

В примере воды, нагреваемой в котле, некоторое количество внутренней энергии передается через воду путем теплопроводности воды, но это количество крайне незначительно в сравнении с тем количеством энергии, перенос которого производится путем конвекции.

В отличие от всех остальных жидкостей жидкий гелий, так называемый «жидкий гелий II», при крайне низких температурах (ниже 2,19°K) обладает аномально большой теплопроводностью, равной  $190 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ . Измерения П. Л. Капицы (в 1938 г.) показали, что жидкий гелий II обладает также чрезвычайно малой вязкостью (вязкость жидкого гелия II в миллион раз меньше вязкости газообразного водорода). Аномально большую теплопроводность жидкого гелия II можно объяснить тем, что благодаря малой вязкости (*сверхтекучести*) в жидком гелии II чрезвычайно легко образуются конвекционные потоки, которые и осуществляют перенос тепла.

### § 92. Диффузия (закон Фика)

В предыдущих параграфах были рассмотрены характерные черты молекулярно-теплого движения, тепловое равновесие и процессы, происходящие, когда тепловое равновесие нарушено (излучение, теплопроводность и конвекция). Все это еще не дает, однако, полного представления о молекулярно-тепловом движении. Мы должны обратиться к явлению диффузии — к явлению, которое обязывает нас перейти от понятия теплового равновесия к понятию термодинамического равновесия.

*Диффузией* называется обусловленный хаотическим движением молекул процесс постепенного взаимного проникновения двух веществ, граничащих друг с другом. Один из первых опытов по исследованию диффузии был сделан немецким физиком Лошмидтом. Он взял две стеклянные трубки, закрытые с одного конца, имевшие в длину около полметра, в диаметре 2,5 см; одну трубку он наполнил углекислым газом, а другую — водородом и поместил их в вертикальном положении так, что открытые концы трубок соприкасались. При этом трубка с углекислым газом была внизу (последнее было необходимо для того, чтобы смешение обоих газов происходило лишь вследствие молекулярных движений, а не вследствие различной тяжести этих газов). Содержимое трубок было исследовано через полчаса; оказалось, что в верхнюю трубку проникло из нижней 37% углекислого газа.

Если бы молекулы газа вообще не сталкивались, то благодаря своим большим скоростям они уже за малую часть секунды пробежали бы значительные расстояния по прямой линии. Поэтому процесс смешения двух газов, соприкасающихся друг с другом, шел бы чрезвычайно быстро. Опыт Лошмидта показывает, что в действительности диффузия газа происходит не особенно быстро. Это видно уже из обыденных явлений: например, если в одном углу комнаты

открыт флакон с духами и если воздух в комнате находится в макроскопическом покое, то пройдет немало времени, прежде чем мы почувствуем появление запаха духов в противоположном углу комнаты.

Сравнительная медленность процесса диффузии является результатом молекулярных столкновений, вследствие которых молекула может быть отброшена назад в ту сторону, откуда она пришла. Мы знаем, что в результате столкновений молекула описывает чрезвычайно запутанную зигзагообразную траекторию; за 1 сек. она пройдет по этой траектории несколько сот метров и все-таки может находиться очень недалеко от исходного положения. Поэтому процесс диффузии газов протекает тем медленнее, чем больше число столкновений, испытываемых молекулой в секунду, или, другими словами, чем меньше средний свободный пробег молекулы.

Два соприкасающихся газа всегда диффундируют друг в друга (за исключением того случая, если они моментально соединяются химически). Этого нельзя сказать без некоторых оговорок про жидкости. Две жидкости неограниченно диффундируют друг в друга лишь в том случае, если они способны смешиваться друг с другом. Поэтому можно, например, наблюдать взаимную диффузию воды и спирта, воды и эфира, керосина и растительного масла. Но имеются жидкости, которые не вполне смешиваются друг с другом. При слиянии таких жидкостей вначале наблюдается диффузия, но когда некоторое количество первой жидкости растворится во второй и некоторое количество второй жидкости растворится в первой, то диффузия приостанавливается и сколь бы долго эти растворы ни находились в соприкосновении, их химический состав больше не изменяется (наступает термодинамическое равновесие, § 98). Некоторые жидкости так мало растворимы друг в друге, что диффузия одной жидкости в другую практически не наблюдается (например, вода и ртуть).

Диффузия жидкостей наблюдается особенно легко в том случае, если одна из жидкостей бесцветна, а другая окрашена. Можно применить, например, воду и раствор медного купороса в воде. Стекланный цилиндр наполняют до половины водой, а затем при помощи воронки с длинной трубкой наливают на дно цилиндра более тяжелый раствор медного купороса. Граница между обеими жидкостями, вначале резкая, станет постепенно размываться, но для полного смешения обеих жидкостей потребуется несколько месяцев. Это показывает, что число столкновений, испытываемых молекулой в жидкой среде, во много раз больше, чем для случая среды газообразной. Причина этого, понятно, заключается в том, что в единице объема жидкостей содержится гораздо большее число молекул, чем в единице объема газа.

Закон диффузии в жидкой среде (пригодный также и для среды газообразной) был найден немецким физиком Фиком. Этот закон

выражается формулой

$$m = D \frac{c_1 - c_2}{l} St, \quad (10)$$

где  $m$  есть количество диффундирующего вещества (например, медного купороса), проходящего за время  $t$  через площадку  $S \text{ см}^2$ , расположенную перпендикулярно к направлению, в котором движется вещество<sup>1)</sup>;  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации диффундирующего вещества<sup>2)</sup> в двух слоях, отстоящих друг от друга на расстоянии  $l$ ; наконец,  $D$  — коэффициент диффузии. Этот коэффициент зависит от природы среды, от природы диффундирующего вещества и от условий, при которых находятся среда и диффундирующее вещество (для жидкостей — от температуры, для газов — от температуры и от плотности). При этом предполагается, что концентрация в жидком или газообразном столбе изменяется равномерно по длине столба, т. е.  $\frac{c_1 - c_2}{l} = \text{const}$ , и что столб находится в установившемся состоянии, т. е. в каждом сечении его концентрация с течением времени не меняется.

В более общем виде закон Фика может быть выражен следующей формулой:

$$\delta m = D \frac{dc}{dl} dS dt, \quad (11)$$

*т. е. количество вещества  $\delta m$ , диффундирующее за промежуток времени  $dt$  через площадку  $dS$ , нормальную к той линии  $l$ , вдоль которой происходит диффузия, пропорционально времени  $dt$ , площади  $dS$  и градиенту концентрации  $\frac{dc}{dl}$ .*

Из приведенных формул легко видеть, что коэффициент диффузии  $D$  численно равен количеству диффундирующего вещества, проникающего за единицу времени через единицу поверхности при условии, что разность концентраций на двух поверхностях, отстоящих друг от друга на единицу длины, равна единице.

Нетрудно сообразить, что размерность коэффициента диффузии  $[D] = L^2 T^{-1}$ . В абсолютной системе единиц коэффициент диффузии  $D$  измеряется в  $\text{см}^2/\text{сек}$ . Для разных газов при нормальных условиях  $D$  имеет значения примерно от 0,1 до 1  $\text{см}^2/\text{сек}$ , для жидкостей  $D \approx 1 \text{ см}^2/\text{сутки}$  (т. е. в  $10^5$  раз меньше, чем для газов).

Сравнивая формулу, выражающую закон Фика, с формулами, выражающими закон Фурье для теплопроводности и закон Ома для электрического тока, легко заметить, что все три закона формально аналогичны. В случае диффузии разность концентраций играет ту же роль, какую играют разность температур в явлении теплопроводности и разность потенциалов в явлении электрического тока.

<sup>1)</sup> В обоих вышеописанных опытах эту площадку надо мыслить, очевидно, как горизонтальную.

<sup>2)</sup> Концентрация вещества, примешанного к данной среде, измеряется количеством вещества, содержащегося в единице объема.

Строгая экспериментальная проверка закона Фика была произведена Н. А. Умовым в 1888—1891 гг. Умов показал, что закон Фика точен только для случаев полной изотермичности среды и малых концентраций растворов.

В любом однородном веществе, газообразном или жидком, молекулы одной части вещества непрерывно диффундируют в другую часть вещества; это — так называемая *самодиффузия*. В последнее время самодиффузия была исследована экспериментально; для этой цели вносят в некоторый участок вещества небольшое количество радиоактивной разновидности молекул того же вещества и следят за распространением радиоактивных свойств по всей массе вещества.

Коэффициент самодиффузии газа, как было теоретически установлено Максвеллом, равен произведению одной трети средней скорости молекул на их среднюю длину свободного пробега:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (12)$$

Эту формулу можно было бы вывести посредством таких же простых рассуждений, которые приведены далее (в §§ 93 и 94) для вывода аналогичных формул, определяющих коэффициенты теплопроводности и вязкости газов. Но обычно в приложениях физики приходится иметь дело не с самодиффузией, а с взаимной диффузией веществ. В этом случае теоретический расчет более сложен. Однако в итоге оказывается, что коэффициент взаимодиффузии газов может быть вычислен «по правилу смешения» из коэффициентов самодиффузии обоих газов, а именно: если  $D_{11}$  — коэффициент самодиффузии первого газа,  $D_{22}$  — коэффициент самодиффузии второго газа, а  $n_1$  и  $n_2$  — числа молекул каждого из этих газов в единице объема смеси газов в том месте, где нас интересует ход взаимной диффузии, то

$$D_{12} = \frac{n_1 D_{11} + n_2 D_{22}}{n_1 + n_2}.$$

Это уравнение справедливо только в том случае, когда газы диффундируют друг в друга, находясь под одинаковым давлением  $p = (n_1 + n_2)kT = \text{const}$ ; в этом случае диффузионный поток стационарен и суммарная концентрация обоих газов в разных участках смеси одинакова и неизменна во времени, т. е.  $n_1 + n_2 = \text{const}$ . При указанном условии коэффициент диффузии первого газа во второй равен коэффициенту диффузии второго газа в первый:  $D_{12} = D_{21}$ .

Коэффициенты самодиффузии и взаимодиффузии зависят от плотности газа в такой же мере, как и свободный пробег; свободный пробег обратно пропорционален плотности газа (§ 89), поэтому и коэффициент диффузии обратно пропорционален плотности газа. Если

$D_0$  — коэффициент диффузии при давлении  $p_0$  и абсолютной температуре  $T_0$ , то при давлении  $p$  и температуре  $T$  коэффициент диффузии газа будет:

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \left( \frac{p_0}{p} \right). \quad (13)$$

Что касается зависимости коэффициента диффузии от процентного состава смеси газов (от отношения  $\frac{n_1}{n_2}$ ), то опыт в согласии с уточненной теорией показывает, что коэффициент диффузии мало изменяется при изменении процентного состава смеси.

Коэффициенты самодиффузии и взаимодиффузии некоторых газов при нормальной температуре и плотности (при  $p = 1 \text{ ат}$  и  $0^\circ \text{C}$ ) приведены в помещенных ниже таблицах.

Коэффициенты самодиффузии газов  $D$  в  $\text{см}^2/\text{сек}$

Водород . . . . .	1,29
Кислород . . . . .	0,19
Окись углерода . . . . .	0,17
Углекислота . . . . .	0,11
Пары воды (при $100^\circ \text{C}$ ) . . . . .	0,13

Коэффициенты взаимодиффузии газов  $D$  в  $\text{см}^2/\text{сек}$

Водород — кислород . . . . .	0,70	Кислород — воздух . . . . .	0,18
Водород — азот . . . . .	0,67	Углекислота — воздух . . . . .	0,14
Водород — углекислота . . . . .	0,55	Пары воды — воздух . . . . .	0,22
Кислород — азот . . . . .	0,18	Пары эфира — воздух . . . . .	0,078
Кислород — углекислота . . . . .	0,14	Пары нафталина — воздух . . . . .	0,051

Для жидкостей коэффициент диффузии имеет величину, как уже упоминалось выше, в сотни тысяч раз меньшую, чем для газов. Например, коэффициент диффузии поваренной соли в воде при  $10^\circ \text{C}$  равен:

$$D = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек} = 0,93 \text{ см}^2/\text{сутки}.$$

Коэффициент диффузии сахара в воде почти в три раза меньше, чем указанный коэффициент диффузии поваренной соли. Наибольшую величину имеет коэффициент диффузии водорода в воде — около  $4 \text{ см}^2/\text{сутки}$  (при  $10^\circ \text{C}$ ).

Сопоставляя диффузию в жидкостях и в газах, следует отметить, что в жидких растворах часто реализуются весьма большие градиенты концентраций. Поэтому интенсивность диффузионного потока в жидкостях часто оказывается вовсе не такой малой, как это можно было бы ожидать, судя по малой величине коэффициента диффузии.

Явление диффузии играет большую роль в природе и технике. Корни растений захватывают необходимые для растения вещества из почвенных вод благодаря диффузионному потоку внутрь корней. Интенсивность этого диффузионного потока поддерживается тем, что внутри корней нужные для растения вещества быстро «усваиваются», т. е. химически преобразуются, так что концентрация этих веществ у поверхности корней оказывается все время пониженной, что и вызывает диффузию нужных веществ из окружающей почвы к корням. Что же касается бесполезных и вредных для растения веществ, то они не перерабатываются растением в другие вещества, и поэтому их концентрация внутри и у поверхности корней быстро сравнивается с концентрацией этих веществ в окружающей почве; это приостанавливает диффузионный приток. Таким образом, диффузия помогает растению осуществить «выбор» и извлечение из почвы тех веществ, которые необходимы растению для построения его клеток.

Аналогично диффузия используется тканями пищеварительной системы животных и человека для «выбора» и извлечения из пищи веществ, необходимых организму. Пища превращается в желудке и в кишечнике в растворимое состояние, и нужные организму вещества диффундируют через стенки пищеварительного тракта.

В технике диффузией пользуются постоянно для извлечения (экстракции) различных веществ, например сахара из сырой свеклы, дубильных веществ, красителей, разнообразных веществ в химических производствах (чилийской селитры, едкого натра и др.).

А. Эйнштейн (в 1905 г.) развил теорию диффузии жидкостей, используя полученные им уравнения для броунова движения и применив закон Стокса (§ 53) к движению молекул растворенного вещества. Это привело Эйнштейна к формуле

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (14)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии растворенного вещества,  $\eta$  — коэффициент вязкости раствора,  $k$  — больцманова постоянная,  $T$  — абсолютная температура и  $r$  — некоторый эффективный радиус молекулы диффундирующего вещества.

Формула Эйнштейна удовлетворительно определяет величину  $D$  для растворов некоторых веществ, молекулы которых велики в сравнении с молекулами растворителя.

Другая формула для коэффициента диффузии жидкостей будет пояснена в § 117.

Явление диффузии наблюдается и в твердых телах. Например, при накаливании железа с углем уголь диффундирует в железо. Явлением диффузии углерода в железо пользуются при *цементации*

(при поверхностном науглероживании железных изделий), чтобы после закалки получить изделия с твердым наружным слоем, но вязкой сердцевиной (цементацию производят, нагревая железное или стальное изделие в саже, в древесном угле или в коксе или же помещая изделие при температуре 600—1000° в газообразную окись углерода).

Коэффициент диффузии в твердых металлах по порядку величины в 1 000 000 раз меньше, чем в жидкостях, поэтому диффузию в твердых телах называют «вековым» процессом (тем не менее диффузия в твердых металлах, состоящих из отдельных разнородных по химическому составу зерен, существенно влияет на свойства металла).

### § 93. Молекулярная теория теплопроводности газов

Для молекулярного объяснения теплопроводности газов, а также и вязкости газов очень полезным является в кинетической теории газов упрощающий прием, предложенный Джоулем и состоящий в следующем. Вместо того чтобы представлять себе молекулы газа летающими по всем направлениям и с самыми разнообразными скоростями, допустим, что поступательная скорость всех молекул — одна и та же, а именно, что она равна средней скорости  $\bar{u}$ ; далее допустим, что все молекулы делятся на шесть равных потоков, движущихся по трем взаимно перпендикулярным направлениям; так что если вообразим в газе надлежащим образом ориентированный кубический объем, равный  $1 \text{ см}^3$ , то через каждую его грань будут протекать два противоположных по направлению молекулярных потока. За элемент времени  $dt$  каждый поток продвинется на  $\bar{u} dt$ ; объем газа в потоке, проходящий за это время через грань кубика, будет  $1 \text{ см}^2 \times \bar{u} dt \text{ см} = \bar{u} dt \text{ см}^3$ ; если плотность газа есть  $\rho$ , то плотность каждого потока будет  $\frac{\rho}{6}$ , а масса газа, проносимая потоком за время  $dt$  через грань куба, будет  $\frac{\rho \bar{u} dt}{6}$ . За 1 сек. через единичную площадку будет пронесена масса  $\frac{\rho \bar{u}}{6}$ .

Прием Джоуля не учитывает влияния молекулярных столкновений, а следовательно, им можно пользоваться лишь в тех случаях, где столкновения не играют роли. В частности, он может быть применен в слое газа, толщина которого не превышает длины среднего молекулярного пробега.

Чтобы выяснить, от каких величин зависит коэффициент теплопроводности газов, выведем уравнение Фурье (§91), основываясь на кинетической теории газов. Когда различные части газовой массы находятся при различных температурах, молекулы из более теплой части (в среднем более энергичные) попадают в более холодную часть, а молекулы из более холодной части (в среднем менее энергичные)