§ 11.8. Закономерности и коэффициенты явлений переноса

1. Перенос вещества при диффузии в химически однородном газе описывается **законом А. Фика**:

$$m_{\text{сек}} = -D\frac{d\rho}{dx}. \qquad (11.30)$$

Здесь $m_{\text{сек}}$ — физическая величина, называемая **удельным потоком массы**. Она численно равна массе вещества, которое диффундирует за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, проведенную в газе перпендикулярно к направлению переноса вещества, ρ — плотность газа, а D — **коэффициент диффузии**. Формула (11.30) соответствует простейшему случаю — одномерной диффузии, при которой плотность ρ зависит только от одной координаты x: $\rho = \rho(x)$, так что вещество переносится также только вдоль оси OX. Поэтому производная $d\rho/dx$ численно равна градиенту плотности (см. § 6.2), а коэффициент диффузии численно равен удельному потоку массы при единичном градиенте плотности. В Международной системе единиц (СИ) коэффициент диффузии измеряется в м²/с. Знак минус в формуле (11.30) показывает, что перенос массы при диффузии осуществляется в направлении убывания плотности, т. е. вдоль положительного направления оси OX при $\frac{d\rho}{dx} < 0$ и в обратном направлении при $\frac{d\rho}{dx} > 0$.

Плотность $\rho = m \cdot n_0$, где m — масса одной молекулы, а n_0 — концентрация молекул, равная их числу в единице объема. Поэтому закон Фика (11.30) можно также записать в форме

$$j = -D\frac{dn_0}{dx},$$

где $j = m_{\text{сек}}/m$ — плотность потока молекул при диффузии, т. е. число молекул, диффундирующих за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, проведенную перпендикулярно к направлению переноса вещества.

2. Для явления внутреннего трения справедлив **закон И. Ньютона**:

$$\tau = -\eta\frac{dv}{dn}, \qquad (11.31)$$

где τ — **напряжение трения**, т. е. физическая величина, численно равная силе внутреннего трения, действующей на единицу площади поверхности слоя, dv/dn — изменение скорости движения слоев на единицу длины в направлении внутренней нормали к поверхности слоя. Знак минус в формуле (11.31) показывает, что сила внутреннего трения, действующая на рассматриваемую поверхность слоя, прямо противоположна по направлению производной по n от вектора $\mathbf{v}$ скорости движения газа. Величину η называют **коэффициентом внутреннего**

трения, или **динамическим коэффициентом вязкости.** Коэффициент внутреннего трения численно равен напряжению трения при единичном градиенте скорости, т. е. при $\frac{dv}{dn} = 1$. В Международной системе единиц (СИ) η измеряется в Па·с.

Помимо динамического коэффициента вязкости часто пользуются также **кинематическим коэффициентом** вязкости $\nu = \eta/\rho$, где ρ — плотность. В Международной системе единиц (СИ) ν измеряется в м^2/с.

3. Простейший случай теплопроводности — одномерная теплопроводность возникает в газе, температура которого зависит только от одной координаты x: $T = T(x)$. При этом перенос энергии в форме теплоты осуществляется только вдоль оси OX и описывается **законом Ж. Фурье:**

$$q_{\text{сек}} = -K\frac{dT}{dx}, \tag{11.32}$$

где $q_{\text{сек}}$ — **удельный тепловой поток,** т. е. физическая величина численно равная энергии, передаваемой в форме теплоты за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, которая расположена перпендикулярно к направлению переноса энергии. Величину K называют **коэффициентом теплопроводности.** Знак минус в формуле (11.32) показывает, что при теплопроводности энергия переносится в направлении убывания температуры. Коэффициент теплопроводности численно равен удельному тепловому потоку при единичном градиенте температуры, т. е. при $\frac{dT}{dx} = 1$. В Международной системе единиц (СИ) коэффициент теплопроводности измеряется в Дж/(м·с·К).

Законы Фика, Ньютона и Фурье для одномерных процессов диффузии, внутреннего трения и теплопроводности часто записывают в таком виде

$$dM = -D\frac{d\rho}{dx}dSdt, \tag{11.30$'$}$$

$$dF = -\eta\frac{dv}{dn}dS, \tag{11.31$'$}$$

$$dQ = -K\frac{dT}{dx}dSdt. \tag{11.32$'$}$$

В этих формулах dM — масса, переносимая при диффузии за время dt через малую площадку dS, расположенную перпендикулярно к оси OX, вдоль которой осуществляется перенос; dQ — количество теплоты, проходящей при теплопроводности за время dt через площадку dS, расположенную перпендикулярно к оси OX, наконец, dF — сила внутреннего трения, действующая на элемент поверхности слоя площадью

dS. Легко видеть, что формулы (11.30′) — (11.32′) совпадают с соответствующими формулами (11.30) — (11.32), так как

$$m_{\text{сек}} = \frac{dM}{dSdt}, \quad \tau = \frac{dF}{dS} \quad \text{и} \quad q_{\text{сек}} = \frac{dQ}{dSdt}$$

4. Выражения (11.30) — (11.32) являются макроскопическими и не вскрывают молекулярно-кинетического смысла коэффициентов переноса D, η и K. Задача кинетической теории состоит в установлении связи между этими коэффициентами и микрохарактеристиками теплового движения молекул (средней длиной свободного пробега, средней скоростью молекул, их энергией и т. п.). Мы рассмотрим подробнее эту связь на примере явления диффузии, а для двух других явлений приведем лишь результаты. При этом мы ограничимся качественной стороной дела, поскольку, как уже указывалось, строгое рассмотрение явлений переноса связано со значительными трудностями.

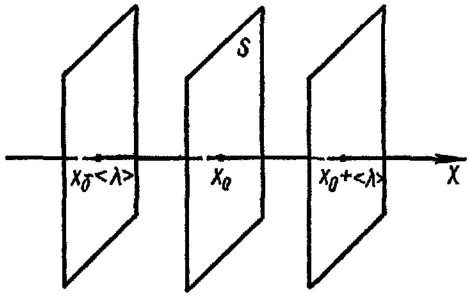

Рис. 11.13.

5. Предположим, что плотность химически однородного газа зависит от координат и различна в разных частях объема газа. Перемешивание молекул в результате их теплового движения приводит к переносу массы газа в направлении убывания плотности, т. е. к выравниванию плотности газа по всему объему. Для того чтобы существовал непрерывный, не зависящий от времени (стационарный) перенос массы газа, необходимо внешнее воздействие. Оно должно поддерживать неизменным распределение плотности по объему газа и нейтрализовать выравнивание плотности вследствие процесса диффузии.

Мы ограничимся простейшим случаем, когда плотность ρ зависит только от одной координаты x [$\rho = \rho(x)$], иначе говоря, плотность газа одинакова во всех точках плоскости, перпендикулярной оси OX. Ввиду хаотичности теплового движения молекул можно считать, что из общего числа n_0 молекул, заключенных в единице объема газа, одна треть движется вдоль оси OX, одна треть — вдоль оси OY и одна треть — вдоль оси OZ. Движение молекул вдоль каждой оси в обоих направлениях равновероятно. Поэтому в положительном направлении оси OX движется одна шестая часть общего числа молекул. В дальнейшем будем предполагать, что все молекулы обладают одной и той же скоростью теплового движения, равной их средней скорости $\langle u \rangle$. Если бы плотность газа ρ была постоянна по всему объему, то через единицу площади плоской поверхности S, перпендикулярной к оси OX в точке $x = x_0$ (рис. 11.13), за единицу времени проходило бы слева направо и справа налево одинаковое число молекул $n_{\text{сек}} =$

$=\frac{1}{6}n_0 \langle u\rangle$ (n_0 — число молекул в единице объема). Однако в рассматриваемом нами случае $\rho=\rho(x)$. Поскольку $n_0=\frac{\rho}{m}$, где m — масса молекулы, то и n_0 зависит от x: $n_0=n_0(x)$. Поэтому за единицу времени через поверхность S переносится слева направо и справа налево разное число молекул, т. е. в газе имеет место направленный перенос частиц, а следовательно, и их массы. При отыскании числа n молекул, проходящих за единицу времени через площадку S вдоль положительного направления оси OX, нужно принять иные значения n_0, нежели для молекул, движущихся в противоположном направлении. На пути свободного пробега не изменяются ни величина, ни направление скоростей молекул. Поэтому, в среднем, можно считать, что поверхности S беспрепятственно достигает одна шестая часть всех молекул, отстоящих от нее по обе стороны на расстоянии средней длины свободного пробега $\langle\lambda\rangle$. Иными словами, при подсчете числа n_1 молекул, проходящих за единицу времени через S слева направо, нужно брать значение $n_0(x)$ в точке $x=x_0-\langle\lambda\rangle$, а при подсчете числа n_2 молекул, проходящих за единицу времени через площадку S в обратном направлении, — в точке $x=x_0+\langle\lambda\rangle$. Разность

$$\Delta n=n_1-n_2=\frac{1}{6}\langle u\rangle[n_0(x_0-\langle\lambda\rangle)-n_0(x_0+\langle\lambda\rangle)]$$

характеризует плотность потока молекул газа через поверхность при диффузии. Умножая это равенство на массу молекулы, получим выражение для массы $m_{\text{сек}}$ вещества, прошедшего за единицу времени через единичную площадку S в направлении оси OX:

$$m_{\text{сек}}=\frac{1}{6}m\langle u\rangle[n_0(x_0-\langle\lambda\rangle)-n_0(x_0+\langle\lambda\rangle)]. \tag{11.33}$$

Из математического анализа известно, что

$$n_0(x_0-\langle\lambda\rangle)=n_0(x_0)-\langle\lambda\rangle\frac{dn_0}{dx},$$

$$n_0(x_0+\langle\lambda\rangle)=n_0(x_0)+\langle\lambda\rangle\frac{dn_0}{dx}.$$

Подставляя эти выражения в (11.33), и вводя постоянную массу под знак производной, получаем

$$m_{\text{сек}}=-\frac{1}{3}\langle u\rangle\langle\lambda\rangle\frac{d(mn_0)}{dx}.$$

Поскольку $\rho=mn_0$, имеем

$$m_{\text{сек}}=-\frac{1}{3}\langle u\rangle\langle\lambda\rangle\frac{d\rho}{dx}. \tag{11.34}$$

Уравнение (11.34) совпадает с (11.30). Следовательно, для коэффициента диффузии D имеем следующее выражение:

$$D = \frac{1}{3} \langle u \rangle \langle \lambda \rangle. \tag{11.35}$$

Аналогичным образом можно было бы рассмотреть явления теплопроводности и вязкости и получить следующие выражения для коэффициентов теплопроводности и внутреннего трения:

$$K = \frac{1}{3} \langle u \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho, \tag{11.36}$$

$$\eta = \frac{1}{3} \langle u \rangle \langle \lambda \rangle \rho, \tag{11.37}$$

где c_V — удельная теплоемкость газа в изохорическом процессе.

6. Из формул для коэффициентов переноса вытекают некоторые важные выводы. Оказывается, что коэффициенты внутреннего трения и теплопроводности не зависят от давления газа. Этот факт, впервые обнаруженный Д. К. Максвеллом, вначале кажется парадоксальным, хотя он и согласуется с данными опытов в случае не слишком разреженных газов. Его объяснение заключается в том, что с ростом давления в переносе импульса и внутренней энергии принимает участие большее число молекул, но каждая из них проходит без столкновения меньшие расстояния, так что в целом перенос импульса и энергии не изменяется. Так, уменьшение давления воздуха в 500 раз вызывает изменение динамического коэффициента вязкости только на 4%. Формально дело сводится к тому, что в формулах (11.36) и (11.37) для коэффициентов теплопроводности и внутреннего трения плотность (а следовательно, и давление) выпадает, поскольку $\langle \lambda \rangle$ обратно пропорциональна плотности ρ. Между коэффициентами переноса существуют простые зависимости, вытекающие из формул (11.35) — (11.37):

$$\eta = \rho D \quad \text{и} \quad \frac{K}{\eta \cdot c_V} = 1. \tag{11.38}$$

Эти формулы показывают, что по найденным из опыта значениям коэффициента внутреннего трения, теплопроводности или диффузии можно определить остальные коэффициенты переноса.

7. На рис. 11.14 показана одна из схем опытов по измерению коэффициентов внутреннего трения газов Металлический цилиндр A подвешен на тонкой проволоке внутри концентричного ему полого вращающегося цилиндра B. Благодаря действию сил внутреннего трения в газе, заполняющем зазор между цилиндрами, цилиндр A поворачивается. При этом он закру-

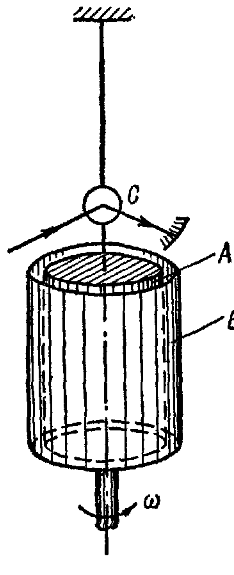

Рис. 11.14.

чивает проволоку на некоторый угол α, пропорциональный действующему на него крутящему моменту. Угол α определяется с помощью зеркального отсчета C. Теоретический расчет позволяет связать крутящий момент с радиусами цилиндров, их высотой, угловой скоростью вращения цилиндра B и коэффициентом внутреннего трения газа.

Существует несколько методов измерения коэффициентов теплопроводности и диффузии. Мы не останавливаемся на описании этих методов.

8. В таблице 6 приведены полученные из опытов значения коэффициентов K, η и величины $\frac{K}{\eta c_V}$ для ряда газов при $t = 0°$ C.

Из этой таблицы хорошо виден приближенный характер рассмотренной нами теории явлений переноса. Учет взаимодействия между соударяющимися молекулами и их распределения по скоростям в условиях наличия градиентов плотности, температуры или скорости не изменяет физического смысла результатов, но приводит к другим значениям числовых множителей. Этим достигается лучшее согласие теории с данными опытов.

Таблица 6

Вещество	$K_{набл}$ кал/(см с·°С)	$\eta_{набл}$, г/(см·с)	$\frac{K}{\eta c_V}$
Водород	0,000396	0,0000867	1,89
Гелий	0,000336	0,000189	2,38
Азот	0,0000566	0,000166	1,91
Кислород	0,0000570	0,000189	1,93
Воздух	0,0000566	0,000172	1,91
Аргон	0,0000389	0,000210	2,49
Углекислый газ	0,0000337	0,000142	1,52

9. На основании экспериментального исследования явлений переноса в химически однородных газах можно оценить величины «эффективных» диаметров d молекул. Из уравнения (11.19) имеем

$$d = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n_0 \langle\lambda\rangle}}.$$

Учитывая, что число молекул в единице объема газа n_0 равно отношению плотности ρ к массе m одной молекулы:

$$n_0 = \frac{\rho}{m} = \frac{\rho N_A}{\mu},$$

получаем

$$d = \sqrt{\frac{\mu}{\sqrt{2}\,\pi N_A \rho \langle\lambda\rangle}}. \qquad (11.39)$$

С другой стороны, из уравнений (11.36) и (11.37) следует, что

$$\rho\langle\lambda\rangle = \frac{3K}{\langle u\rangle c_V}$$

и

$$\rho\langle\lambda\rangle = \frac{3\eta}{\langle u\rangle}.$$

Подставив эти выражения в уравнение (11.39), получим

$$d = \sqrt{\frac{\langle u\rangle \mu c_V}{3\sqrt{2}\,\pi N_A K}} = \sqrt{\frac{\langle u\rangle C_V}{3\sqrt{2}\,\pi N_A K}} \quad (11.40)$$

и

$$d = \sqrt{\frac{\langle u\rangle \mu}{3\sqrt{2}\,\pi N_A \eta}}. \quad (11.41)$$

Выше было показано, что

$$\langle u\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}} \quad \text{и} \quad C_V = \frac{iR}{2}.$$

Таким образом, окончательно получим следующие формулы для «эффективного» диаметра молекул газа:

$$d = \sqrt{\frac{i\sqrt{R^3}}{3N_A\sqrt{\mu\pi^3}} \cdot \frac{\sqrt{T}}{K}} \quad (11.42)$$

и

$$d = \sqrt{\frac{2\sqrt{R\mu}}{3N_A\sqrt{\pi^3}} \cdot \frac{\sqrt{T}}{\eta}}. \quad (11.43)$$

Измеряя на опыте значения коэффициентов теплопроводности или внутреннего трения газа при различных температурах, можно по формулам (11.42) или (11.43) найти «эффективный» диаметр d его молекул. Формулы (11.42) и (11.43) приводят к несколько различным результатам. Это объясняется приближенным характером соотношений (11.36) и (11.37). Однако порядок величины «эффективного» диаметра d в обоих случаях оказывается одинаковым (см. табл. 7).

Таблица 7

Газ	t, °C	η, 10^{-6} г/(см·с)	K, 10^{-5} кал/(см·с·°С)	d, 10^{-8} см по формуле (11.42)	d, 10^{-8} см по формуле (11.43)
Водород	0	86,7	39,6	1,64	2,21
Кислород	0	189	5,70	2,13	2,98
Азот	0	166	5,66	2,23	3,08
Гелий	0	189	33,6	1,16	1,79
Углекислый газ	0	142	3,37	2,79	3,80

10. В заключение приведем сводную таблицу явлений переноса.

Таблица 8

Явление	Переносимая физическая величина	Уравнение переноса	Формула для коэффициента переноса
Диффузия	Масса	$dM = -D\frac{d\rho}{dx}dSdt$	$D = \frac{1}{3}\langle u\rangle\langle\lambda\rangle$
Внутреннее трение	Импульс	$dF = -\eta\frac{dv}{dn}dS$	$\eta = \frac{1}{3}\rho\langle u\rangle\langle\lambda\rangle$
Теплопроводность	Энергия	$dQ = -K\frac{dT}{dx}dSdt$	$K = \frac{1}{3}\rho c_V\langle u\rangle\langle\lambda\rangle$

§ 11.9. Понятие о свойствах разреженных газов

1. Газы, плотность которых настолько мала, что средняя длина свободного пробега молекул соизмерима с линейными размерами сосуда, называют **разреженными**. В сильно разреженных газах соударения между молекулами происходят очень редко. Они пролетают от одной стенки сосуда к другой практически без столкновений друг с другом так, что средняя длина свободного пробега $\langle\lambda\rangle$ целиком определяется формой и размерами сосуда, т. е. не зависит ни от плотности газа, ни от размеров его молекул.

2. К разреженным газам неприменима изложения в предыдущем параграфе теория явлений переноса, так как она основана на предположении о том, что $\langle\lambda\rangle$ во много раз меньше линейных размеров сосуда. Уменьшение плотности разреженного газа, не вызывая изменения $\langle\lambda\rangle$, приводит к соответствующей убыли числа молекул, участвующих в процессе переноса импульса или внутренней энергии. Поэтому коэффициенты внутреннего трения и теплопроводности такого газа прямо пропорциональны его плотности Полезно отметить, что в достаточно сильно разреженных газах внутреннее трение по существу отсутствует, уступая место внешнему трению движущегося газа о стенки сосуда. Это связано с тем, что изменение импульса молекул происходит только в результате их взаимодействия со стенками. Ве-