ГЛАВА VII

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

* *

§ 86. Средняя длина свободного пробега

1. Средняя скорость теплового движения газовых молекул определяется формулой (73.6). Уже при комнатной температуре она порядка скорости ружейной пули. Например, при 0 °С для молекул водорода, азота и кислорода величина $\bar{v}$ равна соответственно 1700 м/с, 455 м/с и 425 м/с. На ранней стадии развития кинетической теории газов столь большие значения скоростей молекул некоторым физикам казались невозможными. Если скорости молекул действительно так велики, — говорили они, — то запах пахучего вещества должен был бы распространяться от одного конца комнаты к другому практически мгновенно. На самом деле при отсутствии конвективных потоков воздуха время распространения запаха на такие расстояния может составлять многие минуты и даже часы. Распространение запаха осуществляется посредством медленного *процесса диффузии*.

Для демонстрации медленности диффузии газов можно взять стеклянный цилиндр, закрытый сверху проволочной сеткой. Вдоль оси цилиндра пропущена тонкая стеклянная палочка или трубка, к которой на равных расстояниях прикреплено около 10 полосок фильтровальной бумаги, смоченных в фенолфталеине. На сетку сверху кладется вата, смоченная нашатырным спиртом. Выделяющийся аммиак диффундирует вниз. Диффузия наблюдается по покраснению полосок фильтровальной бумаги. Через 1—2 минуты начинается покраснение верхней полоски. Нижняя полоска начинает краснеть минут через 20. Аммиак легче воздуха, поэтому его проникновение вниз происходит только в результате диффузии. Стеклянный цилиндр служит для предотвращения возникновения потоков воздуха.

Значительно медленнее происходит диффузия в жидкостях, хотя скорости теплового движения здесь такие же, что и в газах и в твердых телах. Если узкий и высокий стеклянный цилиндр наполнить дистиллированной водой, а затем на дно с помощью специальной трубки осторожно опустить кристаллы медного купороса, то последние растворятся, и начнется диффузия. Чтобы ее заметить на глаз, нужны сутки или несколько суток. А для того чтобы получился однородный раствор по всей высоте цилиндра, требуется несколько месяцев. В твердых телах диффузия происходит еще медленнее, и требуются специальные методы, чтобы ее обнаружить.

Так же медленно происходит выравнивание температур между различными частями неравномерно нагретого газа посредством теплопроводности или выравнивание скоростей макроскопического движения газа посредством сил внутреннего трения.

2. Медленность диффузии и аналогичных ей явлений Клаузиус объяснил *столкновениями молекул*. Молекула газа не все время движется свободно, а время от времени испытывает столкновения с другими молекулами. Свободно она пролетает короткое расстояние от одного столкновения до следующего. В момент столкновения скорость молекулы испытывает резкое изменение как по величине, так и по направлению. В результате траектория молекулы получается не прямой, а ломаной линией с большим количеством звеньев. Молекула беспорядочно мечется туда и сюда, и ее общее продвижение вперед происходит сравнительно медленно. Для количественного описания явления Клаузиус ввел понятие *средней длины свободного пробега*, т. е. среднего расстояния, которое пролетает молекула от одного столкновения до следующего.

Для вычисления средней длины свободного пробега будем пользоваться *моделью твердых шаров*. Между столкновениями молекулы — шары движутся по инерции прямолинейно и равномерно. В моменты столкновений между молекулами развиваются очень большие силы отталкивания, изменяющие их скорости по величине и направлению. Разумеется, такая грубая модель передает далеко не все черты явлений, которые происходят при столкновениях. Молекулы могут распадаться и соединяться. Атомы могут ионизоваться, переходить в возбужденные состояния и т. д. Все это оставим сейчас без внимания.

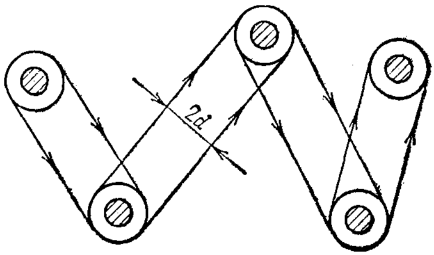

Рис. 75.

Модель твердых шаров может приблизительно правильно описать только *процессы рассеяния* молекул, в которых происходят изменения скорости и направления движения этих частиц в результате столкновений их между собой и со стенками сосуда, в котором заключен газ.

Для упрощения расчета предположим, что движется только одна молекула с постоянной скоростью v, а все остальные молекулы неподвижны. Будем называть движущуюся молекулу молекулой A. Вообразим, что с молекулой A жестко связана концентрическая с ней твердая сфера S вдвое большего диаметра. Назовем эту сферу *сферой ограждения* молекулы A. В момент столкновения расстояние между центрами сталкивающихся молекул равно диаметру молекулы d. Следовательно, в этот момент центр неподвижной молекулы, с которой столкнулась молекула A, окажется на поверхности сферы ограждения последней. Очевидно, он не может проникнуть внутрь этой сферы. Между двумя последовательными столкновениями молекулы A ее сфера ограждения описывает цилиндр, длина которого и есть свободный пробег молекулы A. Из таких цилиндров складывается поверхность, описываемая с течением времени сферой ограждения (рис. 75). Для краткости будем называть эту поверхность ломаным цилиндром. Если центр другой молекулы лежит внутри или на боковой поверхности этого цилиндра, то она столкнется с молекулой A. В противном случае столкновения не произойдет. Пусть V — объем ломаного цилиндра, описываемого сферой S в единицу времени. Среднее число z столкновений движущейся молекулы с остальными молекулами в единицу времени равно среднему числу последних в объеме V, т. е. $z = Vn$, где n — число молекул в единице объема. Мы предполагаем, что средняя длина свободного пробега λ очень велика по сравнению с диаметром сферы ограждения $2d$. Тогда можно пренебречь теми частями объема V, которые приходятся на изломы цилиндра, т. е. при вычислении V цилиндр можно считать прямым, а его высоту равной скорости молекулы v. В этом приближении $V = \sigma v$, где $\sigma = \pi d^2$ — площадь поперечного сечения цилиндра. Следовательно,

$$z = n\sigma v. \tag{86.1}$$

Путь, пройденный молекулой A за единицу времени, равен v. Разделив его на среднее число столкновений z, найдем среднюю длину свободного пробега молекулы:

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}. \tag{86.2}$$

Из вывода следует, что при получении формул (86.1) и (86.2) можно рассуждать так, как если бы все молекулы, с которыми сталкивается молекула A, были точечными, а радиус молекулы A увеличен вдвое, т. е. молекула A заменена ее сферой ограждения. Такая замена может рассматриваться как вычислительный прием для учета конечных размеров молекул, сталкивающихся с молекулой A. Этот прием будет использован в следующем параграфе при введении понятия эффективного сечения.

Конечно, формулы (86.1) и (86.2) не точны, поскольку в основу их вывода положено предположение, что движется только одна молекула, а все остальные неподвижны. Строгий расчет был дан Максвеллом с учетом максвелловского распределения молекул по скоростям. Максвелл получил:

$$z = \sqrt{2}\, n\sigma\bar{v} = 1{,}41\, n\sigma\bar{v}, \tag{86.3}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} = \frac{0{,}707}{n\sigma}. \tag{86.4}$$

Выражения (86.3) и (86.4) отличаются от приближенных формул (86.1) и (86.2) только численными коэффициентами, близкими к единице. Это несущественно во всех расчетах, которые сами проводятся с точностью до численных коэффициентов. Такое положение имеет место в излагаемой ниже теории *явлений переноса — диффузии, внутреннего трения* и *теплопроводности*. Ввиду сложности точной теории этих явлений приходится довольствоваться приближенными расчетами, часто довольно грубыми. В таких расчетах несущественно сохранять численные множители $\sqrt{2}$ и $1/\sqrt{2}$, что обычно и делается. Упрощенные формулы (86.1) и (86.2) дают не только правильные порядки величин, но, что особенно важно, приводят к верной зависимости числа столкновений и длины свободного пробега от концентрации и размеров молекул.

3. Сам Максвелл получил выражения (86.3) и (86.4) в результате довольно кропотливых и сложных вычислений. Между тем их можно получить из формул (86.1) и (86.2) путем весьма простых рассуждений почти без вычислений. Появление множителя $\sqrt{2}$ становится при этом особенно ясным. Приведем соответствующий вывод.

При рассмотрении процесса столкновения играет роль не абсолютная скорость выделенной молекулы A, а ее скорость *относительно молекулы, с которой она сталкивается*. Выделим мысленно группу молекул, которые движутся относительно молекулы A с одной и той же относительной скоростью $v_{i\,\text{отн}}$. Пусть n_i — число таких молекул в единице объема. Число столкновений z_i молекулы A с молекулами выделенной группы в единицу времени можно найти по формуле (86.1), которая дает $z_i = n_i \sigma v_{i\,\text{отн}}$. Полное число столкновений молекулы A со всеми остальными молекулами найдется суммированием этого выражения по всем скоростным группам, т. е. по всем возможным значениям индекса i:

$$z = \sum_i n_i \sigma v_{i\,\text{отн}}.$$

Введя среднюю относительную скорость

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \frac{1}{n} \sum n_i v_{i\,\text{отн}},$$

получим

$$z = n\sigma\bar{v}_{\text{отн}}, \tag{86.5}$$

и следовательно,

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_{\text{отн}}} \frac{1}{n\sigma}. \tag{86.6}$$

Задача свелась к вычислению средней относительной скорости $\bar{v}_{\text{отн}}$ какой-либо молекулы относительно всех остальных молекул газа.

4. Для решения этой задачи дадим другую интерпретацию максвелловского закона распределения скоростей. В прежней интерпретации *закон Максвелла давал распределение скоростей всех молекул газа в один и тот же момент времени*. Но на него можно смотреть как на *закон распределения скоростей одной и той же молекулы* (например, молекулы A), которые она последовательно принимает в различные моменты времени. Воспользуемся следующей интерпретацией. Пусть $\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \ldots, \boldsymbol{v}_N$ — скорости, принимаемые молекулой A непосредственно после первого, второго и последующих столкновений. Если число N стремится к бесконечности, то эти скорости распределятся по закону Максвелла. Это непосредственно следует из равноправия всех молекул и хаотичности молекулярного теплового движения. В моменты столкновений на молекулу A действуют беспорядочно меняющиеся силы $\boldsymbol{F}_1, \boldsymbol{F}_2, \ldots$ Они-то и приводят к установлению максвелловского распределения скоростей молекул A в рассматриваемые моменты времени. Под $\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \ldots, \boldsymbol{v}_N$ мы понимаем скорости относительно системы отсчета, в которой газ как целое покоится. Введем теперь скорости молекулы A относительно остальных молекул, которыми она обладала в промежутках между последовательными столкновениями. Пусть $\boldsymbol{v}_{1\,\text{отн}}$ означает скорость молекулы A после первого столкновения *относительно молекулы, с которой*

произошло это столкновение, $v_{2\,\text{отн}}$ — скорость после второго столкновения *относительно молекулы, с которой произошло это второе столкновение,* и т. д. Как известно из механики, при рассмотрении относительного движения двух частиц одну из них можно считать неподвижной. Относительное движение второй частицы (например, частицы A) формально описывается уравнением Ньютона, как в неподвижной системе. При этом силы F_1, F_2, ... остаются прежними, но масса частицы A должна быть заменена приведенной массой. Если молекулы одинаковы ($m_1 = m_2 = m$), то приведенная масса равна $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2}$. Таким образом, при относительном движении все происходит так, как если бы масса молекулы уменьшилась в два раза. Так как силы F_1, F_2, ... и моменты времени их действия остались прежними, то в эти моменты относительные ускорения молекулы A будут вдвое превосходить ее же ускорения в неподвижной системе отсчета. Отсюда непосредственно следует, что *распределение относительных скоростей молекулы будет максвелловским.* А так как эффективная масса молекулы в относительном движении вдвое меньше m, то все средние скорости окажутся больше соответствующих абсолютных скоростей в $\sqrt{2}$ раз. В частности, $\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2}\,\bar{v}$, и формулы (86.5) и (86.6) переходят в (86.3) и (86.4).

5. Рассмотрим теперь более важный случай, когда сталкивающиеся молекулы различны. Пусть одна молекула сорта 1 с массой m_1 и радиусом r_1 движется в среде молекул сорта 2 с массами m_2, радиусами r_2 и концентрацией n_2. Если бы молекулы сорта 2 были неподвижны, то остались бы справедливыми прежние формулы (86.1) и (86.2). В них надо было бы только заменить $\bar{z}$ на $\bar{z}_{12}$, n — на n_2, v — на $\bar{v}_1$, σ на $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$. Сферой ограждения молекулы 1 теперь является концентрическая с ней сфера радиуса $d = r_1 + r_2$. Учтем теперь максвелловское распределение скоростей, используя формулы (86.5) и (86.6). На основании изложенного выше средняя относительная скорость $\bar{v}_{\text{отн}}$ и средняя скорость молекулы 1 $\bar{v}_1$ обратно пропорциональны квадратным корням $\sqrt{\mu}$ и $\sqrt{m_1}$, т. е.

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \bar{v}_1 \sqrt{\frac{m_1}{\mu}} = {}_1\bar{v} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}.$$

С учетом соотношения $m_1 \bar{v}_1^2 = m_2 \bar{v}_2^2$ этот результат можно представить в более симметричной форме

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}. \tag{86.7}$$

Для среднего числа столкновений $\bar{z}_{12}$, претерпеваемых молекулой сорта 1 с молекулами сорта 2 в единицу времени, получаем

$$\bar{z}_{12} = n_2 \sigma_{12} \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}, \tag{86.8}$$

а для средней длины свободного пробега молекулы сорта 1

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_2 \sigma_{12} \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}\right)^2}} = \frac{1}{n_2 \sigma_{12} \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}}. \tag{86.9}$$

При $m_1 = m_2$ эти выражения переходят в максвелловские формулы (86.3) и (86.4).

6. Наконец, рассмотрим случай смеси двух различных газов. Пусть r_1 и r_2 означают радиусы молекул этих газов, а n_1 и n_2 — их концентрации. Теперь движущаяся молекула может сталкиваться не только с молекулами, себе подобными, но и с молекулами другого типа. В соответствии с этим с ней следует связать две сферы

ограждения в зависимости от того, с молекулами какого типа она сталкивается. Введем четыре величины

$$\sigma_{11}=\pi\,(2r_1)^2=4\pi r_1^2,\quad \sigma_{12}\equiv\sigma_{21}=\pi\,(r_1+r_2)^2,\quad \sigma_{22}=\pi\,(2r_2)^2=4\pi r_2^2.$$

Для чисел столкновений в единицу времени молекулы первого и молекулы второго газов получаем соответственно (без учета максвелловского распределения скоростей):

$$z_1=(n_1\sigma_{11}+n_2\sigma_{12})\,\bar{v}_1,\quad z_2=(n_1\sigma_{21}+n_2\sigma_{22})\,\bar{v}_2, \tag{86.10}$$

а для средних длин свободного пробега

$$\lambda_1=\frac{1}{n_1\sigma_{11}+n_2\sigma_{12}},\quad \lambda_2=\frac{1}{n_1\sigma_{21}+n_2\sigma_{22}}. \tag{86.11}$$

ЗАДАЧИ

1. Газ состоит из молекул с массами m_1 и m_2, концентрации которых равны соответственно n_1 и n_2. Найти выражение для средней длины свободного пробега молекулы каждого газа с учетом максвелловского распределения скоростей.

Ответ.

$$\lambda_1=\frac{1}{n_1\sigma_{11}\sqrt{2}+n_2\sigma_{12}\sqrt{1+\frac{m_1}{m_2}}},\qquad \lambda_2=\frac{1}{n_1\sigma_{21}\sqrt{1+\frac{m_2}{m_1}}+n_2\sigma_{22}\sqrt{2}}. \tag{86.12}$$

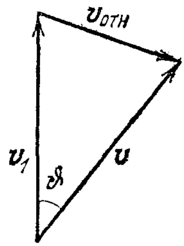

Рис. 76.

2. Для приближенного вычисления средней длины свободного пробега молекулы Клаузиус предположил, что все молекулы газа движутся с одинаковыми скоростями, направления которых распределены в пространстве изотропно. Получить выражение для λ в этом предположении.

Решение. Найдем среднюю скорость молекул относительно одной из них (например, правой). Относительная скорость молекулы, движущейся под углом ϑ к скорости первой молекулы v_1, определяется выражением

$$v_{отн}=2v\sin\frac{\vartheta}{2}$$

(рис. 76). Число молекул, скорости которых образуют с направлением v_1 углы между ϑ и $\vartheta+d\vartheta$, дается формулой (75.4). Используя ее, получаем

$$v_{отн}=v\int_0^{\pi}\sin\frac{\vartheta}{2}\sin\vartheta\,d\vartheta=\frac{4}{3}v.$$

После этого по формуле (86.6) находим

$$\lambda=\frac{3}{4}\frac{1}{n\sigma}. \tag{86.13}$$

3. Найти выражение для среднего полного числа столкновений ν молекул газа в единице объема в единицу времени.

Решение. Число столкновений одной молекулы с остальными дается выражением (86.5). Для n молекул его надо умножить на n и разделить на два. Деление на два необходимо потому, что при нашем подсчете каждая молекула учитывается дважды: один раз как ударяющая, другой — как ударяемая. В результате получаем

$$\nu = \frac{zn}{2} = \frac{1}{2} n^2 \sigma \bar{v}_{\text{отн}} = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \sigma \bar{v}. \tag{86.14}$$

4. Газ состоит из смеси двух газов с концентрациями n_1 и n_2. Найти выражение для среднего полного числа столкновений ν_{12} молекул одного газа с молекулами другого газа в единице объема в единицу времени.

Ответ.

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \sigma_{12} \bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{1 + \frac{m_1}{2}}\, n_1 n_2 \sigma_{12} \bar{v}_1 = \sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}}\, n_1 n_2 \sigma_{12} \bar{v}_2. \tag{86.15}$$

§ 87. Эффективное сечение

1. *Площадь сечения сферы ограждения молекулы по большому кругу называется эффективным сечением молекулы, точнее, газокинетическим эффективным сечением молекулы при рассеянии ее на других молекулах.* Если рассеяние происходит на таких же молекулах, то эффективное сечение равно $\sigma = \pi d^2$, где d — диаметр молекулы. Если же молекула радиуса r_1 рассеивается на молекулах с радиусом r_2, то эффективное сечение будет $\sigma = \sigma_{12} = \pi (r_1 + r_2)^2$.

Понятие эффективного сечения широко используется при рассмотрении различных явлений, возникающих при столкновении частиц. При столкновении частица может изменить направление своего движения, т. е. рассеяться. Она может поглотиться, диссоциировать молекулу или ионизовать атом, с которыми она сталкивается, и т. д. В соответствии с этим говорят об *эффективных сечениях рассеяния, поглощения, диссоциации, ионизации* и пр. Во всех таких случаях при вычислении среднего числа столкновений, приводящих к требуемому результату, можно для наглядности представить, что рассматриваемая частица (будем продолжать называть ее частицей A) окружена некоторой непроницаемой «сферой ограждения», а частицы, с которыми она сталкивается, являются точечными. Если частица A движется, а прочие частицы неподвижны, то они называются *полевыми частицами,* а частица A — *пробной частицей.* Среднее число столкновений пробной частицы с полевыми определяется формулой (86.1), где n — концентрация полевых частиц, а v — скорость пробной частицы относительно полевых. На формулу (86.1) следует смотреть как на определение понятия эффективного сечения σ соответствующего процесса.

В экспериментах по столкновениям ядерных и элементарных частиц более удобна другая интерпретация формулы (86.1) и эффективного сечения. Здесь обычно бывает неподвижна частица A, а прочие частицы налетают и бомбардируют ее. В связи с этим