Лекция 16.

Термодинамические потоки. Явления переноса в газах: диффузия, теплопроводность и вязкость. Эффузия в разреженном газе. Физический вакуум. Броуновское движение. Производство энтропии в необратимых процессах.

Явления переноса

Термодинамические потоки, связанные с переносом вещества, энергии или импульса из одной части среды в другую возникают в случае, если значения тех или иных физических параметров отличаются в объёме среды, т.е. когда система находится в неравновесном состоянии. В результате система стремится к равновесию.

При кинетическом описании потоков исследуют зависимости от времени статистических характеристик или функций распределения, описывающих движение исследуемых частиц. Полученные функции используются для нахождения локальных значений параметров среды и термодинамических потоков.

При гидродинамическом описании рассматривают поток физической величины F, численно равный количеству физической величины, переносимой за 1 сек через выбранную поверхность

$$J_F = \iint_S \left(\vec{j}_F, dS\right),$$

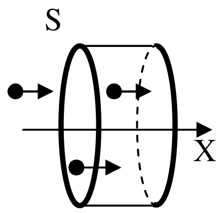
где $\vec{j}_F$ - вектор плотности термодинамического потока.

При описании термодинамических потоков предполагается, что в среде не происходит макроскопического перемешивания и перенос осуществляется только благодаря хаотическому движению микрочастиц среды. Таким образом, физические параметры переносятся микрочастицами.

Хоть каждая микрочастица и движется хаотически, но для неё рассматривается некоторый малый объём, в пределах которого физические величины в данный момент времени считаются постоянными. Параметры каждой частицы могут измениться при столкновениях, поэтому если λ длина свободного пробега молекул, то за такой малый объем следует принять λ^3. Соответственно, при этом все физические величины рассматриваются усредненными по времени движения частицы в пределах этого объема, а все протекающие процессы характеризуются временем, большим, чем время усреднения.

Поток количества частиц.

Пусть частицы движутся прямолинейно вдоль ос X со скоростью v_x. Все частицы, которые

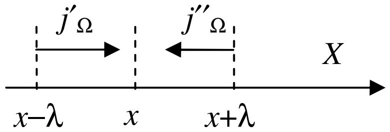


пройдут через перпендикулярную площадку $S_\perp$ за время Δt, окажутся в фигуре, объём которой $V = Sv_x\Delta t$. Если концентрация частиц равна *n*, то количество частиц $N = nV = nSv_x\Delta t$.

Потому поток частиц вдоль данного направления X $j_x = \dfrac{N}{S_\perp \Delta t} = nv_x$.

Так как микрочастицы совершают хаотическое тепловое движение, при этом вероятность движения частицы в любом направлении одинаковая. Но вдоль каждой из 3х координатных осей возможны движения в двух направлениях, поэтому для одного направления $v_x = \dfrac{1}{6}\langle v\rangle$, где средняя скорость теплового движения. Тогда плотность потока числа частиц вдоль любого *i*-го направления $j_i = \dfrac{1}{6}\langle v\rangle n$.

Поток физической величины.



Пусть физическая величина, переносимая частицами, описывается некоторой функцией Ω, непрерывно-дифференцируемой во всём пространстве. Так как частицы хаотически движутся в разных направлениях, то поток физической величины определяется векторной суммой потоков этой величины в разных направлениях. Рассмотрим поток величины Ω вдоль некоторой оси X.

Плотность потока некоторой величины в сечении с координатой X определяется суммой двух встречных потоков $j_\Omega = j'_\Omega - j''_\Omega$. Так как величина Ω переносится молекулами, то

$$j'_\Omega = j\cdot\Omega(x-\lambda) \text{ и } j''_\Omega = j\cdot\Omega(x+\lambda)$$

но $j=\frac{1}{6}\langle v\rangle n$, $\Omega(x\pm\lambda)\approx\Omega(x)\pm\left.\frac{d\Omega}{dx}\right|_x\lambda$, откуда

$$j_\Omega = j\cdot\left[\Omega(x-\lambda)-\Omega(x+\lambda)\right]=\frac{1}{6}\langle v\rangle n\cdot\left[\Omega(x)-\left.\frac{d\Omega}{dx}\right|_x\lambda-\Omega(x)-\left.\frac{d\Omega}{dx}\right|_x\lambda\right]=-\frac{1}{3}\langle v\rangle n\left.\frac{d\Omega}{dx}\right|_x\lambda$$

$$j_\Omega = -\frac{1}{3}\langle v\rangle n\left.\frac{d\Omega}{dx}\right|_x\lambda.$$

Соответственно, поток величины Ω через площадку S перпендикулярную оси

$$J_\Omega = -\frac{1}{3}\langle v\rangle n\cdot S\left.\frac{d\Omega}{dx}\right|_x\lambda$$

Отсюда следует, что поток направлен в сторону уменьшения величины Ω.

1) *Диффузия* – процесс самопроизвольного выравнивания концентраций веществ в смесях. Например, для смеси двух газов суммарное давление постоянно – это условие отсутствия перемешивания. По закону Дальтона $p=p_1+p_2=n_1kT+n_2kT=const$, поэтому для концентрации $n=n_1+n_2=const$. Введем физическую величину – относительную концентрацию молекул одного из газов $\Omega_1=\frac{n_1}{n}$, тогда для потока концентрации

$$j_{n_1} = -\frac{1}{3}\langle v_1\rangle n\cdot\lambda_1\frac{d}{dx}\left(\frac{n_1}{n}\right)=-\frac{1}{3}\langle v_1\rangle\lambda_1\frac{dn_1}{dx}$$

Или $j_{n_1}=-D_1\frac{dn_1}{dx}$, $J_{n_1}=-D_1S\frac{dn_1}{dx}$ где $D_1=\frac{1}{3}\langle v_1\rangle\lambda_1$ - *коэффициент диффузии.*

Если m_1 – масса молекулы, то плотность газа $\rho_1=m_1n_1$, поэтому для потока плотности получается уравнение

$$J_{\rho_1}=-D_1S\frac{d\rho_1}{dx}$$

которое называется первым законом Фика (1855).

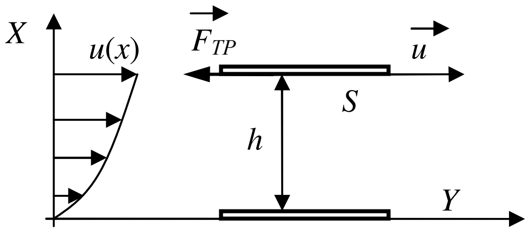
2) *Теплопроводность* – выравнивание температуры в различных точках среды. Молекулы газа, находясь в постоянном хаотическом движении, при упругих соударениях обмениваются кинетической энергией поступательного движения, что приводит к выравниванию температуры. Введем физическую величину $\Omega=\frac{3}{2}kT$ - энергия теплового движения центра масс молекулы, тогда получится уравнение теплопроводности

$$j_Q=-\frac{1}{3}\langle v\rangle n\frac{3}{2}k\lambda\frac{dT}{dx}$$

но $n\frac{3}{2}k=\frac{N}{V}\frac{3}{2}k=\frac{\nu N_A}{V}\frac{3}{2}k=\frac{\nu}{V}\frac{3}{2}R=\frac{m}{V}\frac{\nu C_V}{m}=\rho\cdot C_{УД\_V}$, поэтому $j_Q=-\frac{1}{3}\langle v\rangle\rho\cdot C_{УД\_V}\lambda\frac{dT}{dx}$

Если обозначить $\frac{1}{3}\langle v\rangle\rho\cdot C_{УД\_V}\lambda=æ$ - *коэффициент теплопроводности*, то плотность потока теплоты $j_Q=-æ\frac{dT}{dx}$, поток теплоты $J_Q=-æS\frac{dT}{dx}$.

3) *Вязкость* (*внутреннее трение*) приводит к появлению силы сопротивления при движении тела в жидкости или газе. Вызвана переносом импульса молекулами (при их хаотическом дви-



жении) между слоями газа (жидкости) скорость которых неодинаковая. В частности, это проявляется в следующем опыте. Рассмотрим две одинаковые тонкие достаточно длинные пластинки, расположенные в газе параллельно друг другу на расстоянии *h*. Пусть одна из них движется относительно другой с небольшой по величине скоростью *u*, тогда на каждую из пластин будет действовать сила трения, величина которой

$$F_{TP} = \eta S \frac{u}{h}.$$

Параметр η называется *коэффициентом вязкости*.
Для вывода уравнения вязкости, рассмотрим поток газа вдоль горизонтальной оси Y, при этом скорость потока меняется в поперечном направлении X. Молекулы в газе движутся хаотически, но у каждой из них можно выделить некоторую среднюю скорость, равную скорости газа *u*.
В качестве физической величины Ω рассмотрим импульс молекул газа $\Omega = mu(x)$. Тогда плотность потока импульса $j_p = -\frac{1}{3}\langle v\rangle nm\lambda \frac{du}{dx} = -\frac{1}{3}\langle v\rangle \rho\lambda \frac{du}{dx}$ поток импульса $J_p = -\frac{1}{3}\langle v\rangle \rho\lambda S \frac{du}{dx}$.
С учетом равенства $F_{TP} = \left|J_p\right|$, заменяя при небольших $h>\lambda$ $\frac{du}{dx} \approx \frac{u}{h}$, получаем $\eta = \frac{1}{3}\langle v\rangle \rho\lambda$.

Тогда $j_p = -\eta \frac{du}{dx}$, $J_p = -\eta S \frac{du}{dx}$.
Замечание. Между коэффициентами переноса существует зависимость

$$æ = \eta \cdot C_{УД\_V} = D\cdot \rho \cdot C_{УД\_V}.$$

Явления диффузии, теплопроводности, вязкого трения обусловлены взаимодействием молекул в газе и проявляются в случае, когда длина свободного пробега молекул много меньше характерных размеров протекающих процессов.

При увеличении длины свободного пробега молекул все более значимыми становятся явления, связанные со свойствами самих молекул, так процессы столкновения играют меньшую роль.

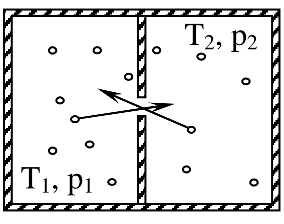
Состояние газа, при котором длина свободного пробега молекул λ сравнима с размерами сосуда L, в котором находится газ, называется *вакуумом*. Различают низкий вакуум $\lambda<<L$, средний $\lambda\sim L$ и высокий (глубокий) вакуум $\lambda>>L$.

Замечание. В определении вакуума важен размер сосуда, например, для воздуха в обычных условиях $\lambda \approx 10^{-6}$ м, поэтому в любой микроцарапине или микротрещине газ будет находиться в состоянии среднего вакуума.

Эффузия – это медленное истечение газа из малого отверстия. Различают эффузию двух видов. В первом случае размер отверстия много меньше длины свободного пробега молекул – эффузия в разреженном газе.

Во втором случае давление газа в сосуде настолько велико, что истечение газа достаточно точно описывается уравнениями гидродинамики.

Эффузия в разреженном газе.



Так как длина свободного пробега много больше размера отверстия, то процессы столкновения молекул играют незначительную роль, поэтому такое истечение становится молекулярным.
Рассмотрим сосуд с газом, в котором есть перегородка с отверстием, меньшим по размеру, чем длина свободного пробега молекул в сосуде. Пусть левая часть находится при постоянной температуре T_1, а правая при T_2.
Суммарная плотность потока молекул через отверстие

$$j = j_1 - j_2 = \frac{1}{6}\langle v_1\rangle n_1 - \frac{1}{6}\langle v_2\rangle n_2 = \frac{1}{6}\sqrt{\frac{8kT_1}{\pi m}}\cdot\frac{p_1}{kT_1} - \frac{1}{6}\sqrt{\frac{8kT_2}{\pi m}}\cdot\frac{p_2}{kT_2} = \sqrt{\frac{2}{9\pi mk}}\cdot\left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}\right)$$

Предположим, что вначале давления газа с обеих сторон были одинаковые, но температуры разные, тогда поток молекул будет направлен в сторону части с большей температурой - *тепловая* эффузия.

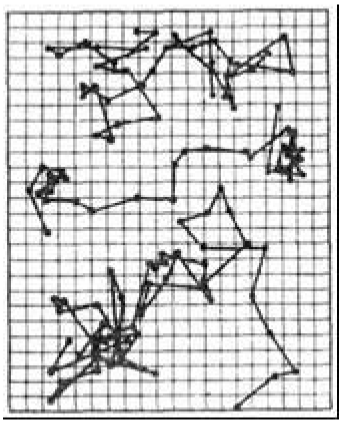
При равновесии $j = \sqrt{\frac{2}{9\pi mk}}\cdot\left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}\right) = 0$, поэтому $\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$.

Как видно, условие равновесия для разреженного газа не является равенством давлений.

Из формулы для плотности потока $j = \frac{1}{6}\sqrt{\frac{2}{9\pi km}}\cdot\frac{p}{\sqrt{T}}$ следует, что молекулы с большей массой в меньшем количестве проходят через отверстие, чем молекулы с меньшей массой. Таким образом, если в сосуде находится смесь газов, то возможно разделение смеси газов, находящихся при одинаковой температуре – *изотермическая* эффузия.

Броуновское движение.

Броуновское движение (иногда называют Брауновское движение) – беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или, происходящее под действием молекул окружающей среды. Исследовано в 1827 г. Броуном (Браун; Brown), который наблюдал в микроскоп движение цветочной пыльцы, взвешенной в воде. Наблюдаемые частицы размером около 1 мкм и менее совершают неупорядоченные независимые движения, описывая сложные зигзагообразные траектории. Интенсивность броуновского движения не зависит от времени, но возрастает с увеличением температуры, уменьшением вязкости и размеров частиц (независимо от их химической природы.) Теория броуновского движения была построена независимо друг от друга Эйнштейном и Смолуховским в 1905-1906 гг. Причиной броуновского движения является тепловое движение молекул среды, проявляющееся в некомпенсированных ударах молекул о частицу, т.е. флуктуациями давления. Эти удары приводят частицу в беспорядочное движение. Если отмечать положения частицы через равные небольшие промежутки времени, то траектория окажется сложной и запутанной.



Квадрат смещения частицы из начального положения в проекции на любую ось $\langle x^2\rangle$ за время наблюдения τ, в отсутствие внешних сил определяется выражением $\langle x^2\rangle = 2D\tau$,

где коэффициент диффузии броуновской (сферической) частицы $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$, a – радиус частицы, η - коэффициент вязкости.

При описании броуновского движения частицы в одномерном случае будем считать, что на частицу действует сила случайная сила, среднее значение которой равно нулю

$$ma_x = F_x - F_c,\ \langle F_x\rangle = 0$$

величина силы сопротивления $F_C = r\cdot v_x$, где r – коэффициент вязкого трения броуновской частицы в жидкости.

$$m\ddot{x} + r\dot{x} = F_x$$

Умножаем это уравнение на x и используем равенство $x\ddot{x} = \frac{d(x\dot{x})}{dt} - \dot{x}^2$

$$m\frac{d(x\dot{x})}{dt} - m\dot{x}^2 + rx\dot{x} = xF_x$$

Проводим усреднение по времени

$$m\left\langle \frac{d(x\dot{x})}{dt}\right\rangle - m\left\langle \dot{x}^2\right\rangle + r\left\langle x\dot{x}\right\rangle = \left\langle xF_x\right\rangle$$

Тогда $\left\langle xF_x\right\rangle = 0$, $\frac{m\left\langle \dot{x}^2\right\rangle}{2} = \frac{kT}{2}$ - для одномерного движения, заменяем $\left\langle \frac{d(x\dot{x})}{dt}\right\rangle = \frac{d\left\langle x\dot{x}\right\rangle}{dt}$ и получаем уравнение $m\frac{d\left\langle x\dot{x}\right\rangle}{dt} + r\left\langle x\dot{x}\right\rangle = kT$, откуда $\left\langle x\dot{x}\right\rangle = \frac{kT}{r}\left(1 - e^{-\frac{m}{r}t}\right)$.

Для установившегося движения $\left\langle x\dot{x}\right\rangle = \frac{kT}{r}$. Так как $x\dot{x} = \frac{1}{2}\frac{d\left(x^2\right)}{dt}$, то $\frac{d\left\langle x^2\right\rangle}{dt} = 2\frac{kT}{r}$. После интегрирования по времени $\left\langle x^2\right\rangle = 2\frac{kT}{r}t$. Для сферической броуновской частицы, радиус которой равен *a*: $r = 6\pi\eta a$, поэтому $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$.

Полученные выше формулы были экспериментально проверены в 1908 году Перреном, который измерял с помощью микроскопа перемещения броуновских частиц за одинаковые промежутки времени. Ему удалось на основании своих опытов с помощью этих формул определить постоянную Больцмана k и вычислить значение постоянной Авогадро N_A, совпадающие по величине с их значениями, полученными другими методами.

Замечание. Теория броуновского движения нашла широкое применение не только для описания случайного движения частицы в жидкости, но и для решения целого ряда прикладных задач. Этой теории подчиняются случайные тепловые колебания высокоточных механических и электрических измерительных устройств, таких, например, как крутильные весы и гальванометры. Кинетические уравнения, полученные в теории броуновского движения, используются для анализа точности работы различных систем управления. Они позволяют рассчитать случайные ошибки, возникающие при управлении техническими устройствами и провести оптимизацию их параметров.

Производство энтропии в необратимых процессах.

При протекании необратимых термодинамических процессов энтропия возрастает. Производство энтропии в единичном объёме в случае протекания N различных процессов

$$\sigma_S = \sum_{i=1}^{N} X_i j_i$$

где: X_i - термодинамические силы, j_i - соответствующие им плотности термодинамических потоков. Тогда производство энтропии внутри выделенного объема среды V определяется с помощью формулы $\frac{dS}{dt} = \iiint\limits_V \sigma_S dV$.

Получим, например, выражения позволяющие рассчитывать производство энтропии при протекании необратимых процессов в газах: переноса теплоты (теплопроводности) и переноса импульса (вязкости). В соответствии с полученными выражениями, плотности термодинамических потоков в указанных процессах имеют вид:

$$j_Q = -æ\frac{dT}{dx} \text{ и } j_p = -\eta\frac{du}{dx}.$$

где: æ и η - коэффициенты теплопроводности и вязкости, T и u - температура и скорость течения газа соответственно.

В линейной модели необратимых процессов $j_i = \sum_{k=1}^{N} L_{ik} X_k$, где коэффициенты L_{ik} «показывают» влияние i-го процесса на k-й процесс. По принципу Онсагера $L_{ik} = L_{ki}$, т.е. это влияние равноправное. Если не учитывать взаимное влияние различных процессов друг на друга, то $L_{ik} = L_{ki} = 0$ и соотношение между термодинамическими силами и потоками примет вид

$$j_Q = L_{QQ} X_Q, \; j_p = L_{pp} X_p$$

Расчёты приводят к выражениям $L_{QQ} = æT^2$, $L_{pp} = \eta T$.

Откуда

$$X_Q = \frac{j_Q}{L_{QQ}} = \frac{-æ\frac{dT}{dx}}{æT^2} = -\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dx}, \; X_p = \frac{j_p}{L_{pp}} = \frac{-\eta\frac{du}{dx}}{\eta T} = -\frac{1}{T}\frac{du}{dx}.$$

Поэтому

$$\sigma_S = X_Q j_Q + X_p j_p = -\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dx}\left(-æ\frac{dT}{dx}\right) - \frac{1}{T}\frac{du}{dx}\left(-\eta\frac{du}{dx}\right) = \frac{æ}{T^2}\left(\frac{dT}{dx}\right)^2 + \frac{\eta}{T}\left(\frac{du}{dx}\right)^2 \geq 0$$

Видим, что при протекании необратимых процессов теплопроводности и вязкости производство энтропии является положительной величиной. Если газ находится в равновесном состоянии, которое характеризуется постоянством параметров состояния T=const, u=const, то в такой среде будут отсутствовать термодинамические потоки и производство энтропии станет равным нулю.