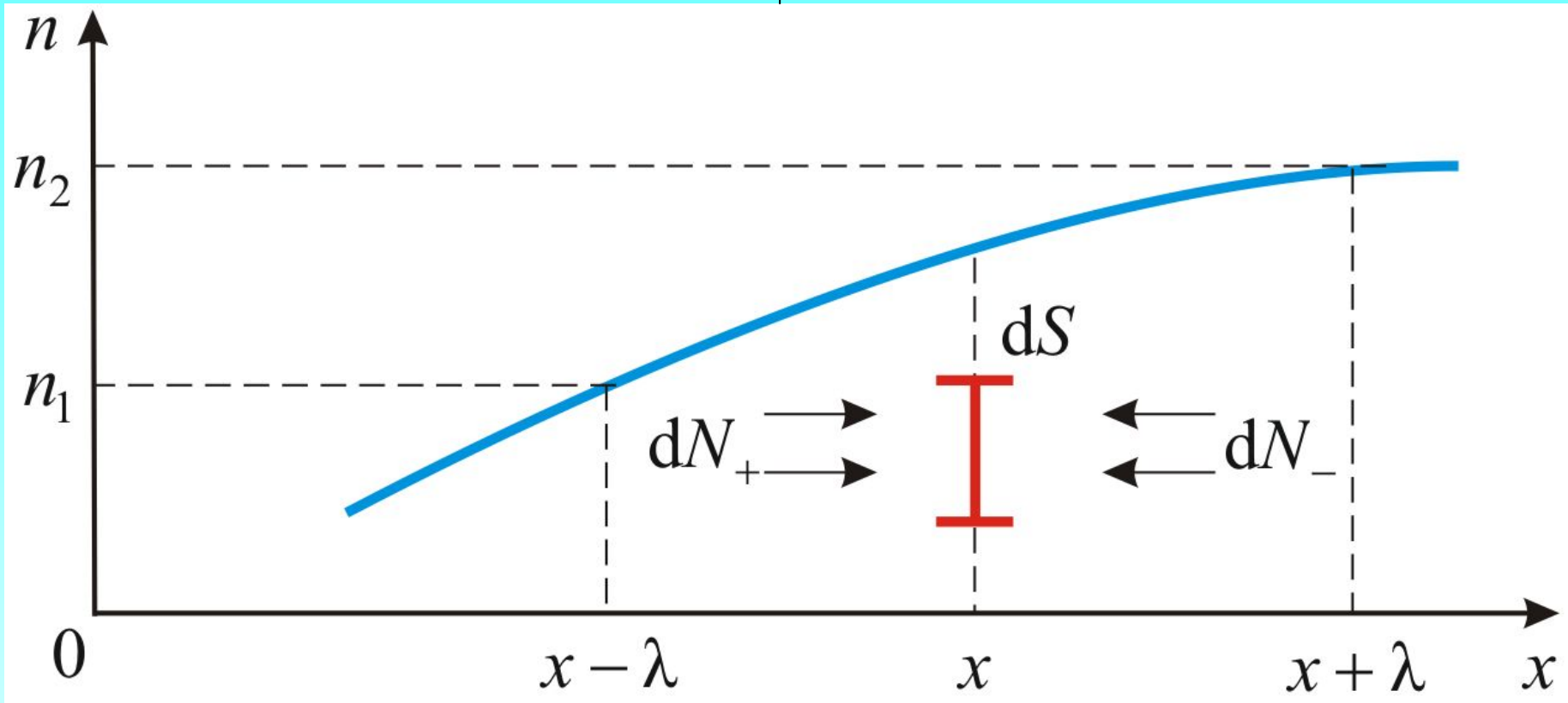
Градиент концентрации, в общем случае равен

$$\text{grad } n = \frac{dn}{dx} \mathbf{i} + \frac{dn}{dy} \mathbf{j} + \frac{dn}{dz} \mathbf{k}$$

Так как у нас одномерная задача, то $\text{grad } n = \frac{dn}{dx}$.

При наличии $\text{grad } n$, хаотическое движение будет более направленным и возникнет поток молекул примеси, направленный от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией. Найдём этот поток.

Подсчитаем число молекул, проходящих через единичную площадку dS в направлении слева на право dN_+ и справа налево dN_- , за время dt .



$$dN_+ = \frac{1}{6} n_1 \langle v \rangle dS dt \quad dN_- = \frac{1}{6} n_2 \langle v \rangle dS dt,$$

$$dN = dN_+ - dN_-$$

n_1 – концентрация молекул слева от площадки dS , а n_2 – концентрация справа

$$dN = dN_+ - dN_-.$$

Результирующий диффузионный поток через единицу площади в единицу времени:

$$J = \frac{dN}{dSdt} = \frac{1}{6} (n_1 - n_2) \langle v \rangle$$

$$J = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \frac{n_2 - n_1}{2\lambda},$$

НО $n_2 - n_1 = dn$; $2\lambda = dx$, тогда

$$\frac{n_2 - n_1}{2\lambda} = \frac{dn}{dx}.$$

Обозначим: $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$ – *коэффициент диффузии*.

Тогда *диффузионный поток* будет равен:

$$J = -D \frac{dn}{dx},$$

или в общем случае (в трёхмерной системе)

$$J = -D \operatorname{grad} n$$

уравнение Фика.

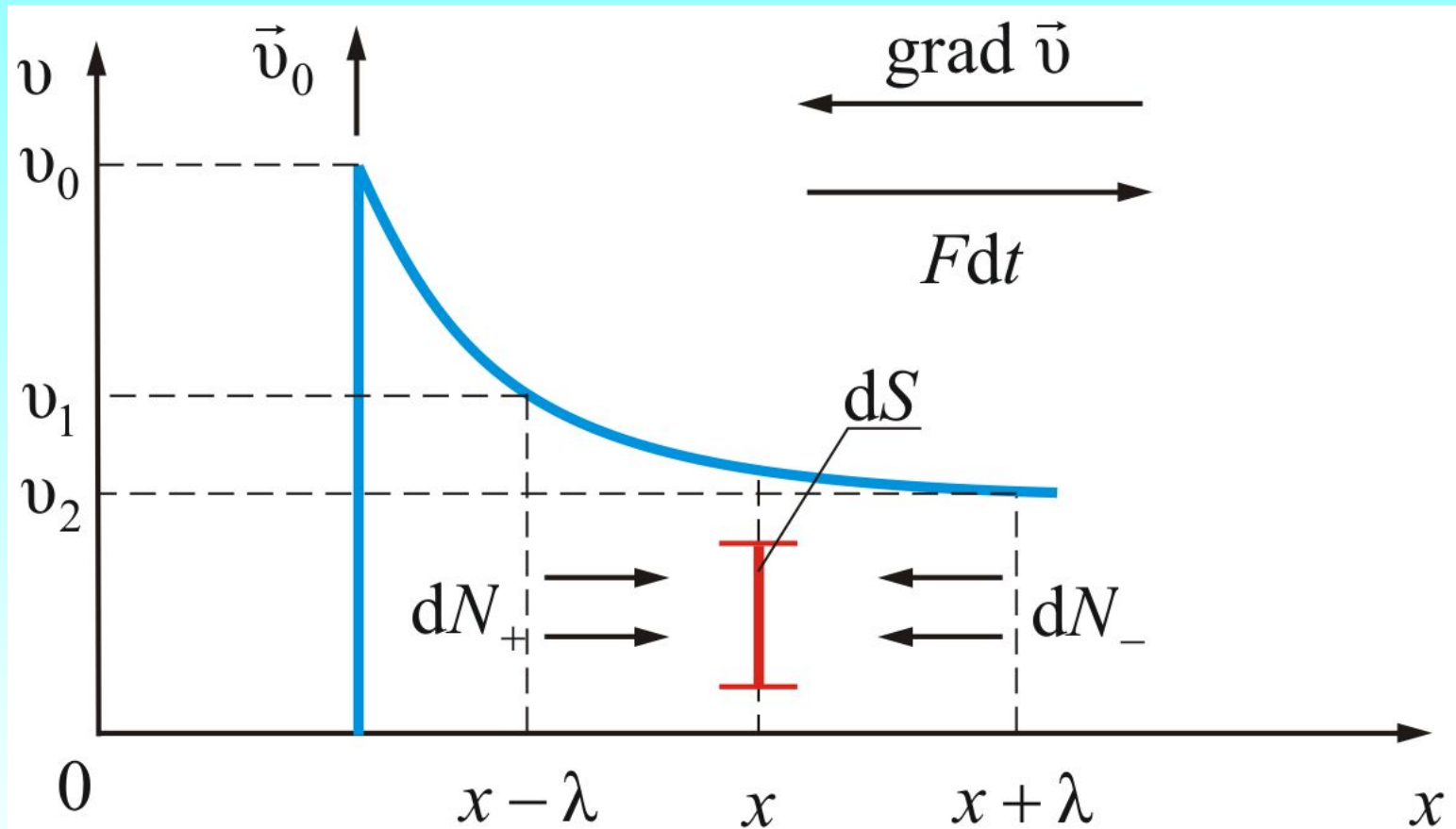
Из уравнения Фика $J = -D \text{grad } n$ видно, что диффузионный поток, направлен в сторону уменьшения концентрации.

При этом коэффициент диффузии D численно равен диффузионному потоку через единицу площади в единицу времени при $\text{grad } n = 1$

Измеряется коэффициент диффузии D в м/с².

4. Внутреннее трение. Вязкость газов

Рассмотрим ещё одну систему координат: v от x



Пусть в покоящемся газе вверх, перпендикулярно оси x движется пластинка со скоростью v_0 , причём $v_0 \ll v_T$ (v_T – скорость теплового движения молекул). Пластинка увлекает за собой прилегающий слой газа, тот слой – соседний и так далее. Весь газ делится, как бы на тончайшие слои, скользящие вверх тем медленнее, чем дальше они от пластинки. Раз слои газа движутся с разными скоростями, возникает трение. Выясним причину трения в газе.

Каждая молекула газа в слое принимает участие в двух движениях: тепловом и направленном.

Так как направление теплового движения хаотически меняется, то в среднем вектор тепловой скорости равен нулю $\langle \vec{v}_T \rangle = 0$

При направленном движении вся совокупность молекул будет дрейфовать с постоянной скоростью v .

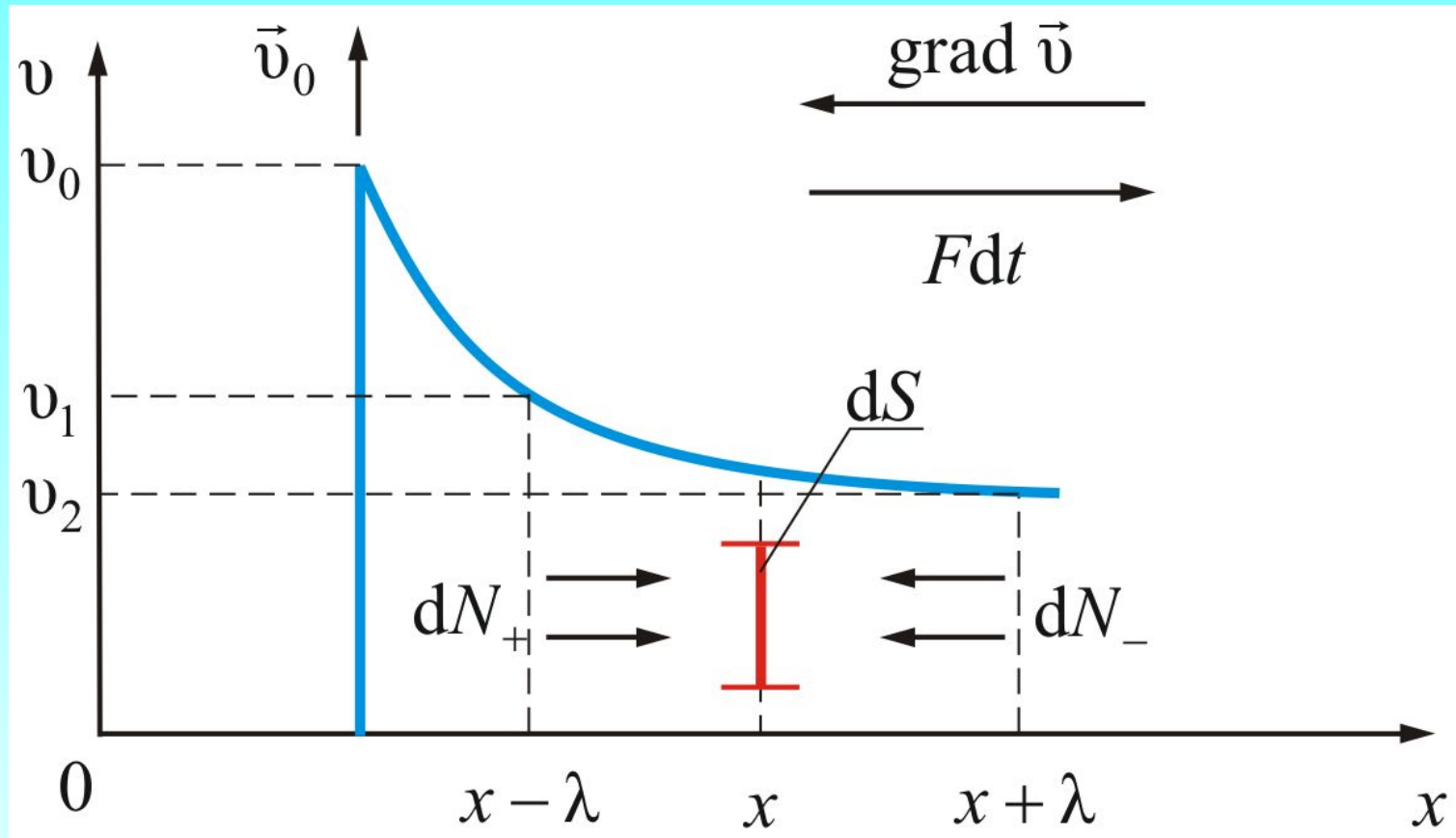
Средний импульс отдельной молекулы в слое определяется только дрейфовой скоростью u :

$$p_0 = m_0 u.$$

Но так как молекулы участвуют в тепловом движении, они будут переходить из слоя в слой. При этом они будут переносить с собой добавочный импульс, который будет определяться молекулами того слоя, куда перешла молекула.

Перемешивание молекул разных слоёв приводит к выравниванию дрейфовых скоростей разных слоёв, что и проявляется макроскопически как действие сил трения между слоями.

Рассмотрим элементарную площадку dS перпендикулярно оси x . Через эту площадку за время dt влево и вправо переходят потоки молекул.



$$dN_+ = dN_- = \frac{1}{6} n \langle v \rangle dS dt.$$

Но эти потоки переносят разный импульс:

$$m_0 v_1 dN_+ \quad m_0 v_2 dN_-$$

При переносе импульса от слоя к слою происходит изменение импульса этих слоёв. Это значит, что на каждый из этих слоёв действует сила, равная изменению импульса.

Сила эта есть не что другое, как **сила трения между слоями газа**, движущимися с различными скоростями.

Отсюда и название – **внутреннее трение**.

Закон вязкости был открыт **И. НЬЮТОНОМ**
в 1687 г.

Переносимый за время dt импульс
равен: $d(m_0 v)$

Или
$$F dt = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m_0 (v_1 - v_2) dS$$

Отсюда получим силу, действующую на
единицу площади поверхности, разделяющей
два соседних слоя газа:

$$\frac{F}{dS} = f = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n m_0 \left(\frac{v_1 - v_2}{2\lambda} \right) = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle m_0 n \frac{v_2 - v_1}{2\lambda}.$$

Сила, действующая на единицу площади поверхности, разделяющей два соседних слоя газа:

$$f = -\eta \frac{dv}{dx}.$$

Или, в общем виде

$$f = -\eta \operatorname{grad} v.$$

Это *уравнение Ньютона*.

Здесь η – *коэффициент вязкости*:

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n m_0 = D \rho,$$

где D – коэффициент диффузии; ρ – плотность газа

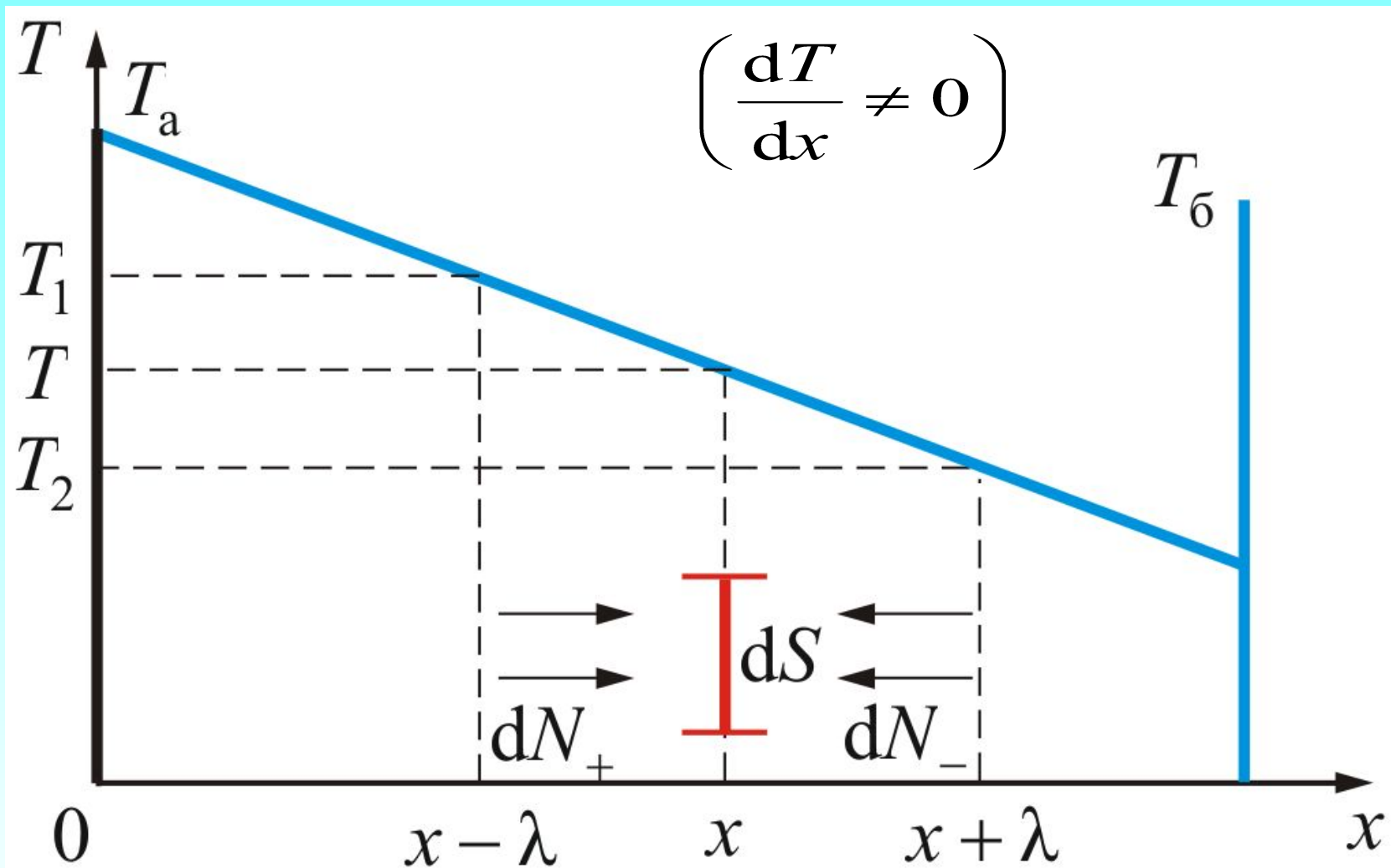
$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n m_0 = D\rho,$$

Физический смысл **коэффициента вязкости η** в том, что он численно равен импульсу, переносимому в единицу времени через единицу площади при градиенте скорости равном единице.

5. Теплопроводность газов

Учение о теплопроводности начало развиваться в XVIII в. и получило свое завершение в работах французского ученого **Ж. Фурье** (1786 – 1830), опубликовавшего в 1822 г. книгу «Аналитическая теория теплоты».

Рассмотрим газ, заключённый между двумя параллельными стенками, имеющими разную температуру T_a и T_b



Итак, у нас имеется градиент температуры

$$\left(\frac{dT}{dx} \neq 0 \right)$$

Тогда через газ в направлении оси x будет идти поток тепла.

Хаотично двигаясь, молекулы будут переходить из одного слоя газа в другой, перенося с собой энергию. Это движение молекул приводит к перемешиванию молекул, имеющих различную кинетическую энергию :

$$K = \frac{m_0 \langle v \rangle^2}{2} = \frac{i}{2} kT$$

здесь i – число степеней свободы молекулы.

При подсчёте потока тепла введём следующие упрощения:

Среднеарифметическая скорость теплового движения молекул

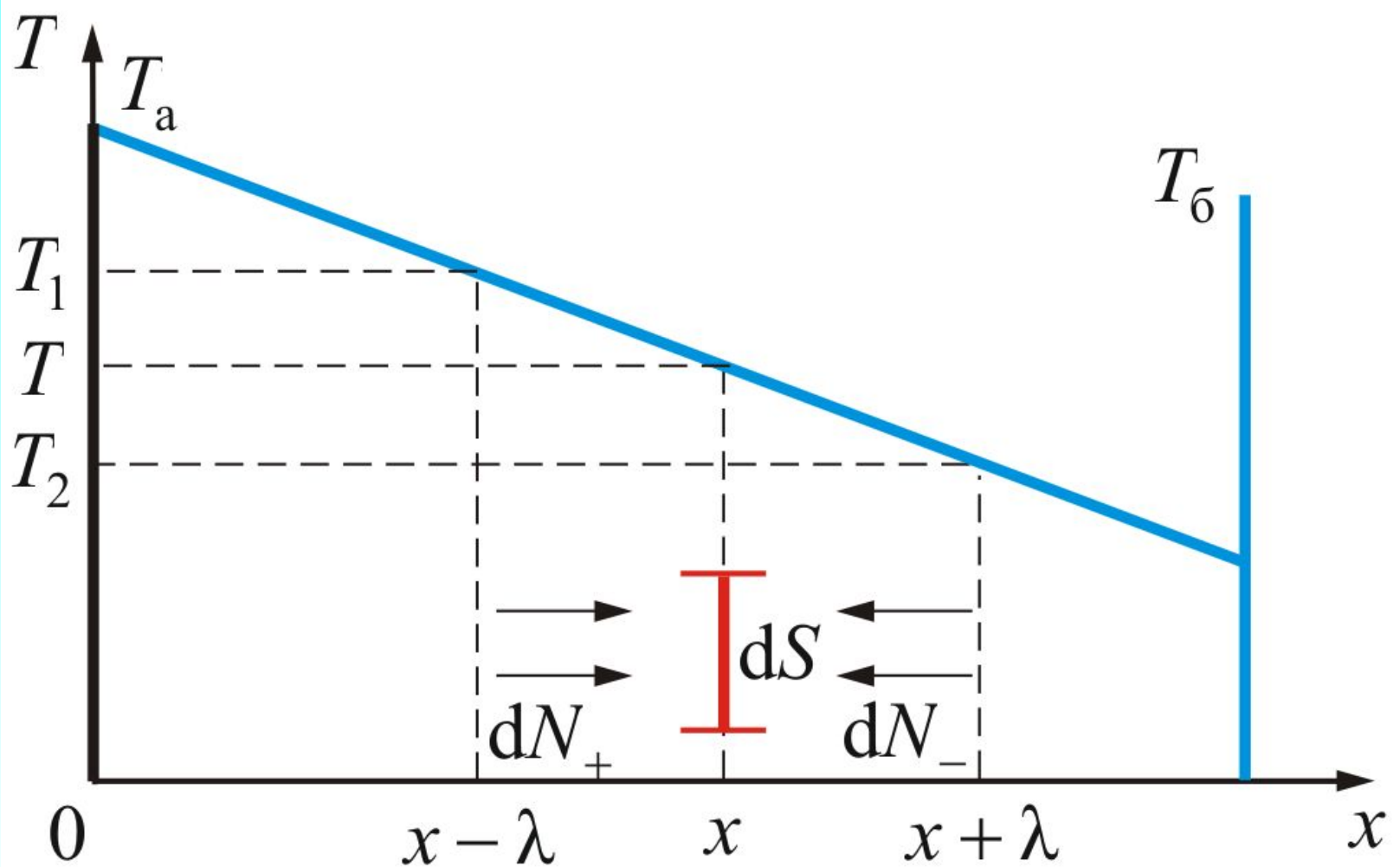
$$\langle v_T \rangle = \text{const}$$

Концентрация молекул в соседних слоях одинакова, (хотя на самом деле она различается, что даёт ошибку $\approx 10\%$).

Снова вернёмся к рисунку

Через площадку dS за время dt **слева** проходит число молекул:

$$dN_+ = \frac{1}{6} \langle v_T \rangle n dS dt$$



Средняя энергия этих молекул K – соответствует значению энергии в том месте, где они испытывают последний раз столкновение. Для одной молекулы газа:

$$K_1 = \frac{i}{2} kT_1.$$

Соответственно, **справа** проходит

$$dN_- = \frac{1}{6} n \langle v_T \rangle dS dt \text{ молекул.}$$

Каждая из этих молекул перенесёт энергию

$$K_2 = \frac{i}{2} kT_2.$$

Результирующий поток энергии через dS равен разности потоков dQ_+ и dQ_- , то есть

$$dQ = \frac{1}{6} n \langle v_T \rangle dS dt \frac{i}{2} k (T_1 - T_2)$$

Применяя те же рассуждения, получим: результирующий поток через единичную площадку в единицу времени равен q и направлен он в сторону противоположную направлению градиента:

$$\frac{dQ}{dS dt} = q = -\frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle n \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx},$$
$$q = -\chi \frac{dT}{dx}$$

или

$$q = -\chi \text{ grad } T$$

– *уравнение теплопроводности Ж. Фурье.*

Здесь q – *тепловой поток*;

χ – *коэффициент теплопроводности*,

равный:

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle = n \frac{i}{2} k \quad \text{или}$$

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle = \rho C_{V_{\text{уд}}}$$

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle \rho C_{V_{\text{уд}}}$$

v_T – тепловая скорость молекул;

$C_{V_{\text{уд}}}$ – удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Найдем размерность коэффициента теплопроводности:

$$[\chi] = \frac{q dx}{dT} = \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^3 \cdot \text{К}}$$

6. Уравнения и коэффициенты переноса

Уравнение Фика для диффузии. Коэффициент диффузии

$$J = -D \text{grad } n$$

$$J = -D \frac{dn}{dx}$$

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

Уравнение Ньютона для трения. Коэффициент вязкости:

$$f_{\text{тр}} = -\eta \text{grad } v$$

$$f_{\text{тр}} = -\eta \frac{dv}{dx}$$

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle n m_0 = D \rho.$$

Уравнение Фурье для теплопроводности. Коэффициент теплопроводности:

$$q = -\chi \text{grad } T$$

$$q = -\chi \frac{dT}{dx}$$

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle \rho C_{\text{уд}} = D \rho C_{\text{уд}}$$

Все эти законы были установлены опытно, задолго до обоснования молекулярно-кинетической теорией.

Эта теория позволила установить, что внешнее сходство уравнений обусловлено общностью лежащих в их основе молекулярного механизма перемешивания молекул в процессе их теплового хаотического движения.

Однако к концу XIX века, несмотря на блестящие успехи молекулярно-кинетической теории ей не доставало твёрдой опоры – прямых экспериментов, доказывающих существование атомов и молекул. Это дало возможность некоторым, философам, проповедовавшим субъективный идеализм заявлять, что схожесть формул – это произвол учёных, упрощённое математическое описание явлений.

Все выше указанные коэффициенты связаны между собой и все выводы молекулярно – кинетической теории подтверждены опытно.

Зависимость коэффициентов переноса от давления P

Так как скорость теплового движения молекул $v_T \sim \sqrt{T}$ и не зависит от давления P , а коэффициент диффузии $D \sim \lambda$, то и зависимость D от P должна быть подобна зависимости $\lambda(P)$.

При обычных давлениях и в разреженных газах

$$D \sim \frac{1}{P}$$

в высоком вакууме $D = \text{const.}$

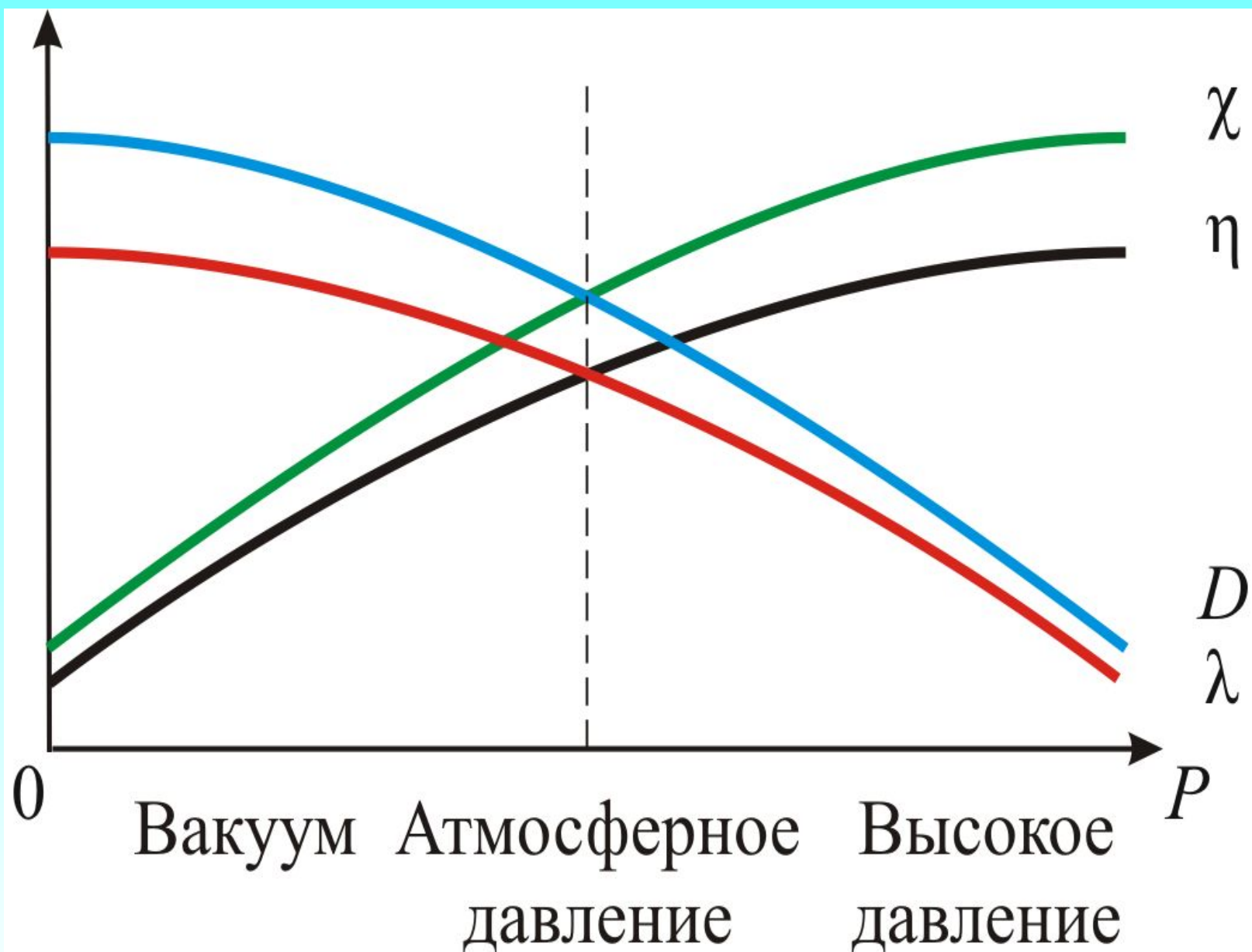
С ростом давления λ уменьшается и затрудняется диффузия ($D \rightarrow 0$).

В вакууме и при обычных давлениях отсюда, $\rho \sim P$ и $\eta \sim P$ $\chi \sim P$

С увеличением P и ρ , повышается число молекул переносящих импульс из слоя в слой, но зато уменьшается расстояние свободного пробега λ . Поэтому, вязкость η и теплопроводность χ , при высоких давлениях, не зависят от P (η и $\chi - \text{const}$).

Все эти результаты подтверждены экспериментально.

На рисунке 3.7 показаны зависимости коэффициентов переноса и λ от давления P . Эти зависимости широко используют в технике (например, при измерении вакуума).



Молекулярное течение. Эффузия газов

Молекулярное течение – течение газов в условиях вакуума, то есть когда молекулы не сталкиваются друг с другом.

Течение газа в условиях вакуума через отверстие (под действием разности давлений) называется **эффузией газа**.

В вакууме происходит передача импульса непосредственно стенкам сосуда, то есть, происходит трение газа о стенки сосуда.

Трение перестаёт быть внутренним, и понятие вязкости теряет свой прежний смысл (как трение одного слоя газа о другой).

Как при молекулярном течении, как и при эффузии, количество протекающего в единицу времени газа обратно пропорционально корню квадратному из молярной массы:

$$n \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}$$

Эту зависимость тоже широко используют в технике, например – для разделения изотопов газа U^{235} (отделяют от U^{238} , используя газ UF_6).

7. Понятие о вакууме

Газ называется **разреженным**, если его плотность столь мала, что средняя длина свободного пробега молекул может быть сравнима с линейными размерами l сосуда, в котором находится газ.

Такое состояние газа называется **вакуумом**.

Различают следующие **степени вакуума**:

сверхвысокий ($\langle \lambda \rangle \gg l$),

высокий ($\langle \lambda \rangle > l$),

средний ($\langle \lambda \rangle \approx l$)

низкий вакуум.

Характеристика	Вакуум			
	низкий	средний	высокий	сверхвысокий
	$\lambda < l$	$\lambda \approx l$	$\lambda > l$	$\lambda \gg l$
Давление в мм рт.ст	760 – 1	1 – 10^{-3}	10^{-3} – 10^{-7}	10^{-8} и менее
Число молекул в ед. объема (в м^{-3})	10^{25} – 10^{22}	10^{22} – 10^{19}	10^{19} – 10^{13}	10^{13} и менее
Зависимость от давления коэффициентов χ и η	Не зависят от давления	Определяется параметром $\frac{\langle \lambda \rangle}{l}$	Прямо пропорциональны давлению	Теплопроводность и вязкость практически отсутствуют

Если из сосуда откачивать газ, то по мере понижения давления число столкновений молекул друг с другом уменьшается, что приводит к увеличению их длины свободного пробега. При достаточно большом разрежении столкновения между молекулами относительно редки, поэтому основную роль играют столкновения молекул со стенками сосуда.

В состоянии высокого вакуума уменьшение плотности разряженного газа приводит к соответствующей убыли частиц без изменения длины пробега. Следовательно, уменьшается число носителей импульса или внутренней энергии в явлениях вязкости и теплопроводности. Коэффициент переноса в этих явлениях прямо пропорциональны плотности газа. В сильно разряженных газах внутреннее трение по существу отсутствует.

Удельный тепловой поток в сильно разреженных газах пропорционален разности температур и плотности газа.

Стационарное состояние разреженного газа, находящегося в двух сосудах, соединенных узкой трубкой, возможно при условии равенства встречных потоков частиц, перемещающихся из одного сосуда в другой:

$$n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle ,$$

где n_1 и n_2 – число молекул в 1 см^3 в обоих сосудах;
и $\langle v_1 \rangle$ $\langle v_2 \rangle$

– их средние арифметические скорости.

Если T_1 и T_2 – температуры газа в сосудах, то предыдущее условие стационарности можно переписать в виде уравнения, выражающего *эффект Кнудсена*:

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

где P_1 и P_2 – давления разреженного газа в обоих сосудах.