

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  $\kappa/\eta$  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-

диффузию молекул в газах, жидкостях и изотропных твердых телах \*).

Уравнение диффузии. Покажем с помощью формулы (41), что величина  $n_1$  удовлетворяет простому дифференциальному уравнению.

Рассмотрим одномерную задачу. Пусть  $n_1(z, t)$  есть среднее число меченых молекул в единице объема, находящихся в момент времени  $t$  вблизи  $z$ . Рассмотрим слой вещества толщиной  $dz$  и величиной поверхности  $A$ . Так как полное число меченых молекул остается постоянным, мы можем утверждать, что увеличение за единицу времени числа меченых молекул в слое должно быть равно числу меченых молекул, входящих в слой за единицу времени через поверхность  $A$  минус число меченых молекул, покидающих слой за единицу времени через поверхность  $A$ . Запишем это утверждение в виде формулы

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_1 A dz) = AJ_z(z) - AJ_z(z + dz).$$

Таким образом,

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} dz = J_z - \left[ J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right],$$

или

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = - \frac{\partial J_z}{\partial z}. \quad (42)$$

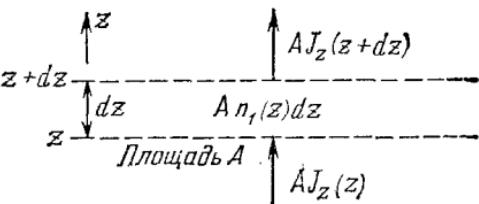


Рис. 8.8. Схема, иллюстрирующая сохранение числа меченых молекул при диффузии.

Эта формула является выражением того факта, что полное число меченых молекул не меняется. Воспользовавшись формулой (41), мы получим

$$\boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}}. \quad (43)$$

Это и есть уравнение в частных производных (так называемое *уравнение диффузии*), которому удовлетворяет величина  $n_1(z, t)$ .

*Вычисление коэффициента самодиффузии в разреженном газе.* В простом случае разреженного газа коэффициент самодиффузии можно получить с помощью тех же соображений, опирающихся на

понятие о средней длине свободного пробега, которые были нами использованы при рассмотрении вязкости и теплопроводности. Рассмотрим в газе некоторую плоскость  $z = \text{const}$ . Так как  $n_1 = n_1(z)$ , то среднее число молекул, пересекающих единицу площади в направлении снизу, равно  $\frac{1}{6} n_1 \bar{v}(z-l)$ , а в противоположном направлении

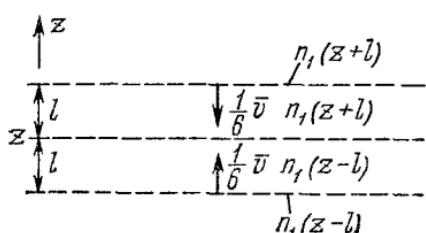


Рис. 8.9. Перенос меченых молекул через плоскость.

направлении  $\frac{1}{6} n_1 \bar{v}(z+l)$ . Поэтому результирующий поток молекул через

\*.) Мы говорим о *самодиффузии*, если «меченные» молекулы ничем кроме отметки не отличаются от остальных молекул среды. Более общим и более сложным случаем диффузии является диффузия различных молекул, например диффузия гелиевых молекул в аргоне.

единичную площадь поверхности в направлении  $+z$  равен

$$J_z = \frac{1}{6} \bar{v} n_1(z-l) - \frac{1}{6} \bar{v} n_1(z+l) = \\ = \frac{1}{6} \bar{v} \left[ n_1(z-l) - n_1(z+l) \right] = \frac{1}{6} \bar{v} \left[ -2 \frac{\partial n_1}{\partial z} l \right],$$

или

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}, \quad (44)$$

где

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l. \quad (45)$$

Из (44) следует, что поток  $J_z$  пропорционален градиенту концентрации, что согласуется с общей формулой (41). Выражение (45) дает приближенное значение коэффициента самодиффузии, выраженного через основные молекулярные величины. Используя (10) и (23):

$$l = \frac{1}{V^{2n\sigma}} = \frac{1}{V^{2\sigma}} \frac{kT}{\rho}$$

и

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

мы получим зависимость коэффициента самодиффузии  $D$  от температуры и давления

$$D \approx \frac{1}{V^{6/3}} \frac{1}{\rho\sigma} \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}}. \quad (46)$$

Таким образом, коэффициент самодиффузии оказывается зависящим от давления. При заданной температуре  $T$

$$D \propto \frac{1}{n} \propto \frac{1}{\rho}. \quad (47)$$

При заданном давлении

$$D \propto T^{3/2}, \quad (48)$$

если молекулы можно считать твердыми шарами, сечение которых не зависит от температуры.

Из (45) легко получить порядок величины  $D$  при комнатной температуре и атмосферном давлении:  $D \approx \frac{1}{3} \bar{v} l \sim \frac{1}{3} (5 \cdot 10^4) (3 \cdot 10^{-8}) \sim 0,5 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Измеренное на опыте значение  $D$  для азота  $N_2$  при  $T=273^\circ \text{ K}$  и атмосферном давлении равно  $0,185 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Сравнивая (45) с выражением для коэффициента вязкости, мы получаем

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho}, \quad (49)$$

где  $\rho$  — массовая плотность газа. Опыт дает для отношения  $(D\rho/\eta)$  значения, лежащие в области 1,3—1,5 вместо 1, следующей из (49). Имея в виду приближенный характер наших вычислений, такое согласие между опытом и теорией следует считать вполне удовлетворительным.

*Диффузия как задача о случайному блужданию.* Предположим, что в начальный момент времени  $t=0$  вблизи плоскости  $z=0$  находится  $N_1$  меченых молекул. Эти молекулы будут с течением времени диффундировать и распространяться на все увеличивающуюся часть пространства, как это показано на рис. 8.10. Число  $n_1(z, t)$  молекул в единице объема в любой точке  $z$  и в любой момент времени  $t$  может быть получено в результате решения уравнения диффузии (43). Другой подход к этой задаче заключается в том, что мы рассматриваем процесс диффузии как случайное блуждание меченых молекул. При этом, применив рассуждения, изложенные в главе 2, мы немедленно получим основные свойства процесса диффузии. Предположим, что смещения меченой молекулы после каждого столкновения статистически независимы, и обозначим через  $s_i$   $z$ -компоненту  $i$ -го смещения молекулы. Если молекула начинает движение с  $z=0$ , то  $z$ -компоненты ее положения после  $i$ -го смещения равна

$$z = \sum_{i=1}^N s_i. \quad (50)$$

Так как смещения молекулы случайны, то среднее значение смещения равно нулю:  $\bar{z}=0$ . Аналогично (2.49), мы получаем из (50) величину дисперсии:

$$\bar{s^2} = \sum_i \bar{s_i^2} + \sum_{i \neq j} \bar{s_i s_j}. \quad (51)$$

Смещения статистически независимы, поэтому  $\bar{s_i s_j} = \bar{s_i} \bar{s_j} = 0$  и (51) принимает вид

$$\bar{s^2} = N \bar{s^2}. \quad (52)$$

Если скорость молекулы  $v$ , то  $z$ -компонента ее смещения за время  $t'$  равна  $v_z t'$ . Средний квадрат смещения за среднее время смещения  $\tau$  равен

$$\bar{s^2} \approx \bar{v_z^2} \tau^2 = \frac{1}{3} \bar{v^2} \tau^2. \quad (53)$$

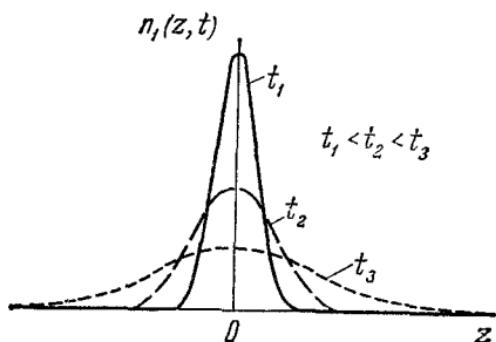


Рис. 8.10. Число  $n_1(z, t)$  меченых молекул в единице объема как функция координаты  $z$  в различные моменты времени. При  $t=0$  молекулы расположены вблизи плоскости  $z=0$ . Поверхность под всеми кривыми одна и та же и равна полному числу  $N_1$  меченых молекул.

Мы считали, что  $\bar{v^2} = \bar{v_x^2} + \bar{v_y^2} + \bar{v_z^2} = 3\bar{v_z^2}$ , так как  $\bar{v_x^2} = \bar{v_y^2} = \bar{v_z^2}$  из соображений симметрии. Далее, полное число смещений, совершаемых молекулой за время  $t$ , приблизительно равно  $t/\tau$ . Теперь из (53) мы получаем приближенное значение среднего квадрата смещения меченой молекулы

$$\bar{z^2} \approx \frac{t}{\tau} \left( \frac{1}{3} \bar{v^2} \tau^2 \right) = \left( \frac{1}{3} \bar{v^2} \tau \right) t. \quad (54)$$

Ширина кривых на рис. 8.10 характеризуется квадратным корнем из  $z^2$ , т. е. стандартным отклонением

$$\Delta z \equiv (\bar{z^2})^{1/2} \propto t^{1/2}.$$

Эта величина дает представление о том, как далеко «расползаются» молекулы, в начальный момент времени находившиеся у плоскости  $z=0$ . Она пропорциональна  $N^{1/2}$  или  $t^{1/2}$ . Полученный результат отражает статистический характер процесса диффузии. Можно показать, что формула (54) находится в согласии с выводами, следующими из уравнения диффузии (43), и с величиной коэффициента диффузии (45).

## 8.5. Электропроводность и перенос заряда

Рассмотрим систему (жидкость, твердое тело или газ), содержащую заряженные частицы, которые могут свободно перемещаться. Если приложить в направлении  $z$  слабое однородное электрическое поле  $\mathcal{E}$ , то возникнет неравновесная ситуация и в результате в направлении  $z$  будет течь ток. Рассмотрим некоторую плоскость  $z=\text{const}$  и определим плотность тока  $j_z$ :

$j_z$  — средняя величина электрического заряда, пересекающего единицу поверхности этой плоскости за единицу времени в направлении  $+z$ . (55)

Плотность тока в состоянии равновесия, когда  $\mathcal{E}=0$ , равна нулю, так как на заряженные частицы не действуют внешние силы. При достаточно малом электрическом поле можно ожидать следующей связи между плотностью тока и величиной электрического поля:

$$j_z = \sigma_e \mathcal{E} \quad (56)$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma_e$  называется *электрической проводимостью* системы, а формула (56) выражает собой *закон Ома*\*).

Рассмотрим теперь разреженный газ, состоящий из частиц с массой  $m$  и зарядом  $q$ , которые взаимодействуют с некоторой другой

\* ) Не смешивайте обозначение электрической проводимости с обозначением поперечного сечения рассеяния  $\sigma$ .