

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Всякая термодинамическая система, под которой мы понимаем совокупность большого числа молекул, при неизменных внешних условиях приходит в *состояние термодинамического равновесия*, когда температура и давление в любой точке занимаемого системой объема имеют определенные значения, не изменяющиеся со временем. Если имеется смесь нескольких газов или жидкостей, то в состоянии термодинамического равновесия концентрация каждой из компонент всюду в объеме одинакова. Кроме того, в равновесном состоянии не происходит движения газа или жидкости как целого.

Процесс выравнивания концентрации, сопровождающийся переходом молекул данного сорта из области с большей концентрацией в область, где концентрация этих молекул меньше, называется *диффузией*. Процесс распространения тепла от горячей части тела к холодной носит название *теплопроводности*. И, наконец, исчезновение макроскопических потоков газа или жидкости обусловлено *внутренним трением*, или *вязкостью*.

В первом из этих процессов происходит перенос *массы*, во втором – перенос *тепла*, в третьем – перенос *импульса* из одного слоя газа или жидкости в другой. Эти процессы, приводящие систему в состояние термодинамического равновесия, называются *процессами переноса*.

Как показывает опыт, процессы установления термодинамического равновесия достаточно медленны. Быстрее всего они протекают в газах благодаря тому, что скорости теплового движения молекул газа достигают нескольких сотен метров в секунду. Однако из-за столкновений молекул друг с другом, имеющих случайный характер, траектории их движения похожи на ломаную линию, так что перемещение любой из молекул за небольшой промежуток времени незначительно и не имеет никакого преимущественного направления в пространстве.

Вычислим частоту столкновений и длину пробега молекулы газа между двумя последовательными ее столкновениями с другими молекулами, а затем рассмотрим каждый из процессов переноса.

Частота столкновений молекул идеального газа

Для расчета среднего числа столкновений \bar{Z} , которые испытывает молекула идеального газа за единицу времени, воспользуемся следующей моделью. Молекулы представим в виде шариков радиусом r , сталкивающихся друг с другом абсолютно упруго. Скорости молекул считаем равными средней скорости их теплового движения \bar{v} .

Расчет существенно упрощается, если допустить, что:

а) столкновения рассматриваемой молекулы с другими молекулами не изменяют направления ее движения;

б) все другие молекулы неподвижны.

Первое из этих допущений не влияет на конечное значение искомой величины, второе приводит к заниженному значению \bar{Z} , которое можно исправить, введя численный коэффициент $\sqrt{2}$, появляющийся при точном, но более сложном расчете.

Выбранная нами молекула за время t испытывает соударения с молекулами, центры которых находятся внутри цилиндра радиусом $R = 2r$ и высотой $\bar{v}t$ (рис.1). Их число равно произведению концентрации молекул газа n на объем цилиндра $V = 4\pi r^2 \bar{v}t$ (площадь основания цилиндра $S = \pi R^2 = 4\pi r^2$).

Число столкновений нашей молекулы с другими за одну секунду ($t = 1$ с), т.е. *средняя частота столкновений* (с учетом коэффициента $\sqrt{2}$)

$$\bar{Z} = \frac{N}{t} = 4\sqrt{2}\pi r^2 n \bar{v} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v} . \quad (1)$$

Из этой формулы следует, что частота столкновений тем больше, чем выше концентрация молекул газа n и его температура T (поскольку

$$\bar{v} = \sqrt{8RT / \pi \mu} . \quad \text{Отметим, что}$$

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{3RT / \mu} .$$

Численная оценка этой величины, например, для азота (молярная масса $\mu = 0,028$ кг/моль, радиус молекулы $r = 10^{-10}$ м) при нормальном давлении ($p = 10^5$ Па) и комнатной температуре ($T = 300$ К) показывает, что средняя частота столкновений

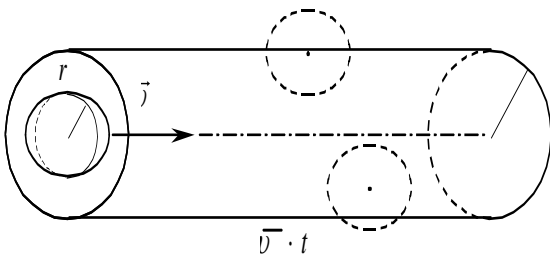


Рис. 1

$$\bar{Z} \approx 10^9 \text{ с}^{-1} .$$

Поскольку частота столкновений очень велика, движение молекул газа нельзя считать свободным, несмотря на то, что среднее расстояние между молекулами во много раз превышает их размеры. Этим и объясняется медленность процессов диффузии и теплопроводности.

Длина свободного пробега молекул идеального газа

Средняя длина свободного пробега молекул это расстояние, которое проходит молекула между двумя последовательными столкновениями. Пусть на расстоянии l молекула сталкивается N раз, тогда длина свободного пробега $\bar{\lambda} = l/N$. С другой стороны расстояние l молекула пройдет за время t , т.е. $l = \bar{v} \cdot t$, так как $\bar{Z} = N/t$, то $t = N/\bar{Z}$. Окончательно получаем

$$\bar{\lambda} = \frac{l}{N} = \frac{\bar{v} \cdot t}{N} = \frac{\bar{v} \cdot N / \bar{Z}}{N} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{l}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (2)$$

где d – диаметр молекулы. Эту формулу часто записывают в виде

$$\bar{\lambda} = \frac{l}{\sqrt{2} \sigma n}, \quad (2a)$$

где $\sigma = \pi d^2$ – площадь эффективного сечения столкновений молекулы. Она равна площади поперечного сечения цилиндра, изображенного на рис.1, т.е. площади, куда должны попасть центры других молекул, чтобы они испытали столкновение с данной молекулой.

При нормальных условиях численное значение $\bar{\lambda}$ составляет приблизительно 10^{-7} м, т.е. в сотни раз больше диаметра молекулы, но намного меньше размеров сосуда, в котором находится газ.

Диффузия в газах

При хаотическом движении молекул жидкости или газа происходит их перемешивание, в результате чего концентрация каждой из компонент смеси становится одинаковой в любой части объема, занятого веществом. Процесс выравнивания концентрации вещества называется диффузией.

Рассмотрим среду (газ или жидкость), в которой присутствует посторонняя примесь с объемной плотностью $\rho = m/V$, где m – масса вещества примеси, V – объем, занятый смесью молекул. Пусть плотность ρ уменьшается в направлении оси X (рис.2), а в сечениях S_1 и S_2 ее значения соответственно равны ρ_1 и ρ_2 ($\rho_1 > \rho_2$) и поддерживаются постоянными в течение всего времени наблюдения. Диффузия молекул примеси от S_1 к S_2 носит в этом случае стационарный характер.

Как показывает опыт, масса вещества примеси m , переносимая в результате диффузии через перпендикулярную оси X поверхность площадью ΔS за время Δt (рис.3), пропорциональна градиенту плотности примеси $d\rho/dx$ и выражается уравнением

$$m = -D \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (3)$$

Это уравнение диффузии, или уравнение Фика. Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом диффузии. Он зависит от свойств диффундирующего вещества и среды, в которой оно находится. Градиент плотности $d\rho/dx$ показывает, насколько резко изменяется плотность примеси с координатой x . Знак “минус” делает правую часть этого уравнения положительной, т.к. плотность примеси вдоль оси X уменьшается, и $d\rho/dx < 0$.

Из уравнения (3) следует, что коэффициент диффузии численно равен массе вещества примеси, переносимой через единичную площадку за единицу времени при градиенте плотности, равном единице.

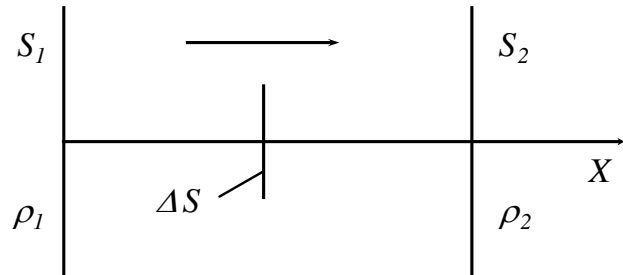


Рис. 2

Единица измерения коэффициента диффузии в системе СИ – м²/с.

Если диффузия происходит в газе, то можно получить аналитическое выражение коэффициента диффузии, которое мы приведем без вывода.

Коэффициент диффузии газа

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v}. \quad (7)(4)$$

Поскольку, $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$, а $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$, коэффициент диффузии обрат-

но пропорционален концентрации молекул смеси газов, а следовательно и давлению ($D \approx 1/p$), так как $p = nkT$, и прямо пропорционален корню из температуры ($D \approx \sqrt{T}$). Таким образом, с понижением давления и ростом температуры процесс диффузии в газах ускоряется.

Теплопроводность газов

Свойство тел проводить тепло называется теплопроводностью. Рассмотрим сплошную среду (газ, жидкость или твердое тело), температура которой плавно меняется в направлении оси X (рис.4.а). В сечении S_1 температура равна T_1 , а в сечении S_2 она равна T_2 , причем $T_1 > T_2$, и обе они поддерживаются постоянными. Процесс переноса тепла от S_1 к S_2 носит в этом случае стационарный характер. Чтобы исключить движение газа или жидкости, т.е. конвекцию, которая происходит за счет разности плотностей при разных температурах, ось X следует направить вертикально вниз так, чтобы нагретая поверхность располагалась выше холодной. Будем считать это условие

выполненным, однако на рисунке для удобства рассмотрения расположим ось X горизонтально.

Опыт показывает, что количество тепла, переносимое через перпендикулярную оси X площадку ΔS за время Δt (рис.4.а), пропорционально градиенту температуры dT/dx и выражается уравнением

$$Q = -\chi \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t, \quad (5)$$

которое называется *уравнением теплопроводности* или *уравнением Фурье*. Коэффициент пропорциональности χ называется *коэффициентом теплопроводности*, характерным для данного вещества. Знак “минус” поставлен для того, чтобы сделать правую часть уравнения положительной, поскольку температура вдоль оси X убывает, и $dT/dx < 0$.

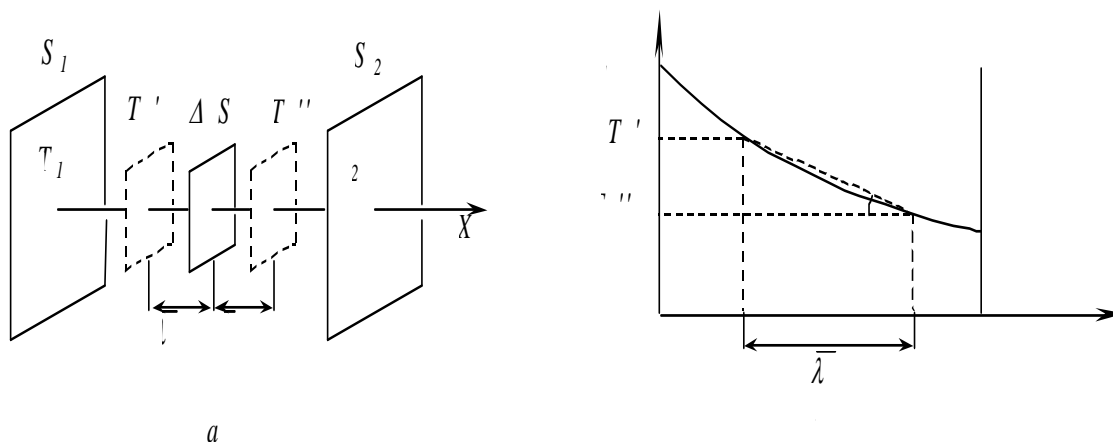


Рис.4

Из уравнения (5) следует, что коэффициент теплопроводности численно равен количеству тепла, переносимого через единичную площадку за единицу времени при градиенте температуры, равном единице.

Единица измерения коэффициента теплопроводности в СИ – Дж/(м·с·К).

Можно получить аналитическое выражение коэффициента теплопроводности газов. Опуская вывод получаем

Коэффициент теплопроводности газа

$$\chi = \frac{i}{6} nk \bar{\lambda} \bar{v}.$$

Это выражение можно преобразовать, воспользовавшись цепочкой равенств $\frac{i}{2} k = \frac{C_V}{N_A} = \frac{\mu c_V}{N_A} = m_0 c_V$, где μ – молярная масса газа, C_V и c_V – соответственно его молярная и удельная теплоемкости при постоянном объеме, N_A – постоянная Авогадро. Окончательно получим

$$\chi = \frac{1}{3} n \cdot m_0 c_V \bar{\lambda} \bar{v} = \frac{1}{3} \rho c_V \bar{\lambda} \bar{v} \quad (6)$$

($\rho = nm_0$ – объемная плотность газа).

Коэффициент теплопроводности возрастает с увеличением температуры газа пропорционально \sqrt{T} , что следует из формулы для средней скорости молекул \bar{v} . Он не зависит от давления газа, поскольку плотность ρ пропорциональна давлению p , длина свободного пробега $\bar{\lambda}$ – обратно пропорциональна ему, а в выражении (6) содержится произведение этих величин.

Вязкость газов

Рассмотрим неподвижный слой жидкости толщиной h , находящейся в сосуде, размеры которого много больше h . Если на поверхность жидкости положить лист бумаги и перемещать его с постоянной скоростью u_0 в горизонтальном направлении, то жидкость придет в движение (рис.5.а). Верхний слой будет двигаться со скоростью u_0 , а нижний слой, прилегающий к дну сосуда, останется неподвижным. Промежуточные слои станут перемещаться параллельно друг другу со скоростями, изменяющимися от нуля до u_0 , т.е. скорость слоя u является функцией координаты по оси Z , перпендикулярной дну сосуда.

Рассмотрим два соседних слоя, один из которых – верхний – движется со скоростью u_1 , а нижний – с меньшей скоростью u_2 (рис.5.б). Благодаря взаимодействию молекул между слоями жидкости возникает сила, называемая *силой внутреннего трения*. Она направлена вдоль оси X и действует на верхний слой как тормозящая, а на нижний – как ускоряющая. Сила трения между слоями пропорциональна площади их соприкосновения ΔS и градиенту скорости du/dz , который в данном случае показывает, насколько резко изменяется эта скорость, если мысленно перемещаться от одного слоя к другому, т.е. вдоль оси Z :

$$F = \eta \frac{du}{dz} \Delta S. \quad (7)$$

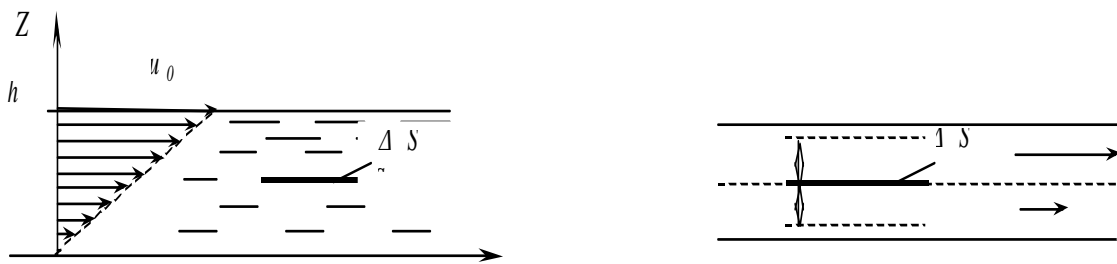


Рис.5

Это уравнение называется уравнением Ньютона для силы вязкого трения. Оно справедливо для жидкостей и газов. Коэффициент пропорциональности η называется *коэффициентом внутреннего трения* или *коэффициентом вязкости*. Уравнение (7) служит определением коэффициента вязкости: *коэффициент вязкости равен силе внутреннего трения между слоями жидкости или газа, имеющими единичную площадь соприкосновения ($\Delta S = 1 \text{ м}^2$), при условии, что градиент скорости слоев равен единице ($du/dz = 1 \text{ с}^{-1}$).*

Единица измерения коэффициента вязкости – Па·с (*паскаль-секунда*) или кг / (м·с).

Коэффициент вязкости зависит от природы жидкости или газа и от температуры. Как показывает опыт, с ростом температуры вязкость жидкостей падает, а газов – возрастает. Дело в том, что механизм внутреннего трения в жидкостях принципиально иной, чем в газах. Молекулы жидкости могут перемещаться в пространстве, сохраняя неизменными средние расстояния между собой, поскольку они взаимодействуют друг с другом на коротких расстояниях, сравнимых с размерами самих молекул. Чтобы сдвинуть один слой жидкости относительно другого, нужно разорвать связи между молекулами, что требует определенных усилий. С повышением температуры межмолекулярные расстояния немного возрастают, о чем свидетельствует увеличение объема жидкости. Силы сцепления между молекулами при этом ослабевают, и вязкость жидкости уменьшается.

В газах расстояния между молекулами намного превосходят их размеры, а сами молекулы взаимодействуют друг с другом только в момент столкновения. Трение между слоями газа обусловлено переносом импульса, направленного вдоль оси X , из слоя, движущегося с большей скоростью, в слой, скорость которого меньше, и наоборот – из “медленного” слоя в “быстрый”. Носителями этого импульса являются сами молекулы газа.

Поясним сказанное на примере двух вагонеток, движущихся параллельно друг другу с разными скоростями. В момент обгона человек, находящийся в быстро движущейся вагонетке, перепрыгивает в медленно движущуюся. Импульс человека в направлении движения вагонеток при этом уменьшается благодаря тому, что часть этого импульса он передает второй вагонетке, которая приобретает бóльшую скорость, т.е. испытывает действие ускоряющей силы в направлении своего движения.

Аналогично, если человек перепрыгивает из медленной вагонетки в быструю, он приобретает дополнительный импульс в направлении движения вагонеток, передаваемый ему быстрой вагонеткой, которая испытывает при этом действие тормозящей силы. Таков механизм внутреннего трения в газах.

Коэффициент вязкости газа

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} \quad (8)$$

Коэффициент вязкости газа возрастает с увеличением его температуры пропорционально \sqrt{T} , поскольку так изменяется средняя скорость молекул \bar{v} . В то же время, коэффициент вязкости не зависит от давления газа p , поскольку в формулу (12) входит произведение плотности газа ρ и длины свободного пробега его молекул $\bar{\lambda}$, первая из которых пропорциональна p , а вторая – обратно ему пропорциональна. Этот с первого взгляда парадоксальный закон (называемый законом Максвелла) объясняется тем, что если удвоить плотность, то вдвое большее число молекул будет переходить из одного слоя в другой, но зато эти молекулы и вдвое менее глубоко входят в этот слой, чем и компенсируется влияние увеличения вдвое числа молекул.

Сравнивая формулы (4), (6) и (8) для коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости, легко заметить, что эти коэффициенты связаны друг с другом соотношениями

$$\chi = c_v \eta = \rho c_v D, \quad D = \frac{\eta}{\rho}. \quad (9)$$

Поэтому, измерив на опыте один них, можно найти остальные. Независимое измерение указанных коэффициентов подтверждает правильность соотношений (9). Однако формулы (7), (10) и (8) не могут быть использованы для расчета коэффициентов переноса, так как содержат не поддающиеся прямому измерению величины $\bar{\lambda}$ и \bar{v} .