§ 11. Диффузия легкого газа в тяжелом

Явление диффузии в смеси двух газов мы изучим для некоторых частных случаев, допускающих сравнительно далеко идущее теоретическое исследование.

Обозначим плотности числа частиц двух компонент смеси через N_1 и N_2 и определим концентрацию смеси как $c = N_1/N$, где $N = N_1 + N_2$. Полная плотность числа частиц связана с давлением и температурой согласно $N = P/T$. Давление газа постоянно по его объему; концентрация же и температура пусть меняются вдоль оси x (допуская изменение температуры, мы тем самым включаем в рассмотрение также и термодиффузию).

Рассмотрим диффузию в смеси газов, из которых один («тяжелый») состоит из молекул с массой, большой по сравнению с массой частиц другого («легкого») газа. Легкий газ будем считать одноатомным. Поскольку средняя тепловая энергия поступательного движения всех частиц (при заданной температуре) одинакова, то средняя скорость тяжелых молекул мала по сравнению со скоростью легких и их можно рассматривать приближенно как неподвижные. При столкновении легкой частицы с тяжелой последнюю можно считать остающейся неподвижной; скорость же легкой частицы меняет направление, оставаясь неизменной по своей абсолютной величине.

В этом параграфе рассмотрим случай, когда концентрация легкого газа в смеси мала (пусть это будет газ *1*). Тогда столкновения его атомов друг с другом относительно редки и можно считать, что легкие частицы сталкиваются только с тяжелыми[1]).

В общем случае произвольной газовой смеси для функции распределения частиц каждой из компонент смеси должно быть составлено свое кинетическое уравнение, в правую сторону которого входит сумма интегралов столкновений частиц данной компоненты с частицами ее же и других компонент. В рассматриваемом частном случае, однако, целесообразно произвести вывод упрощенного кинетического уравнения заново.

Искомое уравнение должно определять функцию распределения частиц легкого газа; обозначим ее через $f(\mathbf{p}, x)$. В сделанных предположениях столкновения легких частиц с тяжелыми не меняют распределения последних, и в задаче о диффузии это распределение можно считать заданным.

Пусть θ — угол между направлением импульса легкой частицы $\mathbf{p} = m_1\mathbf{v}$ и осью x. В силу симметрии условий задачи очевидно, что функция распределения будет зависеть (помимо переменных p и x) только от угла θ. Обозначим посредством $d\sigma = F(p, \alpha)\, do'$

---

[1]) Кинетическая теория такой газовой модели была впервые развита *Лоренцем* (*H. A. Lorentz*, 1905).

сечение столкновений, в результате которых легкая частица, имевшая импульс $\mathbf{p}$, приобретает импульс $\mathbf{p}'=m\mathbf{v}'$, направленный в элементе телесных углов do'; α есть угол между векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ (абсолютные величины которых одинаковы). Вероятность частице испытать такое столкновение на единице пути есть $N_2\,d\sigma$, где N_2 — плотность числа тяжелых частиц. Вероятность же, отнесенная к единице времени, получается умножением еще на скорость частицы: $N_2 v\,d\sigma$.

Рассмотрим частицы, находящиеся в заданной единице объема и обладающие импульсом в заданном интервале абсолютных значений dp, направленным в элементе телесных углов do. Число таких частиц есть $f\,d^3p=f(p,\theta,x)\,p^2dp\,do$. Из них в единицу времени в результате столкновений приобретет импульс $\mathbf{p}'$, направленный в do',

$$f(p,\theta,x)\,p^2dp\,do\cdot N_2vF(p,\alpha)\,do'$$

частиц. Всего, следовательно, изменит направление импульса

$$d^3p\int N_2vf(p,\theta,x)\,F(p,\alpha)\,do'$$

частиц.

Наоборот, из числа частиц в $d^3p'=p'^2\,dp'\,do'$ приобретет скорость, направленную в do,

$$f(p',\theta',x)\,p'^2\,dp'\,do'\cdot N_2v'F(p',\alpha)\,do$$

частиц. Поскольку $p'=p$, то для полного числа частиц, приобретающих в результате столкновений скорость в d^3p, имеем

$$d^3p\int N_2vf(p,\theta',x)\,F(p,\alpha)\,do'.$$

Таким образом, изменение числа частиц в элементе d^3p равно разности

$$d^3p\cdot N_2v\int F(p,\alpha)\,[f(p,\theta',x)-f(p,\theta,x)]\,do'.$$

С другой стороны, это изменение должно быть равно полной производной по времени

$$d^3p\,\frac{df}{dt}=d^3p\cdot\mathbf{v}\nabla f=d^3p\,\frac{\partial f}{\partial x}\,v\cos\theta.$$

Приравняв оба выражения, получим искомое кинетическое уравнение в виде

$$v\cos\theta\,\frac{\partial f}{\partial x}=N_2v\int F(p,\alpha)\,[f(p,\theta',x)-f(p,\theta,x)]\,do'\equiv \mathrm{St}\,f. \qquad (11,1)$$

Отметим, что правая сторона этого уравнения обращается в нуль для любой функции f, не зависящей от направления $\mathbf{p}$, а не только для максвелловской функции f_0, как это имеет место для уравнения Больцмана. Это обстоятельство связано с предположением о неизменности величины импульса при рассеянии легких частиц на тяжелых: очевидно, что такие столкновения оставляют стационарным любое распределение легких частиц по энергиям. Фактически уравнение (11,1) отвечает лишь нулевому приближению по малой величине m_1/m_2, и уже в следующем приближении появляется релаксация по энергии.

Если градиенты концентрации и температуры не слишком велики (величины мало меняются на расстояниях порядка длины свободного пробега), то можно искать f в виде суммы

$$f = f_0(p, x) + \delta f(p, \theta, x),$$

где δf — малая поправка к локально-равновесной функции распределения f_0, линейная по градиентам c и T. В свою очередь ищем δf в виде

$$\delta f = \cos\theta \cdot g(p, x), \tag{11,2}$$

где g — функция только от p и x. При подстановке в (11,1) в левой стороне уравнения достаточно оставить только член с f_0; в интеграле же столкновений член с f_0 выпадает:

$$\mathrm{St}\, f = gN_2 v \int F(p, \alpha)(\cos\theta' - \cos\theta)\, do';$$

независящая от углов функция g вынесена из-под знака интеграла.

Этот интеграл можно упростить. Выберем в качестве полярной оси для отсчета углов направление импульса $\mathbf{p}$. Пусть φ и φ' — азимуты направлений оси x и импульса $\mathbf{p}'$ относительно полярной оси. Тогда

$$\cos\theta' = \cos\theta\cos\alpha + \sin\theta\sin\alpha\cos(\varphi - \varphi').$$

Элемент телесных углов $do' = \sin\alpha\, d\alpha\, d\varphi'$, поскольку α — полярный угол для импульса $\mathbf{p}'$. Интеграл от члена с $\cos(\varphi - \varphi')$ обращается в нуль при интегрировании по $d\varphi'$. В результате найдем, что

$$\mathrm{St}\, f = -N_2\sigma_t(p)\, vg\cos\theta = -N_2\sigma_t(p)\, v\delta f, \tag{11,3}$$

где введено обозначение

$$\sigma_t(p) = 2\pi \int F(p, \alpha)(1 - \cos\alpha)\sin\alpha\, d\alpha = \int (1 - \cos\alpha)\, d\sigma; \tag{11,4}$$

величину σ_t называют *транспортным сечением* столкновений.

Из уравнения (11,1) находим теперь

$$g(p, x) = -\frac{1}{N_2\sigma_t}\frac{\partial f_0}{\partial x}. \tag{11,5}$$

Диффузионный поток $\mathbf{i}$ есть, по определению, плотность потока молекул одной из компонент смеси (в данном случае — легкой). Он вычисляется по функции распределения как интеграл

$$\mathbf{i}=\int f\mathbf{v}\,d^3p, \tag{11,6}$$

или, поскольку вектор $\mathbf{i}$ направлен по оси x,

$$i=\int\cos\theta\cdot fv\,d^3p=\int\cos^2\theta\cdot gv\,d^3p \tag{11,7}$$

(член с f_0 обращается в нуль при интегрировании по углам). Подставив сюда (11,5), получим

$$i=-\frac{1}{N_2}\frac{\partial}{\partial x}\int\frac{f_0 v\cos^2\theta}{\sigma_t(p)}d^3p=-\frac{1}{3N_2}\frac{\partial}{\partial x}\int\frac{f_0 v}{\sigma_t}d^3p.$$

Это выражение можно записать в виде

$$i=-\frac{1}{3N_2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{N_1\left\langle\frac{v}{\sigma_t}\right\rangle\right\},$$

где усреднение приводится по максвелловскому распределению. Наконец, вводим концентрацию $c=N_1/N\approx N_1/N_2$ (напомним, что по предположению $N_2\gg N_1$) и заменяем $N_2\approx N=P/T$. С учетом постоянства давления получим в результате

$$i=-\frac{T}{3}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{c}{T}\left\langle\frac{v}{\sigma_t}\right\rangle\right\}=-\frac{1}{3}\left\langle\frac{v}{\sigma_t}\right\rangle\frac{\partial c}{\partial x}-\frac{cT}{3}\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left\langle\frac{v}{\sigma_t}\right\rangle\right]\frac{\partial T}{\partial x}. \tag{11,8}$$

Эту формулу надо сравнить с феноменологическим выражением диффузионного потока

$$i=-ND\left(\nabla c+\frac{k_T}{T}\nabla T\right), \tag{11,9}$$

заключающим в себе определения *коэффициента диффузии* D и *термодиффузионного отношения* k_T (*коэффициентом* же *термодиффузии* называют произведение $D_T=Dk_T$; см. VI, § 58)[1]). Таким образом, находим

$$D=\frac{T}{3P}\langle v/\sigma_t\rangle, \tag{11,10}$$

$$k_T=cT\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{\langle v/\sigma_t\rangle}{T}. \tag{11,11}$$

При диффузионном равновесии в неравномерно нагретом газе устанавливается такое распределение концентраций, при котором диффузионный поток $\mathbf{i}=0$. Приравняв постоянной выражение,

---

[1]) Явление термодиффузии было предсказано *Энскогом* (1911) именно для рассматриваемой здесь модели газовой смеси.

стоящее в фигурных скобках в (11,8), получим

$$c = \mathrm{const}\,\frac{T}{\langle v/\sigma_t\rangle}. \qquad (11,12)$$

Предполагая сечение σ_t не зависящим от скорости и заметив, что $\langle v\rangle \sim (T/m_1)^{1/2}$, найдем, что при диффузионном равновесии в смеси с малой концентрацией легкого газа последняя пропорциональна $\sqrt{T}$; другими словами, легкий газ концентрируется в местах с большей температурой.

По порядку величины коэффициент диффузии

$$D \sim \bar{v}l, \qquad (11,13)$$

где $\bar{v}$—средняя тепловая скорость молекул легкого газа, а $l \sim 1/N\sigma$—длина свободного пробега. Напомним известный элементарный вывод этой формулы. Число молекул газа 1, проходящих слева направо в 1 с через единичную площадку, перпендикулярную оси x, равно по порядку величины произведению $N_1\bar{v}$, причем плотность N_1 должна быть взята на расстоянии l влево от площадки, т. е. в тех местах, откуда молекулы достигают эту площадку уже без столкновений. Аналогичным образом определяется число молекул, пересекающих ту же площадку справа налево, а разность обоих чисел дает диффузионный поток:

$$i \sim N_1(x-l)\,\bar{v} - N_1(x+l)\,\bar{v} \sim -l\bar{v}\frac{dN_1}{dx},$$

откуда и следует (11,13)[1]).

§ 12. Диффузия тяжелого газа в легком

Рассмотрим теперь обратный предельный случай, когда мала концентрация тяжелого газа в смеси. В этом случае коэффициент диффузии можно вычислить косвенным способом, не прибегая к помощи кинетического уравнения. Именно, определим так называемую *подвижность* частиц тяжелого газа, предполагая его находящимся во внешнем поле. Подвижность же b связана с коэффициентом диффузии этих же частиц известным

---

[1]) Диффузия, теплопроводность и вязкость осуществляются одним и тем же механизмом — непосредственным молекулярным переносом. Теплопроводность можно рассматривать как «диффузию энергии», а вязкость — как «диффузию импульса». Поэтому можно утверждать, что коэффициент диффузии D, температуропроводность $\chi = \varkappa/Nc_p$ и кинематическая вязкость $\nu = \eta/Nm$ имеют один и тот же порядок величины, откуда и получаются формулы (7,10) для теплопроводности и (8,11) для вязкости.