

газовая система стремится к равновесию. Микроскопически переход к равновесию реализуется через многочисленные столкновения молекул друг с другом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (33.24)$$

Учитывая, что $\frac{df_0}{dt} = 0$, перепишем уравнение (33.24) в виде

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau}.$$

Его решением является функция

$$f - f_0 = g(\vec{v}) e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (33.25)$$

Неизвестная функция $g(\vec{v})$ находится из начальных условий. Формула (33.25) подтверждает истолкование величины τ как времени релаксации.

Численные оценки и эксперимент показывают, что скорости молекул выравниваются быстро, после нескольких соударений. Поэтому по порядку величины τ в несколько раз больше времени свободного пробега. Часто можно пренебречь зависимостью параметра τ от скорости и для грубой оценки приравнять τ среднему времени свободного пробега.

§ 34. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

34.1. Уравнение баланса для переносимой физической величины

Как уже неоднократно указывалось, равновесная система характеризуется полной однородностью во всех возможных отношениях. Напротив, неравновесным термодинамическим системам свойственно наличие разностей температур, давлений, концентраций вещества между различными точками системы. Подобные неоднородности вызывают передачу какой-либо характеристики: теплоты, импульса, числа частиц и т. д. от одной части системы к другой. Интенсивность процессов переноса принято определять вектором плотности потока. Мы будем обозначать его через \vec{j}_Z , если речь идет о потоке аддитивной физической величины Z . Направление вектора в каждой точке совпадает с направлением переноса величины Z . Длина вектора численно равна количеству Z , переносимому в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной вектору плотности потока.

Выделим внутри системы постоянный объем. Количество Z внутри объема равно

$$Z_V = \int_V \tilde{Z} d\tau,$$

где $d\tau = dx dy dz$, а \tilde{Z} — плотность, т. е. количество этой величины,

приходящееся на единицу объема. В общем случае Z_V изменяется со временем вследствие двух причин. Во-первых, через поверхность выделенного объема S ежесекундно выносится количество Z , равное

$$\oint_S \vec{j}_Z d\vec{S}.$$

Во-вторых, величина Z_V изменяется в результате процессов, протекающих внутри объема. Интенсивность внутренних процессов описывается с помощью плотности источников q_Z , которая показывает, какое количество Z создается в единице объема за единицу времени. В итоге

$$\frac{dZ_V}{dt} = - \oint_S \vec{j}_Z d\vec{S} + \int_V q_Z d\tau. \quad (34.1)$$

Сравнение этого равенства с формулой (33.6) позволяет записать дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{j}_Z + q_Z, \quad (34.2)$$

выражающее баланс Z в каждой точке (см. также (33.7)). С термодинамической точки зрения важно, что уравнение баланса (34.2) связывает потоки со скоростью изменения термодинамических параметров системы.

34.2. Явления диффузии и теплопроводности. Термодиффузия

Естественно ожидать наличие связей между причинами, вызывающими потоки, и величинами, характеризующими интенсивность потоков. Обратимся к данным опыта. Наличие разности температур вызывает переход теплоты от более нагретых областей к менее нагретым. При небольших градиентах передача тепловой энергии осуществляется путем теплопроводности. Это явление описывается феноменологическим законом Фурье

$$\vec{j}_Q = -\chi \operatorname{grad} T, \quad (34.3)$$

где χ — коэффициент теплопроводности, зависящий от свойств вещества и температуры.

Неодинаковость плотности вещества в системе вызывает переход частиц в направлении, противоположном градиенту плотности. В этом состоит явление диффузии в однородной по химическому составу системе. На основании опытных данных для явления диффузии было найдено

$$\vec{j}_N = -D' \operatorname{grad} \rho, \quad (34.4)$$

где ρ — плотность вещества, а D' — коэффициент диффузии.

С термодинамической точки зрения причиной диффузии более

логично считать наличие градиента химического потенциала, а не плотности. В случае газов зависимость μ от ρ известна. Согласно формуле (1) задачи 5.1. для идеального газа

$$\mu = kT \ln \rho \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2}; \quad \rho = \frac{N}{V}.$$

Отсюда

$$\text{grad } \mu = \frac{kT}{\rho} \text{grad } \rho$$

и

$$\vec{j}_N = -D \text{grad } \mu, \quad (34.5)$$

где

$$D = \frac{\rho D'}{kT}.$$

Опыт показывает, что если два или более явлений переноса протекают в системе одновременно, то появляются новые эффекты. При наличии теплопроводности и электропроводности возникает термоэлектричество, диффузия и теплопроводность вызывают термодиффузию.

Математически дополнительные эффекты описываются путем прибавления добавочных членов в соответствующие термодинамические соотношения. Формула

$$\vec{j}_N = -D \text{grad } \mu - \gamma \text{grad } T \quad (34.6)$$

учитывает, что поток частиц вызывается не только градиентом химического потенциала (диффузия), но и наличием разности температур между различными точками системы (термодиффузия).

Термодиффузия приводит к тому, что в смеси молекул разной массы при наличии градиента температуры создается разность концентраций частиц каждого сорта. Это явление используется, например, для разделения изотопов урана.

34.3. Молекулярно-кинетическая теория диффузии и теплопроводности

Как уже говорилось, основная задача статистической теории неравновесных процессов состоит в выводе макроскопических соотношений, описывающих отдельные явления, на основе некоторой модели микроскопического движения в системе.

В качестве примера статистического исследования неравновесных процессов рассмотрим молекулярно-кинетическую теорию явлений теплопроводности и диффузии в газах. Используем модель идеального газа. Газ считается настолько разреженным, что принимаются во внимание только парные соударения. В то же время будем полагать, что плотность газа еще достаточно велика, чтобы длина свобод-

ного пробега была на много порядков меньше размеров сосуда, в котором находится газ. Напомним, как определяется эта величина, которая нам понадобится в дальнейшем. Средняя длина свободного пробега l равна произведению средней скорости движения частиц \bar{v} на среднее время между двумя соударениями \bar{t} :

$$l = \bar{v}\bar{t}.$$

Если частица A движется относительно неподвижной молекулы B со скоростью \vec{v}_0 , то столкновение между ними неизбежно при условии, что B попадает в объем круглого цилиндра с осью, направленной вдоль вектора \vec{v}_0 , площадью основания πd^2 , где d — диаметр молекулы, и длиной образующей $v_0 t$ (см. рис. 45). Пусть v_0 — средняя скорость относительного движения молекул. Тогда $t = \bar{t}$, если выделенный объем цилиндра содержит одну частицу. Пусть плотность газа ρ . Согласно сделанному допущению $\rho \pi d^2 v_0 t = 1$.

В задаче 1.6 было показано, что $v_0 = \bar{v}\sqrt{2}$. Отсюда получаем:

$$\bar{t} = \frac{1}{\rho \pi d^2 \bar{v} \sqrt{2}}$$

и

$$l = \frac{1}{\rho \pi d^2 \sqrt{2}}. \quad (34.7)$$

Все явления переноса связаны с неравновесными состояниями вещества. Однако при малых отклонениях от равновесия допустимо предполагать, что распределение молекул по скоростям в каждой точке является максвелловским. Для упрощения выкладок сделаем еще более грубое предположение, что все частицы имеют одну и ту же скорость, равную \bar{v} . В виду полной изотропии хаотического движения молекул в любом объеме примерно шестая часть из них движется вдоль оси Ox , столько же — в противоположном направлении и то же самое — в отношении осей Oy и Oz .

Выделим плоскость, перпендикулярную оси Ox и проходящую через произвольную точку x_0 . Рассмотрим два слоя газа толщиной l , прилегающие к этой плоскости слева и справа (см. рис. 35, где нужно положить $\Delta = l$). Если изучается диффузия, то предполагается, что температура, а стало быть, и средняя скорость движения частиц в этих слоях одна и та же. Однако плотность газа различна: в слое слева она равна $\rho(x_0 - l)$, а в слое справа — $\rho(x_0 + l)$.

Диффузия осуществляется за счет локального хаотического движения частиц. Среднее число молекул, проходящих через единичную площадку в плоскости $x = x_0$ в направлении оси Ox за время \bar{t} , равно

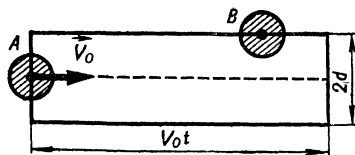


Рис. 45

$$\frac{1}{6} l \rho (x_0 - l).$$

Так как частицы сместятся на расстояния, меньшие или равные длине свободного пробега, то столкновения учитывать не нужно.

В обратном направлении за то же время пройдет

$$\frac{1}{6} l \rho (x_0 + l)$$

частиц. Результирующий поток оказывается равным

$$\frac{l}{6} [\rho (x_0 - l) - \rho (x_0 + l)].$$

Будем считать, что плотность газа мало изменяется на расстояниях порядка длины свободного пробега l . Тогда

$$\frac{l}{6} [\rho (x_0 - l) - \rho (x_0 + l)] \approx -\frac{l^2}{3} \left(\frac{d\rho}{dx} \right)_{x=x_0}. \quad (34.8)$$

Если найденную величину (34.8) разделить на время \bar{t} , то получим плотность потока:

$$(j_N)_x = -D' \frac{d\rho}{dx},$$

где

$$D' = \frac{l\bar{v}}{3}. \quad (34.9)$$

Формула (34.9) качественно правильно передает зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления (через посредство l и \bar{v}). Однако, как следствие ряда допущений, сделанных при выводе, числовой коэффициент $\frac{1}{3}$ в формуле (34.9) не является надежным, хотя и верен по порядку величины, если это соотношение применять к реальным газам.

Рассмотрим процесс теплопроводности. Механизм переноса теплоты в газах существенно отличается от способа передачи теплоты в твердых телах. В кристалле частицы не переходят с места на место, но при взаимодействии передают друг другу энергию. В газах же перенос теплоты осуществляется за счет хаотического движения частиц. Молекула, пройдя отрезок l , переносит и порцию энергии на это расстояние. Если плотность газа всюду постоянна, то число частиц, проходящих через плоскую поверхность за некоторое время в одну сторону, в среднем равно числу частиц, проходящих через эту поверхность за то же время в обратную сторону. Тем не менее поток энергии не равен нулю, если вещество в слое слева и в слое справа имеет разную температуру.

Обратимся снова к рисунку 35. Пусть температура газа в слое слева от плоскости $x = x_0$ равна $T(x_0 - l)$, в слое справа — $T(x_0 + l)$. В соответствии с температурой в этих слоях будет различна средняя

энергия частиц. Слева она равна $\frac{3}{2}kT(x_0 - l)$, а справа — $\frac{3}{2} \times kT(x_0 + l)$. За время \bar{t} через единицу площади выделенной поверхности пройдет слева направо $\frac{1}{6} \rho l$ частиц и они перенесут энергию, равную

$$\frac{1}{6} \rho l \frac{3}{2} kT(x_0 - l).$$

Энергия, перенесенная справа налево за то же время, будет равна

$$\frac{1}{6} \rho l \frac{3}{2} kT(x_0 + l).$$

Результирующий поток энергии вдоль оси Ox

$$\frac{k\rho l}{4} [T(x_0 - l) - T(x_0 + l)] \approx -\frac{k\rho l^2}{2} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=x_0}.$$

Следовательно, плотность потока окажется равной

$$(j_Q)_x = -\frac{k\rho l \bar{v}}{2} \frac{dT}{dx},$$

т. е. выведен закон Фурье (34.3). Отсюда получаем коэффициент теплопроводности в одноатомном газе

$$\chi = \frac{1}{2} k\rho l \bar{v}. \quad (34.10)$$

Согласно (34.7) $l \sim \frac{1}{\rho}$, а средняя скорость частиц $\bar{v} \sim \sqrt{T}$. Поэтому χ не зависит от плотности и пропорционален \sqrt{T} . Этот вывод согласуется с экспериментальными данными.

Формулы (34.9) и (34.10) могут быть уточнены, если учитывать максвелловское распределение молекул по скоростям. Описание третьего упоминавшегося в данном параграфе явления — термодиффузии — в рамках кинетической теории более сложно, и мы его не приводим.

§ 35. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Наиболее полной и глубокой теорией необратимых процессов может быть статистическая теория. На ее основе должны быть найдены все макроскопические закономерности для неравновесных систем. Но эта программа до сих пор не выполнена. Поэтому в последние десятилетия построена термодинамика необратимых явлений как обобщение классической термодинамики и экспериментальных закономерностей, найденных для отдельных неравновесных процессов.

В предыдущих параграфах относительно неравновесных систем делались лишь общие заключения, которые сводились, в сущности,