

но и благодаря непосредственному взаимодействию молекул, находящихся по обе стороны плоскости.

В заключение оценим порядок величины η для обычного газа при комнатной температуре. Для азота (N_2) $m=28/(6 \cdot 10^{23}) = 4,7 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, и средний импульс молекулы азота при комнатной температуре $T=300^\circ \text{ К}$ равен $m\bar{v} \approx \sqrt{3mkT} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$. Диаметр молекулы азота близок к $d \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, откуда $\sigma \sim \pi d^2 \approx 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Из (22) получаем следующую оценку для η :

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \frac{m\bar{v}}{\sigma} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Для сравнения укажем, что измеренное значение коэффициента вязкости η у азота N_2 при комнатной температуре 300° К равно $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Подставляя (23) в (22), мы получим приближенное выражение для коэффициента вязкости:

$$\eta \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma}. \quad (27)$$

8.3. Теплопроводность и перенос энергии

Определение коэффициента теплопроводности. Рассмотрим вещество, в котором распределение температуры не является однородным. Допустим, например, что температура зависит от координаты z , так что $T=T(z)$.

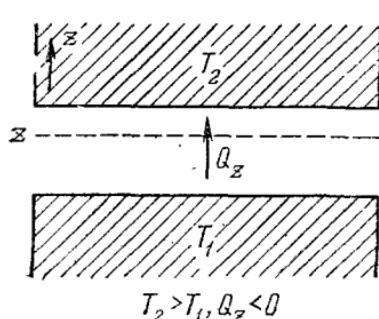


Рис. 3.6. Вещество, находящееся в тепловом контакте с двумя телами, абсолютная температура которых равна T_1 и T_2 . Если $T_2 > T_1$, тепло течет в направлении — z , от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой, таким образом, величина Q_z отрицательна.

Наше вещество не находится, таким образом, в равновесном состоянии, и стремление к достижению равновесия проявится в существовании потока тепла, направленного от участков вещества, обладающих высокой температурой, к участкам с низкой температурой. Рассмотрим плоскость $z=\text{const}$, где $T=T(z)$. Нас будет интересовать следующая величина:

$$Q_z \equiv \text{ количество тепла, перенесенное за единицу времени через единицу поверхности в направлении } +z. \quad (28)$$

Величина Q_z называется *плотностью потока тепла* в направлении оси z . Если температура однородна, $Q_z=0$. В противном случае рассуждения, аналогичные тем, которые мы провели при рассмотрении вязкости, приводят к тому, что величина Q_z должна быть (в хорошем приближении) пропорциональна градиенту температуры $\partial T/\partial z$.

если этот градиент не слишком велик. Мы имеем, таким образом,

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (29)$$

Величина κ называется *коэффициентом теплопроводности* рассматриваемого вещества. Так как тепло течет от областей с высокой температурой к области с более низкой температурой, то $Q_z < 0$, если $\partial T / \partial z > 0$. Для того чтобы величина κ была положительной, в (29) стоит знак минус. Выражение (29) справедливо практически во всех газах, жидкостях и однородных твердых телах.

Вычисление коэффициента теплопроводности разреженного газа. В простом случае разреженного газа коэффициент теплопроводности может быть вычислен с помощью того же упрощенного молекулярного рассмотрения, использованного нами при изучении вязкости газа. Рассмотрим в газе плоскость $z = \text{const}$, где $T = T(z)$. Механизм переноса тепла заключается в том, что молекулы газа пересекают плоскость сверху и снизу. Если $\partial T / \partial z > 0$, то средняя энергия $\bar{\epsilon}(T)$ молекул, приходящих снизу, меньше чем $\bar{\epsilon}(T)$ у молекул, пересекающих плоскость сверху. В результате возникнет перенос энергии из области над плоскостью в область под ней.

Как и при расчете вязкости, мы можем написать, что за единицу времени через единицу поверхности сверху вниз пройдет около $1/6 n\bar{v}$ молекул *). Здесь n — число молекул в единице объема вблизи плоскости z , а \bar{v} — средняя скорость молекул. Молекулы, пересекающие плоскость z снизу, испытали последнее столкновение в среднем на расстоянии l от плоскости. Но температура T зависит от z , а средняя энергия $\bar{\epsilon}$ от температуры, поэтому средняя энергия молекул $\bar{\epsilon}$ зависит от координаты z , т. е. $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(z)$. Молекулы, пересекающие плоскость z снизу, переносят среднюю энергию $\bar{\epsilon}(z - l)$, так как мы считаем, что последнее столкновение имело координату $z - l$. Таким образом,

$$\left[\begin{array}{l} \text{средняя энергия, перенесенная в единицу} \\ \text{времени через единицу поверхности в} \\ \text{направлении снизу вверх,} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n\bar{v} \bar{\epsilon}(z - l). \quad (30)$$

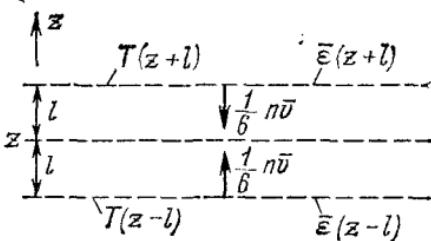


Рис. 8.7. Молекулы, пересекающие плоскость, переносят энергию.

*) Теплопроводность газа изучается нами в стационарных условиях, когда конвективное движение отсутствует. Поэтому поток молекул, пересекающих поверхность с одного направления, равен потоку молекул с противоположного направления, и в нашем элементарном рассмотрении мы можем считать, что произведение $n\bar{v}$ постоянно. Таким образом, мы пренебрегаем небольшим различием в значениях n и \bar{v} над и под плоскостью, вызванным существованием градиента температуры.

Аналогично, рассматривая молекулы, приходящие сверху, где последнему столкновению отвечает координата $(z+l)$, мы имеем:

$$\left[\begin{array}{l} \text{средняя энергия, перенесенная в единицу} \\ \text{времени через единицу поверхности в} \\ \text{направлении сверху вниз,} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n \bar{v} \bar{\epsilon} (z+l). \quad (31)$$

Вычитая (31) из (30), мы получаем результирующий поток энергии Q_z через поверхность $z=\text{const}$ в направлении снизу вверх:

$$\begin{aligned} Q_z &= \frac{1}{6} n \bar{v} [\bar{\epsilon}(z-l) - \bar{\epsilon}(z+l)] = \\ &= \frac{1}{6} n \bar{v} \left[\left\{ \bar{\epsilon}(z) - l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right\} - \left\{ \bar{\epsilon}(z) + l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right\} \right], \end{aligned}$$

или

$$Q_z = \frac{1}{6} n \bar{v} \left[-2l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right] = -\frac{1}{3} n \bar{v} l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (32)$$

так как $\bar{\epsilon}$ зависит от z через температуру T . Введем обозначение:

$$c \equiv \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}. \quad (33)$$

Величина c означает теплоемкость (при постоянном объеме), отнесенную к *одной молекуле*. Теперь (32) принимает следующий вид:

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (34)$$

где

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} c l.} \quad (35)$$

Из (34) следует, что Q_z пропорционально градиенту температуры [см. (29)], а (35) выражает коэффициент теплопроводности κ газа через основные молекулярные величины.

Обсуждение. Коэффициент $1/3$ в формуле (35) получен в результате приближенных вычислений и не заслуживает большого доверия. Формула (35) дает, однако, правильную зависимость κ от всех параметров, имеющих существенное значение. Так как $l \propto n^{-1}$, то плотность опять исчезает. Воспользовавшись (21), мы получаем выражение для κ :

$$\kappa = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{c}{\sigma} \bar{v}. \quad (36)$$

Таким образом, при заданной температуре теплопроводность *не зависит* от давления газа. Этот результат имеет то же объяснение, что и аналогичное свойство вязкости. Он справедлив в области давлений, где средняя длина свободного пробега молекулы удовлетворяет

условию $d \ll l \ll L$ (здесь d — диаметр молекулы и L — наименьший размер сосуда).

Для одноатомного газа из теоремы о равномерном распределении следует $\bar{e} = \frac{3}{2} kT$, поэтому теплоемкость, отнесенная к одной молекуле, равна $c = \frac{3}{2} k$.

Применим выражение (36) к молекулам, которые ведут себя подобно твердым шарам. Так как $v \propto T^{1/2}$, а c от температуры не зависит, мы получаем, что коэффициент теплопроводности κ пропорционален корню из абсолютной температуры

$$\kappa \propto T^{1/2}. \quad (37)$$

В действительности σ несколько меняется с температурой. Мы обсуждали этот вопрос в предыдущем параграфе при рассмотрении вязкости. В результате κ меняется с температурой более быстро, чем это следует из (37).

С помощью (36) легко оценить порядок величины коэффициента теплопроводности κ для газа при комнатной температуре. Заметим, что измеренное на опыте значение коэффициента теплопроводности аргона при 273°K равно $\kappa = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

Используя выражение (23) для \bar{v} , мы получим из (35) следующее приближенное выражение для коэффициента теплопроводности:

$$\kappa \approx \frac{1}{V^6} \frac{c}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (38)$$

Сравнивая выражения (20) и (35) для коэффициентов вязкости η и теплопроводности κ , мы видим, что их отношение равно

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m}. \quad (39)$$

После умножения числителя и знаменателя (39) на число Авогадро N_a мы получаем

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_V}{\mu},$$

где $c_V = N_a c$ — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, а $\mu = N_a m$ — молекулярный вес газа. Таким образом, между двумя коэффициентами переноса κ и η существует весьма простое соотношение, которое легко проверить на опыте. Такая проверка показала, что отношение $(\kappa/\eta)(c/m)^{-1}$ лежит в пределах 1,3—2,5, но не равно единице, как это следует из (39). Имея в виду, что наши оценки коэффициентов η и κ были получены с помощью весьма приближенных методов, мы можем быть вполне удовлетворены такой степенью согласия между теорией и экспериментом. Действительно, часть обнаруженного расхождения объясняется тем, что в своих рассуждениях мы не принимали во внимание распределения молекул по скоростям, а оперировали со средними величинами. В действитель-

ности быстрые молекулы пересекают плоскость чаще, чем медленные. В случае теплопроводности эти быстрые молекулы переносят больше кинетической энергии, но в случае вязкости с ними не связан перенос большего количества x -компоненты импульса. Поэтому отношение κ/η действительно должно быть несколько больше, чем следует из (39).

8.4. Самодиффузия и перенос молекул

Определение коэффициента самодиффузии. Рассмотрим вещество, состоящее из одинаковых молекул, но предположим, что часть этих молекул каким-то образом помечена. Например, ядра меченых молекул могут быть радиоактивными. Пусть n_1 — число таких молекул в единице объема. В состоянии равновесия меченные молекулы равномерно распределены по всему доступному объему и, таким образом, n_1 не зависит от координат. Допустим, однако, что распределение не является однородным и n_1 зависит от координат. Пусть n_1 зависит только от координаты z , так что $n_1 = n_1(z)$. (При этом предполагается, что полное число n молекул в единице объема остается постоянным, так что результирующее перемещение молекул вещества отсутствует.) Такое состояние не является равновесным. Меченные молекулы будут перемещаться в сосуде таким образом, чтобы достичь равновесного состояния, когда они будут равномерно распределены по всему объему. Рассмотрим плоскость $z = \text{const}$ и обозначим плотность потока меченых молекул через J_z . Под величиной J_z мы понимаем следующее:

$J_z \equiv$ среднее число меченых молекул,
пересекающих единицу площади
за единицу времени в направлении $+z$.

(40)

Если n_1 не зависит от координаты (однородное распределение), то $J_z = 0$. Если n_1 неоднородно, мы можем ожидать, что величина J_z с хорошим приближением будет пропорциональна градиенту концентрации меченых молекул.

Мы можем, таким образом, написать

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}.$$
(41)

Коэффициент пропорциональности D называется *коэффициентом самодиффузии* вещества. Если $\partial n_1 / \partial z > 0$, то поток частиц течет в направлении $-z$, т. е. $J_z < 0$. Поэтому, чтобы сделать коэффициент диффузии D величиной положительной, в формуле (41) поставлен знак минус. Эта формула достаточно хорошо описывает само-