

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, когда значения тех или иных физических параметров отличаются в разных точках объёма среды, т.е. когда система находится в неравновесном состоянии. В результате чего система стремится к равновесию.

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

При *гидродинамическом* описании рассматривается поток некоторой физической величины F , численно равный количеству этой физической величины, переносимой за 1 сек через выбранную поверхность. Для этого вводят понятие вектор плотности термодинамического потока физической величины \vec{j}_F .

При описании термодинамических потоков предполагается, что в среде не происходит макроскопического перемешивания, а перенос рассматриваемых величин осуществляется только благодаря хаотическому движению микрочастиц среды. Т.е. физические параметры переносятся микрочастицами.

Хотя каждая микрочастица и движется хаотически, но для неё можно выделить некоторый малый объём, в пределах которого физические величины в данный момент времени являются постоянными. Т.к. параметры каждой частицы могут измениться только при столкновениях, то в системе есть естественный пространственный размер - λ длина свободного пробега молекул. Поэтому в качестве малого объема следует принять λ^3 . Соответственно, все физические величины следует рассматривать усредненными по времени движения частицы в пределах этого объема, а все протекающие процессы должны характеризоваться временем, большим, чем время усреднения.

Поток количества частиц.

Рассмотрим частицы, которые движутся прямолинейно вдоль оси X со скоростью v_x . Все частицы, которые пройдут через перпендикулярную площадку S_{\perp} за время Δt , окажутся в области, объём которой $V = S_{\perp} \cdot v_x \cdot \Delta t$. Если концентрация частиц равна n , то количество частиц, попавших в этот объём равно

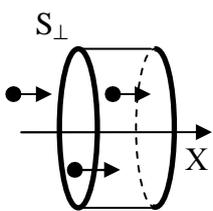
$$N = n \cdot V = n \cdot S_{\perp} \cdot v_x \cdot \Delta t.$$

Потому величина плотности потока частиц вдоль оси X определяется как

$$j_x = \frac{N}{S_{\perp} \cdot \Delta t} = n \cdot v_x.$$

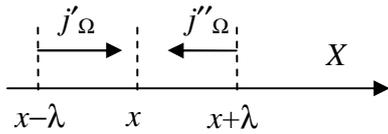
Так как микрочастицы совершают хаотическое тепловое движение, то вероятность движения частицы в любом направлении должна быть одинаковой. Но вдоль каждой из 3х координатных осей возможны движения в двух направлениях – «туда-и-обратно», поэтому величину скорости для одного направления можно оценить как $v_x = \frac{1}{6} \langle v \rangle$, где $\langle v \rangle$ - средняя скорость теплового движения. Тогда для плотности потока числа частиц вдоль любого направления

$$j = \frac{1}{6} \langle v \rangle n.$$



Поток физической величины.

Пусть рассматриваемая физическая величина, переносимая частицами, описывается некоторой функцией F , непрерывно-дифференцируемой во всём пространстве.



Так как частицы среды движутся хаотически, то поток физической величины определяется векторной суммой потоков этой величины в разных направлениях.

Рассмотрим поток вдоль некоторой оси X . Плотность потока величины в поперечном сечении с координатой x определяется суммой двух встречных потоков $j_F = j'_F - j''_F$. Так как величина F переносится молекулами, то с учётом усреднения по длине свободного пробега λ

$$j'_F = j \cdot F|_{x-\lambda} \quad \text{и} \quad j''_F = j \cdot F|_{x+\lambda}$$

но $j = \frac{1}{6} \langle v \rangle \cdot n$, $F|_{x \pm \lambda} \approx F|_x \pm \frac{dF}{dx}|_x \cdot \lambda$, откуда

$$j_F = j \cdot [F|_{x-\lambda} - F|_{x+\lambda}] = \frac{1}{6} \langle v \rangle n \cdot \left[F|_x - \frac{dF}{dx}|_x \cdot \lambda - F|_x - \frac{dF}{dx}|_x \cdot \lambda \right] = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \cdot n \cdot \frac{dF}{dx}|_x \cdot \lambda,$$

т.е.

$$j_F = -\frac{1}{3} \langle v \rangle n \frac{dF}{dx}|_x \cdot \lambda.$$

Соответственно, поток величины F через площадку S перпендикулярную оси X $J_F = j_F \cdot S$:

$$J_F = -\frac{1}{3} \langle v \rangle n \cdot S \frac{dF}{dx}|_x \cdot \lambda.$$

Знак минус показывает, что поток направлен в сторону уменьшения величины F (как принято говорить – «против градиента величины F »).

Примеры процессов переноса.

1) *Диффузия* – это процесс *самопроизвольного* выравнивания концентраций веществ в смесях. Например, в смеси двух газов условие отсутствия перемешивания состоит в том, что суммарное давление постоянно. По закону Дальтона $p = p_1 + p_2 = n_1 kT + n_2 kT = const$, поэтому для концентрации $n = n_1 + n_2 = const$. Введем физическую величину – относительную концентрацию молекул одного из газов $F_1 = \frac{n_1}{n}$, тогда для плотности 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 $j_{n_1} = -D_1 \frac{dn_1}{dx}$, $J_{n_1} = -D_1 S \frac{dn_1}{dx}$ где $D_1 = \frac{1}{3} \langle v_1 \rangle \lambda_1$ – коэффициент диффузии. Если m_1 – масса молекулы, то плотность газа $\rho_1 = m_1 n_1$, поэтому для потока плотности получается уравнение

$$J_{\rho_1} = -D_1 S \frac{d\rho_1}{dx}$$

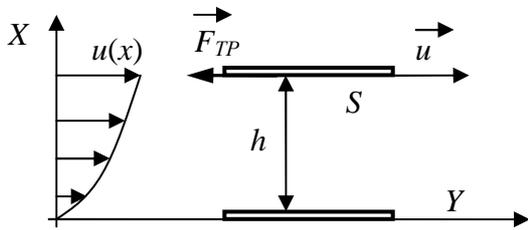
которое называется *первым законом Фика*.

2) *Теплопроводность* – процесс выравнивания 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 $F = \frac{3}{2} kT$ – энергия теплового движения центра масс молекулы, тогда получаем уравнение

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

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

Если ввести обозначение $\frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \cdot C_{уд_v} \lambda = \alpha$ - коэффициент теплопроводности, то плотность потока теплоты можно записать в виде $j_Q = -\alpha \frac{dT}{dx}$, а поток теплоты $J_Q = -\alpha S \frac{dT}{dx}$.



3) Вязкость (внутреннее трение) приводит к появлению силы сопротивления при движении тела в жидкости или газе. Вязкость вызвана переносом импульса молекулами (при их хаотическом движении) между слоями газа (жидкости), скорость которых неодинакова. В частности, это можно наблюдать в следующем опыте. Пусть две одинаковые тонкие достаточно длинные пластинки расположены в газе параллельно друг другу на расстоянии h . Если одна из них движется относительно другой с небольшой по величине скоростью u , то 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, надо рассмотреть поток газа вдоль горизонтальной оси Y , скорость которого 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 F рассмотрим импульс молекул газа $F = m \cdot u$. Тогда

плотность потока импульса $j_p = -\frac{1}{3} \langle v \rangle n \cdot m \cdot \lambda \cdot \frac{du}{dx} = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \cdot \rho \cdot \lambda \cdot \frac{du}{dx}$,

поток импульса равен $J_p = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \lambda S \frac{du}{dx}$.

С учетом равенства $F_{TP} = |J_p|$, считая приближенно $\frac{du}{dx} \approx \frac{u}{h}$ в случае $h > \lambda$, получаем выражение

для коэффициента вязкости $\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \lambda$. Поэтому

$$j_p = -\eta \frac{du}{dx}, \quad J_p = -\eta S \frac{du}{dx}.$$

Замечание. Между коэффициентами переноса существует зависимость

$$\alpha = \eta \cdot C_{уд_v} = D \cdot \rho \cdot C_{уд_v}.$$

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.

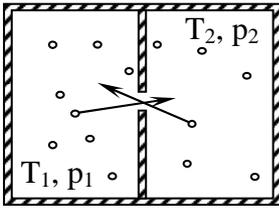
Состояние газа, при котором длина свободного пробега молекул λ сравнима с размерами сосуда L , в котором находится газ, называется *вакуумом*. Различают низкий вакуум $\lambda \ll L$, средний $\lambda \sim L$ и высокий (глубокий) вакуум $\lambda \gg L$.

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 явление медленного истечения 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 в этом случае длина свободного пробега много больше размера отверстия, то процессы столкновения молекул играют незначительную роль, поэтому 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

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

Предположим, что в начале процесса давления газа с обеих сторон были одинаковыми, но температуры разными, тогда поток молекул будет направлен в сторону части с большей температурой – это явление носит название *тепловая эффузия*.

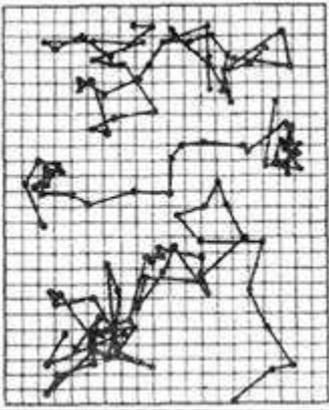
При равновесии суммарный поток $j = \sqrt{\frac{2}{9\pi m k}} \cdot \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right) = 0$, поэтому $\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$.

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

Из формулы для плотности потока $j = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{2}{9\pi k m}} \cdot \frac{p}{\sqrt{T}}$ 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 газе, происходящее под действием молекул окружающей среды. Исследовано в 1827 г. Броуном (Браун; Brown), который наблюдал в микроскоп движение цветочной пыльцы, взвешенной в воде.



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. в флуктуациях давления. Эти удары приводят частицу в беспорядочное движение. Если отмечать положения частицы через равные небольшие промежутки времени, то траектория окажется сложной и запутанной.

Как показывают опытные данные, 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

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}, \quad a - \text{радиус частицы, } \eta - \text{коэффициент вязкости.}$$

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

$\langle F_x \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{t} \int_0^t F_x dt \right\} = 0$ и сила сопротивления $F_c = r \cdot v_x$, где r – коэффициент вязкого трения

броуновской частицы в жидкости. Уравнение движения $ma_x = F_x - F_c$ при подстановке выражения для силы примет вид

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

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

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

Проведём усреднение по времени

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

Тогда $\langle xF_x \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{t} \int_0^t x \cdot F_x dt \right\} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ x \frac{1}{t} \int_0^t F_x dt - \frac{1}{t} \int_0^t \left(\int_0^t F_x dt \right) \dot{x} dt \right\} = 0$. Для одномерного движения

по теореме о распределении энергии по степеням свободы $\frac{m \langle \dot{x}^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}$.

Заменяем $\left\langle \frac{d(x\dot{x})}{dt} \right\rangle = \frac{d \langle x\dot{x} \rangle}{dt}$ и получаем уравнение $m \frac{d \langle x\dot{x} \rangle}{dt} + r \langle x\dot{x} \rangle = kT$, откуда

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{kT}{r} \left(1 - e^{-\frac{m}{r}t} \right).$$

Для установившегося движения $\langle x\dot{x} \rangle = \frac{kT}{r}$. Так как $x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}$, то $\frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = 2 \frac{kT}{r}$. По-

сле интегрирования по времени получаем $\langle x^2 \rangle = 2 \frac{kT}{r} t$. 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 определяется выражением

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^N X_i J_i$$

где: X_i - термодинамические силы, j_i - соответствующие им плотности термодинамических потоков. Соответственно, производство энтропии внутри выделенного объема среды V определяется формулой $\frac{dS}{dt} = \iiint_V \sigma_s dV$.

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

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

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

В линейной модели необратимых процессов используется приближение $j_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k$,

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

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

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

Откуда

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

Поэтому

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

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 $T = \text{const}$, $u = \text{const}$, то в такой среде будут отсутствовать термодинамические потоки и производство энтропии станет равным нулю.