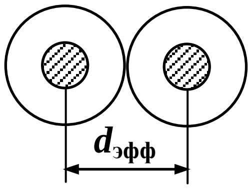
Л Е К Ц И Я № 13

11. Эффективный диаметр молекул. Средняя длина свободного пробега молекул

Молекулы газов – это, как правило, нейтральные частицы. Но в своем составе они содержат атомы, в которых есть и положительные и отрицательные заряды. Поэтому при приближении двух молекул друг к другу начинает все больше сказываться электростатическое отталкивание.

При абсолютно упругом столкновении молекул изменяются их импульсы, но при этом не происходит удара подобно столкновению бильярдных шаров. Молекулы имеют как бы больший размер…



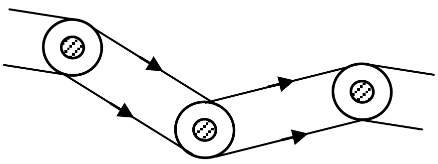
Кратчайшее расстояние между центрами столкновения молекул называется ***эффективным диаметром молекул***.

Площадь эффективного сечения рассеяния молекул

$$\sigma = \pi d_{эфф}^2. \tag{13-1}$$

При броуновском движении каждая молекула проходит между столкновениями разные расстояния.

Средняя длина свободного пробега молекул – это среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями молекул. $< l >$, м.



Количество столкновений

$$z = N = nV = n\sigma < \upsilon_{отн} > \Delta t,$$

где N – количество молекул, попадающих в объем V ломаного цилиндра (рис.);

$< \upsilon_{отн} >$ – средняя относительная скорость теплового движения (скорость одной молекулы по отношению к другой).

Воспользовавшись теоремой сложения скоростей в классической механике, получим:

$$\vec{\upsilon}_2 = \vec{\upsilon}_1 + \vec{\upsilon}_{отн} \quad \rightarrow \quad \vec{\upsilon}_{отн} = \vec{\upsilon}_2 - \vec{\upsilon}_1$$

Усредняя по времени

$$< \vec{\upsilon}_{отн}^2 > \ = \ < \vec{\upsilon}_2^2 > + < \vec{\upsilon}_1^2 > -2 < \vec{\upsilon}_2 \cdot \vec{\upsilon}_1 >, \qquad < \cos\alpha > \ = 0.$$

$$< \upsilon^2{}_1 > \ = \ < \upsilon^2{}_2 > \quad \rightarrow \quad < \upsilon_{отн} > \ = \sqrt{2} < \upsilon >$$

$$z = \sqrt{2}\pi d_{эфф}^2 n < \upsilon > \Delta t.$$

Частота столкновений молекул

$$\boxed{\nu = \frac{z}{\Delta t} = \sqrt{2}\pi d_{эфф}^2 < \upsilon > n} \qquad (13\text{-}2)$$

Тогда средняя длина свободного пробега молекул

$$< \ell > = \frac{\ell}{z} = \frac{< \upsilon > \cdot \Delta t}{z} = \frac{< \upsilon >}{\nu}$$

$$\boxed{< \ell > = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_{эфф}^2 n}} \qquad (13\text{-}3)$$

При Н.У. идеальный газ $d_{эфф} \sim 10^{-10}$ м, $m_0 \sim 10^{-26}$ кг, $n = 2,68 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$.

Получим:

$$\frac{m_0 < \upsilon^2 >}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \rightarrow \quad < \upsilon > = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m_0}} \sim 500 \text{ м/с}.$$

$$\nu \sim 2,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}. \qquad < \ell > \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

при $P \sim 10^{-3}$ мм рт.ст. $< \ell > \sim$ несколько см.
при $P \sim 10^{-6}$ мм рт.ст. $< \ell > \sim$ несколько м.

$$< \ell > \sim \frac{1}{n}, \quad n = \frac{N}{V}$$

при $n = const$ $d_{эфф} = f(T)$, $< \ell > = f(T)$.

12. Явления переноса

Если в системе частиц оказывается неравновесное состояние (в разных участках системы разное давление, разная температура и т. п.), то тут же возникнут процессы переноса (диффузия, теплопроводность, внутреннее трение, электропроводность), в результате которых неравновесное состояние будет стремиться к равновесию.

Рассмотрим каждое из этих явлений.

1) ***диффузия*** – это процесс переноса молекулами массы вещества из области с высокой плотностью (высокой концентрацией) в область с низкой плотностью (низкой концентрацией).

Экспериментальный ***закон Фика*** для диффузии имеет вид:

$$dm = -D\frac{d\rho}{dx}dSdt, \tag{13-4}$$

где dm – масса вещества, переносимого за время dt через площадку площадью dS, расположенную перпендикулярно направлению переноса;

$\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности вещества ≡ изменение плотности на отрезке длины;

D – коэффициент диффузии.

Знак «–» в законе Фика указывает на то, что процесс переноса массы вещества осуществляется в сторону, противоположную градиенту плотности.

Из (13-4) можно установить физический смысл D:

$$D = \frac{dm}{dSdt\left|\frac{d\rho}{dx}\right|} \qquad [D] = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Если $dS = 1, dt = 1$ и $\frac{d\rho}{dx} = 1$, тогда $D = dm$, т. е. коэффициент диффузии численно равен массе переносимого вещества за единицу времени через площадку единичной площади, расположенную перпендикулярно направлению переноса, при градиенте плотности, равном единице.

2) ***теплопроводность*** – это процесс переноса молекулами вещества тепловой энергии из области с высокой температурой в область с низкой температурой.

Экспериментальный ***закон Фурье*** для теплопроводности имеет вид:

$$\delta Q = -\kappa\frac{dT}{dx}dSdt, \tag{13-5}$$

где δQ – количество тепловой энергии, переносимой за время dt через площадку площадью dS, расположенную перпендикулярно направлению переноса;

$\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры ≡ изменение температуры на отрезке длины;

κ – коэффициент теплопроводности.

Знак «–» в законе Фурье указывает на то, что процесс переноса тепловой энергии осуществляется в сторону, противоположную градиенту температуры.

Из (13-5) можно установить физический смысл κ:

$$\kappa = \frac{\delta Q}{dSdt\left|\frac{dT}{dx}\right|} \qquad [\kappa] = \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

Если $dS = 1, dt = 1$ и $\frac{dT}{dx} = 1,$ тогда $\kappa = \delta Q,$ т. е. коэффициент теплопроводности численно равен количеству тепловой энергии, переносимой молекулами за единицу времени через площадку единичной площади, расположенную перпендикулярно направлению переноса, при градиенте температуры, равном единице.

3) ***<u>внутреннее трение (вязкость)</u>*** – это процесс переноса молекулами вещества скорости направленного движения в потоке газа или жидкости из слоя с высокой скоростью в слой с низкой скоростью.

Экспериментальный ***<u>закон Ньютона</u>*** для внутреннего трения имеет вид:

$$dp = -\eta \frac{d\upsilon}{dx} dSdt, \qquad (13\text{-}6)$$

или в форме, привычной для Ньютона,

$$F_{\text{тр}} = \frac{dp}{dt} = \eta \left|\frac{d\upsilon}{dx}\right| dS, \qquad (13\text{-}6а)$$

где $F_{\text{тр}} = \frac{dp}{dt}$ – сила внутреннего трения, возникающая в потоке газа или жидкости между отдельными слоями потока, движущимися с разными скоростями;

$\frac{d\upsilon}{dx}$ – градиент скорости ≡ изменение скорости на отрезке длины;

η – коэффициент внутреннего трения (вязкости).

Знак «–» в законе Ньютона указывает на то, что процесс переноса скорости направленного движения в слоях осуществляется в сторону, противоположную градиенту скорости.

Из (13-6), (13-6а) можно установить физический смысл η:

$$\eta = \frac{dp/dt}{dS\left|\frac{d\upsilon}{dx}\right|} = \frac{F_{\text{тр}}}{dS\left|\frac{d\upsilon}{dx}\right|} \qquad \eta = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}} = \text{Па} \cdot \text{с}$$

Если $dS = 1$ и $\frac{d\upsilon}{dx} = 1$, тогда $\eta = F_{\text{тр}}$, т. е. коэффициент внутреннего трения численно равен силе внутреннего трения, возникающей в направленном потоке газа или жидкости между соседними слоями единичной площади при градиенте скорости направленного движения, равном единице.

4) ***<u>электропроводность</u>*** – это процесс переноса заряженными частицами электрического заряда в электрическом поле из области с высоким потенциалом в области с низким потенциалом.

Экспериментальный ***<u>закон Ома</u>*** для электропроводности имеет вид:

$$dq = -\sigma \frac{d\varphi}{dx} dSdt, \tag{13-7}$$

или в дифференциальной форме

$$j = \frac{dq/dt}{dS} = \frac{1}{\rho_e} E, \tag{13-7а}$$

где $j = \frac{dq/dt}{dS}$ – плотность электрического тока;

σ – удельная проводимость среды;

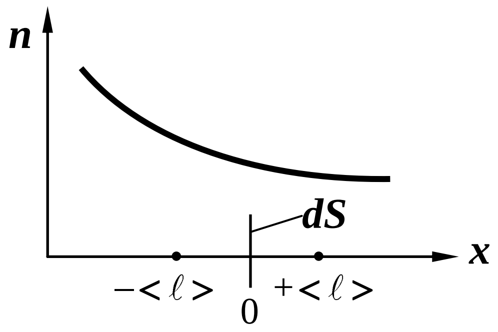
ρ_e – удельное электрическое сопротивление среды;

E – напряженность электрического поля;

$\frac{d\varphi}{dx}$ – градиент потенциала ≡ изменение потенциала на отрезке длины.

$$[\rho_e] = \text{Ом} \cdot \text{м} \qquad [\sigma] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

13. Молекулярно-кинетическое толкование явлений переноса (на примере диффузии)



На рис. представлена зависимость концентрации молекул от расстояния.

$<\ell>$ – средняя длина свободного пробега молекул.

Для $x = 0$ $\qquad n = n_0$

В среднем $\frac{1}{6}$ часть всех молекул движется в положительном направлении оси Ox и $\frac{1}{6}$ часть – в отрицательном.

На расстоянии $\pm <\ell>$ столкновений не происходит, но за счет градиента концентрация меняется, тогда

$$n_+ = n_0 - \frac{dn}{dx} <\ell>$$

$$n_- = n_0 + \frac{dn}{dx} <\ell>$$

Учитывая, что $dm = m_0 dN$, запишем:

$$dm_+ = m_0 dN_+ = \frac{1}{6} m_0 n_+ dS <\upsilon> dt$$

$$dm_- = m_0 dN_- = \frac{1}{6} m_0 n_- dS <\upsilon> dt$$

Тогда

$$dm = dm_+ - dm_- = \frac{1}{6} m_0 \left(n_+ - n_-\right) dS <\upsilon> dt =$$

$$= -\frac{1}{3} m_0 \frac{dn}{dx} dSdt <\ell><\upsilon> \; = -\frac{1}{3} <\ell><\upsilon> \frac{d\rho}{dx} dSdt$$

Сравнивая полученный результат с (13-4), получим:

$$D = \frac{1}{3} <\ell><\upsilon> \qquad (13\text{-}8)$$

$<\ell> \sim \frac{1}{n}$, значит, чем плотнее газ, тем медленнее идет диффузия;

$<\upsilon> \sim \frac{1}{m}$, значит, чем тяжелее молекулы газа, тем медленнее идет диффузия;

$< \upsilon > \sim T$, значит, чем выше температура, тем быстрее идет диффузия.

Рассуждая аналогично, можно получить выражения для коэффициента теплопроводности

$$\boldsymbol{\kappa} = \frac{1}{3} < \ell >< \boldsymbol{\upsilon} > \cdot \boldsymbol{c}_{\boldsymbol{mV}} \cdot \boldsymbol{\rho} \qquad (13\text{-}9)$$

и коэффициента внутреннего трения (вязкости)

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{1}{3} < \ell >< \boldsymbol{\upsilon} > \cdot \boldsymbol{\rho}. \qquad (13\text{-}10)$$

Демонстрации:

1. Смешивание спирта с водой – № 16;
2. Диффузия газов через пористую перегородку – № 17;
3. Диффузия газов 2 (прибор Анселя) – № 18;
4. Зависимость теплопроводности газа от его молярной массы – № 19;
5. Внутреннее трение в газах – № 20.