

Часть II. Диффузия, теплопроводность, вязкость

Глава 8. Явления переноса. Принцип локального равновесия (2). Диффузия, закон Фика (2). Теплопроводность, закон Фурье (4). Вязкость, закон вязкости Ньютона (6). Коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в идеальном газе (7). Теплопроводность ультраразреженного газа (10). Эффузия, закон Грэма, эффект Кнудсена (11).

Глава 9. Вязкая жидкость. Движение пластины в вязкой жидкости (14). Течение по трубе, формула Пуазейля (15). Движение шара, формула Стокса (17). Турбулентное течение (18).

Глава 10. Броуновское движение и диффузия. Броуновское движение (20). Модель одинаковых шагов, связь случайных блужданий и диффузии (21). Подвижность частиц, связь с диффузией (22). Уравнение Ланжевена (24). Формулы Эйнштейна-Смолуховского и Стокса-Эйнштейна (25). Экспериментальная проверка (27). Распределение по величинам перемещений для модели одинаковых шагов (28). Обобщение модели одинаковых шагов – непрерывные блуждания (31). Уравнение диффузии (33). Диффузия в кристаллах (34). Приложение: Дельта-функция (36).

Глава 8. Явления переноса

8.1. Принцип локального равновесия

В веществе могут иметь место неоднородности концентрации составляющих вещество компонентов, неоднородности температуры и скорости перемещения макроскопических масс вещества. Из-за этих неоднородностей возникает перенос – соответственно вещества, энергии и импульса. Этот перенос возникает из-за движения молекул; возникающие при этом явления объединены общим названием явлений переноса. Перенос компонентов вещества называется диффузией, перенос тепла называется теплопроводностью, перенос импульса называется вязкостью.

Явления переноса можно рассматривать на основе так называемого принципа локального равновесия, который состоит в следующем. В достаточно малом объеме вещества – по сравнению с размером упомянутых неоднородностей – устанавливается локальное равновесие с некоторой плотностью, температурой, скоростью перемещения макроскопических масс вещества. В другом подобном объеме также устанавливается равновесное состояние, но с другими значениями этих параметров. Таким образом, каждой точке пространства можно приписать свою плотность, температуру и т.д.

Принцип локального равновесия можно применять как для газов, так и для конденсированных сред – жидкостей и твердых тел. Для газов возможно количественное описание на основе теории столкновений. Так как достаточно, чтобы для установления равновесия каждая из молекул испытала одно-два соударения, можно считать, что размер области газа, для которой применим принцип локального равновесия, порядка длины свободного пробега λ . Сразу однако отметим приближенный характер такого представления. Действительно, объем газа размером λ^3 макроскопическим не является и для него введение локальных концентрации, температуры и макроскопической скорости не представляется вполне обоснованным. Кроме того, размеры области локального равновесия могут немного различаться для переноса вещества, энергии и импульса. Действительно, во втором случае при соударениях молекул релаксирует их энергия, в третьем – импульс, и эффективность соударений для установления равновесия в каждом из этих случаев может оказаться разной. Тем не менее опыт показывает, что если указанные параметры между соседними областями отличаются несильно (малы соответствующие градиенты), то принцип локального равновесия дает хорошее приближение.

8.2. Диффузия, закон Фика

Если в составе молекул вещества имеется примесь молекул другого типа, и эта примесь в объеме распределена неоднородно (например, примесь вводится искусственно в какой-то точке объема), то из-за хаотического движения молекул примесь начнет стремиться к равномерному пространственному распределению. Возникнет перенос вещества примеси – его диффузия. Когда смешиваемые вещества близки (например, отличаются лишь изотопным составом), или когда можно следить за самими молекулами вещества (такие методики сейчас существуют), говорят о самодиффузии.

Заметим, что для газов молекулярную диффузию следует отличать от процессов конвекции – перемещения макроскопических объемов газа из-за градиентов давления. Процессы конвекции приводят обычно к гораздо более быстрому распространению примеси вещества в объеме. Будем считать, что конвекция отсутствует и рассмотрим в газе случай одномерной диффузии – когда примесь другого вещества распределена неравномерно вдоль некоторой оси x , с концентрацией $n(x)$ – рис. 8.1. Далее, пусть имеет место стационарная ситуация, когда распределение $n(x)$ от времени не зависит. Это означает, что справа имеется источник примесного вещества, а слева – его сток. Давление и температура везде одинаковы, и будем считать, что выполняется принцип локального равновесия.

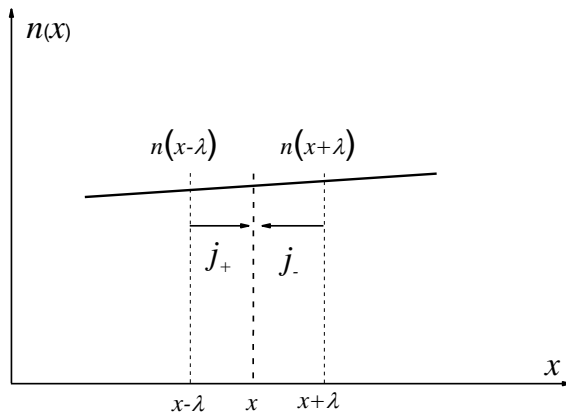


Рис. 8.1.

Выделим перпендикулярную оси x единичную площадку. Найдем поток молекул через эту площадку с координатой x . Как уже отмечалось, для газа размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега λ . Тогда можно говорить о локальных плотностях примеси в точках с координатами $x - \lambda$ и $x + \lambda$: соответственно о $n(x - \lambda)$ и $n(x + \lambda)$. Поток через площадку в газе определяется произведением средней скорости \bar{v} и локальной плотности, потоки j_+ слева в положительном направлении оси x и справа j_- в отрицательном направлении этой оси соответственно будут (для потоков используем обозначения в виде прописных букв, чтобы подчеркнуть, что речь идет о движении молекул малых примесей):

$$j_+ \approx \bar{v}n(x - \lambda), \quad j_- \approx -\bar{v}n(x + \lambda).$$

Здесь мы пренебрегаем численным коэффициентом порядка единицы, возникающим из-за того, что молекулы могут достигать площадку под разными углами – см. п. 2.1. (Более точный расчет будет представлен ниже, в п. 8.5.) Результирующий поток j в направлении оси x есть сумма этих двух потоков:

$$j = j_+ + j_- \approx \bar{v}n(x - \lambda) - \bar{v}n(x + \lambda) \approx \bar{v}\left(n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda - n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda\right) \approx -\bar{v}\lambda \frac{dn(x)}{dx}. \quad (8.1)$$

(появляющийся численный коэффициент в виде двойки также здесь опускаем). Мы видим, что диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации:

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (8.2)$$

где $D \approx \bar{v} \lambda$ есть коэффициент пропорциональности. Это коэффициент называется коэффициентом диффузии. Его размерность $\text{см}^2/\text{с}$. Знак минус в (8.2) означает, что поток возникает в направлении убывания концентрации.

Многочисленные экспериментальные исследования и различные теоретические модели (см., например, ниже п. 10.6) показывают, что пропорциональность диффузионного потока градиенту концентрации вида (8.2) оказывается общим законом, справедливым как для газов, так и для жидкостей и для твердых тел. Этот общий закон называется законом Фика.

Отметим, что коэффициент диффузии D в газе можно представить также как

$$D \approx \bar{v} \lambda \approx \lambda^2 / \tau, \quad (8.3)$$

где τ - среднее время между столкновениями.

8.3. Теплопроводность, закон Фурье

Если между двумя стенками, имеющими разные температуры, находится слой вещества, то через него осуществляется перенос тепла от горячей стенки к холодной (рис. 8.2, здесь $T_2 > T_1$). Будем считать, что здесь также применима гипотеза локального равновесия. Для газа это означает, что длина свободного пробега λ много меньше расстояния l между стенками. Требуется найти поток тепла q через единичную площадку с координатой x в сечении, параллельном стенкам.

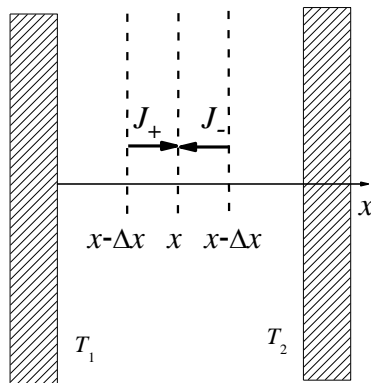


Рис. 8.2.

Слева и справа через это сечение проходят потоки частиц J_+ и $-J_-$ соответственно. В замкнутом пространстве имеет место равновесие, поэтому эти потоки равны (суммарный поток равен нулю, иначе бы количество молекул где-то увеличивалось, а где-то уменьшалось); в этом отличие данной ситуации от рассмотренного выше случая диффузии):

$$J_+ = -J_- \equiv J.$$

Частицы, пересекающие сечение справа, имеют более высокую температуру, чем частицы, пересекающие сечение слева, в результате чего через сечение осуществляется перенос энергии справа налево. Если речь идет об одноатомном газе, то каждая молекула переносит среднее количество энергии, равное $\bar{\varepsilon} = 3/2kT$. В общем случае многоатомных молекул надо писать $\bar{\varepsilon} = \frac{c_V}{N_A}T$, где N_A – число Авогадро, c_V – молярная теплоемкость (при вымораживании колебательного движения $c_V = 5/2R$ для линейных многоатомных молекул и $c_V = 3R$ для нелинейных).

Для одномерного потока, как и в предыдущем случае, будем считать размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега λ . Тогда можно говорить о локальной температуре на расстояниях $x \pm \lambda$: $T(x \pm \lambda) \cong T(x) \pm \frac{dT}{dx} \lambda$ (опять пренебрегая тем, что молекулы могут достигать площадку под разными углами). Поток кинетической энергии в направлении оси x через единицу площади сечения с координатой x с учетом (2.11) и по аналогии с (8.1) равен

$$q = q_+ + q_- = J \frac{c_V}{N_A} T(x - \lambda) - J \frac{c_V}{N_A} T(x + \lambda) \approx -J \lambda \frac{c_V}{N_A} \frac{dT}{dx}.$$

Или

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (8.4)$$

где вводится коэффициент теплопроводности:

$$\kappa \approx \bar{v} \lambda n \frac{c_V}{N_A},$$

(так как $J \sim \bar{v}n$). Или, так как примерно в тех же приближениях $D \sim \bar{v} \lambda$, то можно написать, что

$$\kappa = Dn \frac{c_V}{N_A} \quad (8.5)$$

Заметим, что в использованном подходе имеют место две неточности. Во-первых, по-отдельности вычислять средний поток и среднюю переносимую кинетическую энергию не совсем правильно – эти величины взаимосвязаны, и усреднять надо их произведение. Во-вторых, так как давление в системе пропорционально произведению $n(x)T(x)$, и оно от координаты x зависеть не должно, возникнет еще и градиент плотности $n(x)$. Эти эффекты приведут к появлению в (8.5) небольшого поправочного множителя, в рассматриваемом приближенном подходе мы этой поправкой пренебрегаем. Такое пренебрежение тем более оправдано указанной выше неточностью в определении размера области локального равновесия.

Формула (8.5), при всей приближенности проделанного рассмотрения, указывает тем не менее на правильную зависимость коэффициента теплопроводности κ от произведения Dn . В связи с этим необходимо отметить, что в газе κ не зависит от плотности, так как $\lambda \sim \frac{1}{n\sigma}$, и соответственно коэффициент диффузии D обратно пропорционален плотности n . В первом приближении коэффициент теплопроводности можно считать пропорциональным корню квадратному из температуры (хотя сечение σ также может немного зависеть от температуры).

Как и в аналогичном случае с диффузией, формула (8.4) подтверждается на эксперименте для самых разных сред (газы, жидкости, твердые тела). Эта формула называется законом Фурье. Коэффициент теплопроводности κ измеряется экспериментально. При решении некоторых практических задач оказывается полезным также так называемый коэффициент температуропроводности

$$\chi = \kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c_V} = D \quad (8.6)$$

8.4. Вязкость, закон вязкости Ньютона

При течении газа или жидкости в канале или при обтекании какого-либо тела возникают макроскопические градиенты скорости, обусловленные наличием взаимодействия с твердыми поверхностями. Из-за молекулярного теплового движения между слоями вещества, движущимися с различными скоростями, происходит перенос макроскопического импульса. На рис. 8.3 показан пример появления градиента скорости. Вещество в виде газа или жидкости находится между двумя пластинами. Нижняя пластина покоится, а верхняя движется с некоторой скоростью. Из-за сил молекулярного взаимодействия между веществом и пластинами в непосредственной близости от нижней пластины вещество тоже не движется (имеется в виду макроскопическое перемещение, а не тепловое молекулярное движение), в то время как вблизи верхней пластины оно перемещается со скоростью пластины. В результате возникает градиент макроскопической скорости вдоль направления x .

Молекулы, попадающие в некоторый слой вещества из соседнего слоя, приносят с собой макроскопический импульс, отличный от того, каким обладают молекулы данного слоя. В столкновениях с молекулами разница в импульсах сходит на нет. Но всякое изменение импульса в единицу времени есть сила, которая действует между движущимися слоями газа. Эта сила, отнесенная к единичной площади, определяется количеством молекул, прошедшим за единицу времени через эту площадь – то есть потоком молекул, – умноженным на переносимый каждой молекулой импульс. Она является силой внутреннего трения; отнесенная к единичной площади, и называется напряжением внутреннего трения τ .

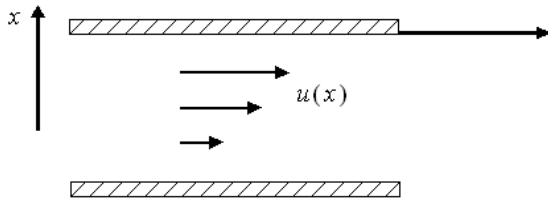


Рис. 8.3.

Задачу определения сил трения между слоями можно рассматривать так же, как и предыдущие задачи по переносу вещества и тепла. Различие состоит лишь в том, что здесь поток молекул необходимо умножать на переносимый импульс $mu(x)$, где m – масса молекулы, $u(x)$ – перпендикулярная оси x скорость течения вещества. Тогда в предыдущем рассмотрении вместо энергии $\frac{c_V}{N_A}T(x)$ надо использовать импульс $mu(x)$.

Для напряжения силы трения τ аналогично (8.4) тогда получим:

$$\tau = -\eta du / dx, \quad (8.7)$$

где η – коэффициент вязкости. Полученная формула называется формулой (законом) вязкости Ньютона. Величина η получается заменой в выражении для коэффициента теплопроводности $\kappa \approx \bar{v} \lambda n \frac{c_V}{N_A}$ величины отношения $\frac{c_V}{N_A}$ на массу m :

$$\eta \approx m \bar{v} \lambda n = mnD$$

Коэффициент вязкости η называется еще динамической вязкостью. Если разделить его на плотность вещества mn , получится кинематический коэффициент вязкости ν :

$$\nu = \eta / mn = D. \quad (8.8)$$

Отметим, что в газе η не зависит от его плотности, так как $\lambda \approx 1/(n\sigma)$.

8.5. Коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в идеальном газе

Для идеального газа возможен более точный расчет коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости. Из общего потока молекул, пролетающих сквозь выбранное нами сечение, выделим те, что движутся к нему с абсолютной скоростью v с направлением внутри телесного угла $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, где θ – угол между направлением движения и осью x – см. рис. 8.4. (Угол φ отсчитывается в плоскости yz , от него ничего не зависит). Причем из этих молекул выделим дополнительно подансамбль таких, которые испытали последнее столкновение на расстоянии r от выбранной точки наблюдения (рис. 8.4), вероятность чего есть $h(r)dr$, где $h(r)$ – распределение по длинам пробега (5.7). Плотность молекул в точке последнего столкновения при этом есть $n(x - r \cos \theta)$. Дифференциальную плотность потока выбранных таким образом молекул обозначим как

$dj(\vec{v}, r)$, она равна произведению известной нам дифференциальной плотности вида (2.5) на вероятность $h(r)dr$:

$$dj(\vec{v}, r) = v \cos \theta n(x - r \cos \theta) dW(v) \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi h(r) dr$$

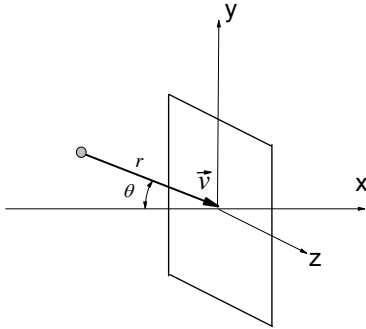


Рис. 8.4.

Так как величина свободного пробега λ мала по сравнению с макроскопическими масштабами, и справедливо поэтому разложение

$$n(x - r \cos \theta) = n(x) - \frac{dn}{dx} r \cos \theta,$$

то тогда имеем:

$$dj(\vec{v}, r) = v \cos \theta dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \left[n(x) - \frac{dn}{dx} \cos \theta r \right] h(r) dr.$$

Для вычисления полного потока необходимо теперь провести все необходимые интегрирования – по скорости v , углам φ и θ , расстояниям r . Так как

$$\int v dW(v) = \bar{v}, \quad \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi, \quad \int_0^{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta = 0, \quad \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 2/3, \quad \int_0^{\infty} r h(r) dr = \lambda,$$

получаем:

$$j = -\frac{1}{3} \frac{dn}{dx} \bar{v} \lambda.$$

Отсюда видим, что поток определяется выражением вида (8.2) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (8.9)$$

От сделанной выше приближительной оценки (8.3) точный результат (8.9) отличается множителем 1/3.

Сделаем численные оценки коэффициента диффузии для азота при нормальных условиях. Здесь длина свободного пробега $0,6 \cdot 10^{-5}$ см, средняя скорость $4,5 \cdot 10^4$ см/с. Отсюда $D = 0,09$ см²/с.

Расчеты коэффициентов теплопроводности и вязкости в идеальном газе можно также провести аналогично описанной схеме. В пренебрежении указанными в п. 8.3 дополнительными эффектами, вместо $n(x)$ здесь необходимо использовать $nc_V / N_A \cdot T(x)$. Для коэффициента теплопроводности тогда получим

$$\kappa = \frac{nc_V}{N_A} D = \frac{1}{3} \frac{nc_V}{N_A} \bar{v} \lambda. \quad (8.10)$$

При этом коэффициент температуропроводности $\chi = \kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c_V}$ совпадает с коэффициентом диффузии D .

Для вязкости в идеальном газе вместо $n(x)$ необходимо в расчетах использовать $mn(x)$. Тогда соответственно имеем

$$\eta = mnD = \frac{1}{3} mn \bar{v} \lambda. \quad (8.11)$$

При этом коэффициент кинематической вязкости $\nu = \eta/mn$ совпадает с коэффициентом диффузии.

Отметим, что коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в газе связаны между собой. Действительно, коэффициенты температуропроводности (8.6) и кинематическая вязкость (8.8) просто равны коэффициенту диффузии. Причиной такого совпадения является то, что в основе всех этих явлений лежит тепловое движение молекул.

Однако, ввиду приближенности проведенного здесь рассмотрения, не надо переоценивать точность полученных формул. Например, из сравнения (8.10) и (8.11) следует, что отношение коэффициентов теплопроводности и вязкости есть

$$\kappa / \eta = \frac{c_V}{mN_A}$$

Эксперимент однако показывает, что это отношение для благородных газов на самом деле в 2.5 раза больше. Причинами такого расхождения являются уже указанное выше различие размеров области локального равновесия для процессов теплопроводности и вязкости и указанная в п. 8.3 неточность формулы (8.5).

Точными остаются законы Фика, Фурье и Ньютона. Фигурирующие в этих законах коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости в большинстве случаев измеряются экспериментально. При этом для газов можно пользоваться приближенными оценками на основе указанных формул.

8.8. Теплопроводность ультраразреженного газа

Как было отмечено, коэффициент теплопроводности не зависит от плотности газа, так как уменьшение плотности при понижении давления компенсируется увеличением длины свободного пробега молекул. В результате поток тепла между двумя параллельными стенками, имеющими различные фиксированные температуры, не зависит от давления газа. Однако ясно, что при полном отсутствии газа между стенками потока тепла не будет. Это противоречие объясняется неприменимостью изложенной выше теории, которая была развита в предположении о существовании локального термодинамического равновесия. Такое равновесие возможно лишь при выполнении условия $\lambda \ll l$, где l – характерный линейный размер системы. В ультраразреженном же газе, в котором $\lambda \gg l$, это условие выполняться уже не будет, молекулы будут сталкиваться в основном со стенками сосуда, а не друг с другом. Если молекулы газа имеют более высокую температуру, чем стенка, то они отдают стенке избыточную энергию. Более холодные молекулы при столкновении со стенкой приобретают дополнительную энергию.

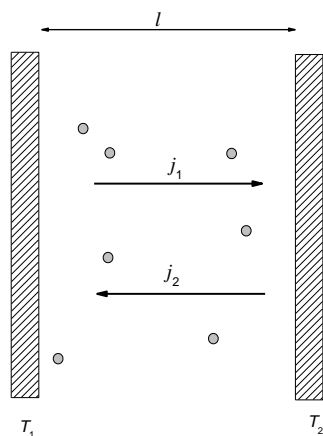


Рис. 8.5

Пусть между двумя параллельными стенками, имеющими температуру T_1 и T_2 , находится такой ультраразреженный газ (рис. 8.5). Разность температур будем считать небольшой, $|T_1 - T_2| \ll (T_1 + T_2) / 2$. В стационарных условиях от стенки к стенке движутся молекулы, не сталкиваясь друг с другом. Будем считать, что молекулы обладают средними энергиями, соответствующими температурам стенок, от которых они отскочили. Поток вправо в равновесии должен равняться потоку влево, обозначим каждый из них J . Так как здесь имеет место полная аналогия с молекулярными пучками в вакууме, то молекулы согласно (2.10) обладают более высокой средней поступательной энергией – на величину $kT/2$ каждая, и для потока энергии q_1 и q_2 от первой стенки ко второй и соответственно наоборот имеем:

$$q_{1(2)} = J \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) T_{1(2)}.$$

Тогда на поверхность 2 в единицу времени на единицу площади попадает энергия

$$q = q_1 - q_2 \approx J \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) (T_1 - T_2) = -\frac{1}{4} n \bar{v} \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) (T_2 - T_1) \quad (8.12)$$

Здесь использовано выражение для общего потока $J = \frac{1}{4} n \bar{v}$. При этом мы пренебрегаем отличием в средних скоростях молекул, движущихся направо и налево, – соответственно должны отличаться и их плотности; скорость \bar{v} в (8.12) определяется средней температурой $(T_1 + T_2)/2$, а плотность n соответственно есть просто полная плотность молекул. Так можно поступать в силу указанной выше малой разности температур: легко убедиться, что учет этих отличий приведет к поправкам второго порядка малости по этой разности.

Таким образом, поток тепла в ультраразреженном газе согласно (8.12) линейным образом зависит от плотности газа. Если $T_2 > T_1$, то поток на поверхность 2 является отрицательным. Для поверхности 1 все то же самое, только меняются индексы.

Интересно сравнить выражение (8.12) с полученным выше выражением (8.10) для потока тепла в плотном газе:

$$q_{dense} = -\frac{1}{3} \frac{n c_V}{N_A} \bar{v} \lambda \frac{dT}{dx}$$

Будем считать, что изменение температуры на расстоянии между стенками l мало, тогда в этом выражении можно приближенно подставить $\frac{dT}{dx} \approx \frac{T_2 - T_1}{l}$. Для простых оценок

рассмотрим одноатомный газ, для которого $\frac{c_V}{N_A} = \frac{3}{2} k$. Тогда

$$q_{dense} \approx -\frac{1}{2} n k \bar{v} \frac{\lambda}{l} (T_2 - T_1) \quad (8.13)$$

В переходном случае, когда $\lambda \approx l$, (8.13) переходит в (8.12) (где надо положить $\frac{c_V}{N_A} = \frac{3}{2} k$).

То есть теоретическое описание обоих предельных случаев – разреженного и плотного газа – при переходе от одного случая к другому между собой количественно согласуются. Безразмерное отношение λ / l называется числом Кнудсена (обозначается Kn).

8.7. Эффузия, закон Грэма, эффект Кнудсена

В главе 2 мы уже рассматривали истечение газа из сосуда через малое отверстие – когда его диаметр и толщина стенки сосуда малы по сравнению с длиной свободного пробега. Возникающий в таких условиях молекулярный пучок называют эффузионным потоком (пучком), а само явление – эффузией. Под эффузией также часто понимают процесс перетекания газа через пористые перегородки, с размером пор меньшим длины свободного пробега (в воздухе $\bar{\lambda} \approx 6 \cdot 10^{-6}$ см).

Величина эффузионного потока определяется формулой (2.4):

$$J = \frac{1}{4} n \bar{v} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (8.14)$$

Видно, что величина эффузионного потока обратно пропорциональна массе молекулы. Эффузионный поток называют еще кнудсеновским потоком.

Если есть смесь газов с разными массами молекул, m_1 и m_2 , тогда будут разными и эффузионные потоки каждого из них:

$$\frac{J_1}{J_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (8.15)$$

Данное соотношение известно как закон Грэма (Graham) для эффузии. На основе использования этого закона возможно разделение изотопов.

Теперь рассмотрим опыт, в котором два сосуда с разными температурами в каждом, T_1 и T_2 , разделены каналом – см. рис. 8.6. Причем пусть реализуются две ситуации, когда канал является широким, $\lambda \ll d$, где d – его диаметр (на рис. 8.6 слева), и когда он узкий, $\lambda \gg d$ (на рис. 8.6 справа). В первом случае условием равновесия является равенство давлений в сосудах, $p_1 = p_2$, что при разных температурах обеспечивается соответствующей разницей в плотностях газа n_1 и n_2 (вблизи отверстия при этом будет градиент температуры и плотности). Во втором же случае приравнять надо не давления, а потоки из левого сосуда в правый и наоборот:

$$\frac{1}{4} n_1 \bar{v}_1 = \frac{1}{4} n_2 \bar{v}_2.$$

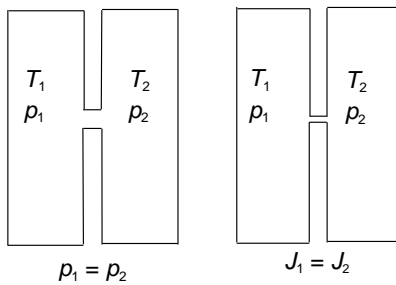


Рис. 8.6.

Тогда из (8.15) следует, что

$$p_1 / p_2 = \sqrt{T_1 / T_2}. \quad (8.16)$$

То есть давление в сосудах в равновесии теперь оказывается разным.

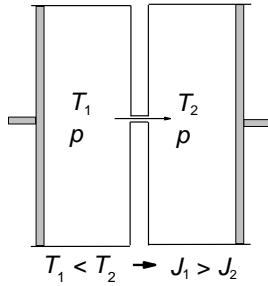


Рис. 8.7. Возникающий при одинаковых давлениях в сосудах эффект Кнудсена.

Теперь рассмотрим, что произойдет, если слева и справа давления поддерживаются одинаковыми, $p_1 = p_2 \equiv p$ (а температуры разные), - см. рис. 8.7. Эта ситуация неравновесная, потоки слева и справа будут разные. Из (8.14) сразу следует, что из холодного сосуда в горячий поток больше, чем в обратном направлении. Явление перетекания газа через малые поры при равенстве давлений из холодного сосуда к горячему называется эффектом Кнудсена.

Эффект Кнудсена демонстрируется в следующем опыте (рис. 8.8). Берется стакан из пористого материала в виде необожженной глины; размеры отдельных пор в таком материале существенно меньше длины свободного пробега молекул в воздухе. Внутри стакана помещается электрический нагреватель. Воздух из стакана может выходить через стеклянную трубку, конец которой опущен в воду. При нагреве воздуха в стакане его температура становится выше, чем в атмосфере. Из-за эффекта Кнудсена воздух начнет поступать внутрь стакана через его поры и затем выходить через стеклянную трубку и воду в виде пузырьков. Процесс становится стационарным и может продолжаться сколь угодно долго. При этом происходит постоянное обновление воздуха в стакане.

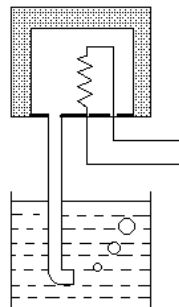


Рис. 8.8

С эффектом Кнудсена связан обмен воздуха в почве, необходимый для «дыхания» корней растений. Почвенный грунт является пористым, с малым размером пор. В дневное время воздух прогревается солнечными лучами, и его температура выше, чем температура почвы. В ночное время воздух быстро охлаждается, его температура становится ниже, чем у почвы. Давление же воздуха в атмосфере и в почве из-за наличия крупных пор всегда одинаково. Тогда разница температур по эффекту Кнудсена вызывает потоки воздуха в двух разных направлениях днем и ночью, что и обеспечивает поступление воздуха к корням растений.

Глава 9. Вязкая жидкость

9.1. Движение пластины в вязкой жидкости

Мы будем рассматривать жидкости, для которых напряжение вязкого трения между соседними движущимися слоями пропорционально градиенту скорости (см. п. 8.4):

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx} \quad (9.1)$$

Такие жидкости называются ньютоновскими.

Пусть между двумя параллельными твердыми пластинами с расстоянием h находится жидкость с вязкостью η (рис. 9.1), причем нижняя пластина покоится, а верхняя движется со скоростью u_0 .

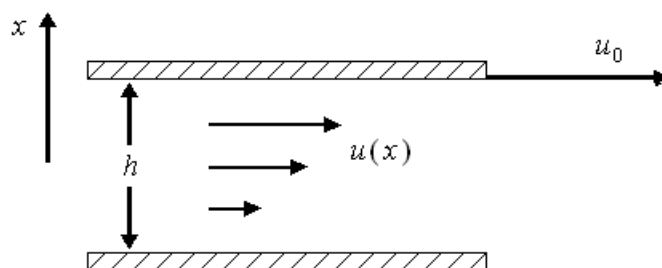


Рис. 9.1

Примыкающая к стенкам жидкость движется вместе с пластинами, так что скорость течения жидкости у нижней и верхней стенок равна соответственно нулю и u_0 . Между любыми рядом расположенными слоями в жидкости действует сила трения, которая в расчете на единичную площадку в сечении между слоями описывается выражением (9.1). В равновесии силы, действующие на некоторый выбранный слой сверху и снизу, равны. Это означает, что для данной задачи

$$\eta \frac{du}{dx} = \text{const.} \quad (9.2)$$

Решением этого уравнения с указанными начальными условиями ($u(0)=0$, $u(h)=u_0$) является линейное изменение скорости u с координатой x :

$$u(x) = \frac{u_0}{h} x. \quad (9.3)$$

При этом напряжение силы трения, действующей на пластины, дается величиной

$$\tau = \frac{\eta u_0}{h}. \quad (9.4)$$

Эта величина пропорциональна скорости верхней плоскости u_0 и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

Отсюда следует, что сила сопротивления F , действующая со стороны жидкости на верхнюю пластину площадью S (на такую же нижнюю действует увлекающая сила $-F$) есть

$$F = \tau S = \eta \frac{S}{h} u_0 \quad (9.5)$$

9.2. Течение по трубе, формула Пуазейля

Рассмотрим течение вязкой жидкости по цилиндрической трубе радиусом R и длиной L . На концах трубы поддерживаются различные давления p_1 и p_2 , за счет перепада которых $\Delta p = p_2 - p_1$ и происходит движение жидкости. Скорость $u(r)$ течения жидкости направлена везде вдоль оси трубы и зависит от расстояния r от оси. Для напряжения силы трения справедливо выражение

$$\tau = -\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (9.6)$$

Рассмотрим объем жидкости, ограниченный проведенной внутри трубы коаксиальной с ней цилиндрической поверхностью некоторого радиуса r (рис. 9.2).

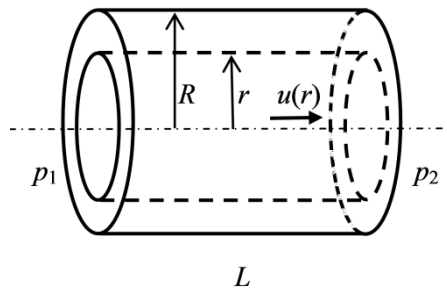


Рис. 9.2.

Сила трения, действующая на рассматриваемый объем жидкости, определяется умножением напряжения τ и площади поверхности $2\pi rL$:

$$F_{тр} = -2\pi rL\tau = 2\pi rL\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (9.7)$$

Она имеет отрицательный знак, так как направлена против движения. Эта сила компенсируется положительной внешней силой, возникающей из-за перепада давлений, равной

$$F_{внешн} = \pi r^2 \Delta p,$$

где $\Delta p(p_1 - p_2)$ (см. рис. 9.2). В равновесии суммарная сила равна нулю, откуда получаем уравнение

$$\frac{du(r)}{dr} = -\frac{r}{2L\eta} \Delta p.$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$u(r) = -\frac{r^2}{4L\eta} \Delta p + const.$$

Постоянная в этом решении определяется из условия равенства нулю скорости на поверхности трубы, т. е. из $u(R) = 0$. Отсюда получаем

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4L\eta} (R^2 - r^2). \quad (9.8)$$

Как видно из (9.8), скорость меняется по квадратичному закону от нуля на стенке до максимального значения $u(0) = \frac{\Delta p}{4L\eta} R^2$ на оси трубы (говорят о параболическом профиле скоростей). Отметим, что скорость $u(r)$ согласно (9.8) пропорциональна градиенту скорости $(p_1 - p_2)/L$ и обратно пропорциональна вязкости η .

Определим объем жидкости, вытекающей из трубы в единицу времени. Выделим два коаксиальных цилиндра с радиусами r и $r + dr$. Можно считать, что жидкость между стенками цилиндров движется с одной и той же скоростью $u(r)$. Тогда объем этой жидкости, вытекающий за время t , есть

$$dV(r) = u(r)t2\pi r dr.$$

Отсюда и из (9.8) следует:

$$V(R) = t \int_0^R 2\pi r u(r) dr = t \frac{\pi \Delta p}{2L\eta} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr$$

После интегрирования получим полный объем жидкости, вытекающей из трубы за одну секунду как:

$$V(R)/t = \frac{\pi \Delta p}{8L\eta} R^4. \quad (9.9)$$

Согласно этой формуле объем жидкости, вытекающей из трубы, пропорционален разности давлений, четвертой степени радиуса трубы и обратно пропорционален вязкости. Эта формула называется формулой Пуазейля.

С помощью формулы Пуазейля можно определять вязкость – измеряя скорость вытекания жидкости из трубки под действием внешнего давления. Приборы для измерения вязкости называются *вискозиметрами*, по этому принципу работает так называемый *капиллярный вискозиметр*.

Отметим, что из (9.8) следует, что действующую со стороны трубы силу сопротивления течению можно представить в виде

$$F = \pi R^2 \Delta p = 4\pi \eta L u(0). \quad (9.10)$$

9.3. Движение шара, формула Стокса

В двух изложенных выше задачах (течение в плоском канале и в цилиндрической трубе) удастся сравнительно легко получить точное решение. В более сложных ситуациях расчеты становятся намного сложнее. Но существует довольно простой физический подход, который основан лишь на соображениях размерности. Он заключается в том, что часто ответ с точностью до неизвестного безразмерного коэффициента можно получить, исходя из размерности физических величин, от которых он может зависеть.

Рассмотрим движение шара в вязкой жидкости. Шар движется с некоторой скоростью u . Попробуем определить силу сопротивления F , испытываемую этим шаром. (Эта задача обратна задаче обтекания неподвижного шара потоком жидкости со скоростью u , обе задачи эквивалентны.) В задаче есть всего четыре параметра: радиус шара a (размерность см), плотность жидкости ρ ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), вязкость η ($\text{г}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), скорость движения шара u ($\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$). Подсказкой в решении для силы F (размерность $\text{г}\cdot\text{см}\cdot\text{сек}^{-2}$) являются выражения (9.5) и (9.10), из которых следует, что эта сила пропорциональна вязкости, параметру размерности длины и скорости.

Тогда для случая шара можно написать:

$$F = \text{const} \eta a u. \quad (9.11)$$

Причем формула (9.11) представляет собой единственный способ комбинации указанных размерностей (плотность жидкости сюда не входит).

Коэффициент пропорциональности в (9.11) требует отдельных вычислений, которые ввиду громоздкости вычислений мы не приводим, приводим только ответ: $\text{const} = 6\pi$, т. е.

$$F = 6\pi \eta a u. \quad (9.12)$$

Эта формула называется формулой Стокса (закон Стокса).

Если помещенный в жидкость шар начинает в ней падать под влиянием действующей на него силы P , определяемой силой тяжести и выталкивающей силой, то увеличение скорости в ходе падения будет происходить до тех пор, пока сила сопротивления (9.12) не скомпенсирует силу P . Тогда скорость падения станет постоянной; из условия $P = F$ она находится как

$$u = \frac{1}{6\pi a \eta} P. \quad (9.13)$$

Скорость падения u согласно (9.13) должна уменьшаться с ростом вязкости и с уменьшением размера a (вес P пропорционален a^3). Измерение скорости падения шарика можно использовать для определения вязкости жидкости (вискозиметр с падающим шариком).

Коэффициент пропорциональности между силой и скоростью тела при установившемся его движении в вязкой среде называется подвижностью (см. об этом подробнее в следующей главе).

Аналогично для скольжения плоской пластины по поверхности вязкой жидкости из (9.5) следует, что скорость ее движения есть

$$u_0 = \frac{h}{\eta S} F. \quad (9.14)$$

То есть и здесь скорость пропорциональна силе.

9.4. Турбулентное течение

Рассмотренные случаи течения жидкости между двумя пластинами, в трубе и при обтекании шара соответствуют случаю так называемого ламинарного (слоистого) течения, когда разные слои жидкости определенным образом перемещаются друг относительно друга. Течение не изменяется со временем, является стационарным. Из опыта известно, однако, что такая картина наблюдается только при относительно небольших скоростях течения. При увеличении скорости движение жидкости становится неупорядоченным, разные слои начинают перемешиваться между собой, вся картина становится нестационарной. Такое неупорядоченное нестационарное движение называется турбулентным. Турбулентность возникает при наличии некоторых возмущений потока, например, из-за шероховатости обтекаемой поверхности, ее сотрясения и т. п. При малых скоростях или малых размерах эти возмущения быстро «залечиваются», при больших они спонтанно увеличиваются.

При турбулентном движении происходит интенсивное перемешивание жидкости. Именно этот процесс становится эффективным источником переноса импульса. Вязкость теряет свое значение и может вообще не являться физическим параметром задачи. Этот факт упрощает рассмотрение явлений по методу размерностей.

Например, пусть у нас имеется турбулентное движение жидкости в трубе. Из-за интенсивного перемешивания можно утверждать, что скорость будет одинакова по всему сечению трубы, за исключением лишь тонкого пристеночного слоя, где она падает до нуля. Градиент давления $\Delta p/L$ по трубе имеет размерность $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-2}$. Параметрами задачи являются еще скорость u (размерность $\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$), плотность ρ (размерность $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) и радиус трубы R (размерность см). Выражение для скорости движения жидкости по трубе можно получить лишь единственным образом:

$$u = \text{const} \sqrt{\frac{\Delta p}{L} \frac{R}{\rho}}, \quad (9.15)$$

где const – некий безразмерный коэффициент. Отметим существенную разницу в функциональной зависимости от параметров в (9.15) по сравнению со случаем ламинарного течения (ср. (9.8)).

Полный объем жидкости, вытекающей из трубы за одну секунду, в этом случае есть

$$V / t = \pi R^2 u = \text{const } R^{5/2} \sqrt{\frac{\Delta p}{L} \frac{1}{\rho}}. \quad (9.16)$$

Таким образом, при турбулентном течении функциональная зависимость от градиента давления слабее, чем при ламинарном (ср. (9.9)).

Зададимся целью определить, при каких параметрах происходит переход от ламинарного течения к турбулентному. Для этого сравним формулы расхода жидкости (9.9) и (9.16). Приравняв их, найдем значение градиента давления $\Delta p/L$, при котором это происходит:

$$\Delta p / L \sim \eta^2 / \rho R^3.$$

Подставив это значение градиента в (9.15), получим, что скорость, при которой происходит переход к турбулентному течению по порядку величины оценивается как

$$u \sim \frac{\eta}{\rho R}.$$

Или

$$\frac{\rho u R}{\eta} \sim 1$$

Вводят безразмерный параметр, называемый числом Рейнольдса, который характеризует переход от ламинарного течения к турбулентному:

$$\text{Re} = \frac{\rho u L}{\eta} = \frac{u L}{\nu}, \quad (9.17)$$

где L – характерный размер системы, в случае течения по длинной трубе это ее радиус. С помощью простых оценок можно убедиться, что число Рейнольдса представляет собой отношение кинетической энергии текущей жидкости определенной длины к потерям энергии на этой длине.

Опыт показывает, что движение по трубе является ламинарным при $\text{Re} < 1700$, движения шара в жидкости – при $\text{Re} < 1000$. Формула Стокса (9.12) работает только при $\text{Re} < 1$.

Движения жидкости, имеющие одинаковое значение числа Рейнольдса при разных значениях параметров ρ , η , u , a , называют подобными. Все характеристики движения (скорости, координаты и т. д.) в таких случаях отличаются лишь своими масштабами.

Глава 10. Броуновское движение и диффузия

10.1. Броуновское движение

Пусть в жидкости или в газе в равновесии с окружающей средой находится макроскопическая частица с размерами существенно больших молекулярных; но, с другой стороны, ее размеры достаточно малы, так что она является «взвешенной» в этой среде и не оседает на дно. Такое достигается, если размеры меньше указанных соотношением (3.23), это размеры порядка микрона. Оказывается, что такая частица совершает наблюдаемое (в микроскоп) хаотическое движение (рис. 10.1). Такое движение называется броуновским.

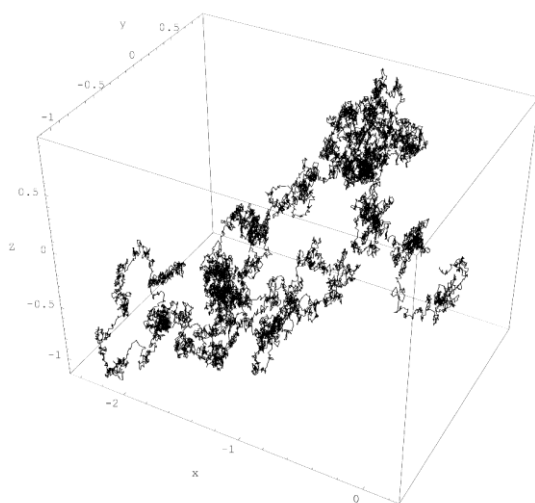


Рис. 10.1.

Появление броуновского движения объясняется совокупным действием столкновений с окружающими молекулами (рис. 10.2). Частица начинает передвигаться, если число и сила ударов с одной стороны оказывается больше, чем с другой. Разница числа ударов становится ощутимой, только если частица достаточно мала.

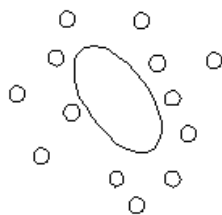


Рис. 10.2

Броуновская частица таким образом одновременно принадлежит к ненаблюдаемому миру молекул – она совершает подобно им хаотические движения (случайные блуждания) – и к видимому миру макроскопических объектов, за движениями которых можно наблюдать визуалью в микроскоп.

Если в начальный момент времени пространственное распределение частиц неоднородно, то благодаря случайному характеру движений оно будет со временем выравниваться. Этот процесс, как и в случае неоднородного пространственного

распределения молекул – см. п. 8.2 – для макроскопических частиц также называется диффузией.

10.2. Модель одинаковых шагов, связь случайных блужданий и диффузии

Так как движение вдоль разных осей координат происходит независимо, для описания броуновского движения можно рассматривать движение частицы вдоль только одной координаты x . Для понимания физической картины явления можно использовать упрощенную модель одинаковых шагов. В этой модели частица совершает шаги величиной a между фиксированными узлами вдоль координаты x влево и вправо с одинаковой вероятностью. Будем рассматривать ансамбль частиц, совершающих однотипные блуждания по одинаковым узлам, каждая из них с полным числом шагов K , начальной точкой в пространстве $k = 0$ и средним временем между шагами τ . Расположим этот ансамбль в трехмерном пространстве – см. рис. 10.3 – с тем, чтобы можно было ввести объемные концентрации. (Можно для наглядности представить себе трехмерный кристалл, в котором происходят блуждания между узлами только в одном направлении.) В перпендикулярном направлении x расположим воображаемый параллелепипед с площадью основания S и высотой a , заключенным в окрестности k -го узла – см. рис. 10.3, на котором представлен случай $k = 1$. Тогда можно говорить об объемной концентрации n_k частиц как об их количестве в объеме величиной Sa .

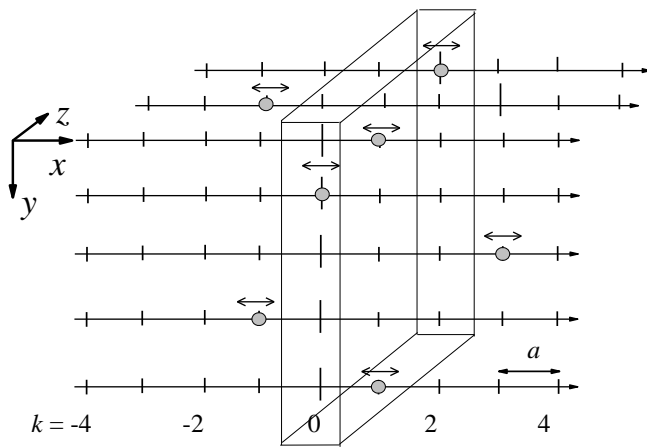


Рис. 10.3.

Рассмотрим поток частиц от k -го узла к $(k+1)$ -му узлу. Так как скорость перемещения есть a/τ , а шаги влево и вправо происходят с одинаковой вероятностью, то для этого потока имеем:

$$J_{k \rightarrow k+1} = \frac{1}{2} n_k \frac{a}{\tau} - \frac{1}{2} n_{k+1} \frac{a}{\tau} = -(n_{k+1} - n_k) \frac{a}{2\tau} = -\frac{n_{k+1} - n_k}{a} \frac{a^2}{2\tau}.$$

(Отличием от потока в газе является то, что из-за одномерности движения коэффициент равен $1/2$, а не $1/4$). В предположении, что концентрации n_k на шаге a меняются слабо,

можно перейти к непрерывной переменной $x = ka$ и отношение $(n_{k+1} - n_k)/a$ заменить производной $dn(x)/dx$:

$$J(x) \cong -D \frac{dn(x)}{dx} \quad (10.1)$$

где введен коэффициент

$$D = \frac{a^2}{2\tau} \quad (10.2)$$

Полученное выражение (10.1) полностью соответствует диффузионному закону Фика (8.2). Таким образом, для ансамбля частиц случайные блуждания в модели одинаковых шагов соответствует диффузии этих частиц.

Для этой модели легко найти средний квадрат перемещения $\overline{x_K^2}$ частицы за K шагов. Если записать для некоторой частицы равенство $x_K = x_{K-1} \pm a$, то среднее значение по ансамблю будет

$$\overline{x_K^2} = \overline{x_{K-1}^2} \pm 2\overline{x_{K-1}a} + \overline{a^2} = \overline{x_{K-1}^2} + \overline{a^2},$$

так как удвоенное произведение для разных частиц усредняется из-за знакопеременности до нуля. То есть каждый шаг увеличивает квадрат расстояния на a^2 . Отсюда следует, что

$$\overline{x_K^2} = a^2 K$$

Частица за время t сделает $K = t/\tau$ перемещений. Тогда

$$\overline{x^2(t)} = \frac{a^2}{\tau} t.$$

Или

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt, \quad (10.3)$$

где D определяется (10.2). Таким образом, среднеквадратичное перемещение частицы пропорционально времени.

10.3. Подвижность частиц. Связь между коэффициентами подвижности и диффузии

Пусть на макроскопическую частицу в жидкости или газе действует постоянная сила \vec{F} . Этой силой может быть сила тяжести (в совокупности с выталкивающей силой в данной среде), для заряженных частиц – сила со стороны внешнего электрического поля. Под действием этой силы частица будет двигаться в ее направлении. Препятствовать этому движению будет направленная противоположно сила вязкого трения. В результате действия этих противоположных сил частица приобретает некоторую постоянную

скорость (скорость дрейфа), направленную в сторону действия силы \vec{F} . Выше на примерах движения в вязкой жидкости плоской пластины и круглого шарика мы видели, что эта скорость пропорциональна величине силы – см. соответственно формулы (9.5) и (9.13).

Такую пропорциональность можно увидеть и для частиц молекулярных размеров. Действительно, после включения внешней силы \vec{F} частица за время t приобретает за счет ее действия дополнительную скорость $\vec{V} = \frac{\vec{F}}{M} t$, где M – масса частицы. Столкновения с молекулами приводят однако к потере этой дополнительной скорости. При усреднении по времени t получаем среднюю скорость движения (скорость дрейфа) в виде:

$$\bar{\vec{V}} = \frac{\tau}{M} \vec{F},$$

где время τ есть среднее время между столкновениями. Таким образом,

$$\bar{\vec{V}} = B\vec{F}, \quad (10.4)$$

где $B = \tau / M$ есть коэффициент пропорциональности, который называется подвижностью.

Отметим, что для движения шарика в вязкой жидкости под действием внешней силы согласно (9.13) имеем

$$B = \frac{1}{6\pi a\eta}.$$

Между подвижностью B и коэффициентом диффузии D существует связь. Действительно, согласно (8.3) $D \approx \lambda^2 / \tau$. Тогда получаем цепочку оценок:

$$D \approx \lambda^2 / \tau \approx \bar{v}^2 \tau \approx \frac{kT}{M} \tau = kTB$$

Полученное таким способом соотношение имеет приближенный характер, оно получено с точностью до числового коэффициента. Оказывается однако, что это соотношение является совершенно точным, причем справедливым как для частиц молекулярных размеров так и макроскопических, причем любой формы. Это следует из строгого рассмотрения с использованием распределения Больцмана.

Действительно, так как в поле силы \vec{F} частица обладает потенциальной энергией $U(x) = -Fx$ (ось x направлена в сторону действующей силы), то концентрация частиц в стационарных условиях при постоянной температуре должна меняться в пространстве в соответствии с законом Больцмана:

$$n(x) = n_0 \exp(-U(x) / kT) = n_0 \exp(Fx / kT). \quad (10.5)$$

Согласно этой формуле концентрация $n(x)$ распределена вдоль оси x неравномерно, то должен возникнуть направленный противоположно диффузионный поток:

$$j_D = -Ddn(x) / dx.$$

С другой стороны, наличие ненулевой скорости \bar{V} означает возникновение одномерного потока молекул j_F в направлении силы \bar{F} со средней скалярной скоростью в этом направлении $\bar{V} = BF$. Величина этого потока определяется произведением скорости дрейфа и плотности частиц:

$$j_F = n(x)\bar{V} = BFn(x).$$

В состоянии равновесия суммарный поток частиц равен нулю:

$$j_F + j_D = BFn(x) - Ddn(x) / dx = 0.$$

Подстановка (10.5) в это выражение дает соотношение, связывающее коэффициент диффузии и подвижность частиц:

$$D = kTB. \tag{10.6}$$

Это соотношение называется соотношением Эйнштейна. Оно связывает подвижность частицы в среде при наличии внешней силы и коэффициент диффузии, возникающей из-за неравномерной концентрации. Такая связь возникает из-за того, что обе величины определяются тепловым движением частицы и ее столкновениями с молекулами.

10.4. Уравнение Ланжевена

Перейдем теперь к количественному описанию движения броуновских частиц в реальных условиях из взвеси в газе или жидкости. Так как движение вдоль разных осей декартовой системы координат происходит независимо, опять ограничимся случаем одномерного движения. Частицу будем считать большой по сравнению с молекулами среды. На частицу за счет соударений с молекулами действует «толкающая» сила, которая придает частице импульс для движения. Обозначим эту силу как $f(t)$, она флуктуирует от столкновения к столкновению, и ее среднее значение равно нулю. Есть еще сила вязкого сопротивления движению; как мы видели в пп. 9.1 и 9.3, эта сила пропорциональна скорости движения. Согласно (10.4) эту силу можно записать как $-\frac{1}{B} \frac{dx}{dt}$, где B есть подвижность (для краткости в дальнейшем вместо $x(t)$ пишем везде просто x).

Тогда на временах, больших времени одного столкновения, уравнение движения для броуновской частицы массы M представляется в виде

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = f(t) - \frac{1}{B} \frac{dx}{dt} \tag{10.7}$$

Это уравнение называется уравнением Ланжевена.

Действующие на частицу согласно уравнению (10.7) две силы имеют один источник своего происхождения – соударения с молекулами среды. Появление двух сил от одного источника можно пояснить следующим образом. Обозначив скорости движения молекулы и частицы до соударения соответственно как v_x и V_x , для упругого столкновения частицы с молекулой из (1.10) можно получить, что изменение импульса частицы после ее столкновения молекулой есть

$$M(V'_x - V_x) = \frac{2M}{m+M}mv_x - \frac{2m}{m+M}MV_x.$$

Первое слагаемое справа здесь соответствует импульсу, переданному при соударении частице молекулой, второе – импульсу, переданному при соударении молекуле частицей. Так как v_x у всех молекул разные, первое слагаемое от столкновения к столкновению быстро и хаотически меняется. Второе слагаемое при столкновениях меняется мало, так как для большой (и поэтому тяжелой) частицы мало изменяется V_x . Тогда действительно действующую на частицу силу можно разбить на две составляющие разного знака, из которых одна приводит к движению и быстро флуктуирует, а вторая движение тормозит и меняется медленно; причем эта вторая сила пропорциональна скорости.

10.5. Формулы Эйнштейна-Смолуховского и Стокса-Эйнштейна

Для получения следствий из уравнения Ланжевена решим сначала вспомогательную задачу. Разобьем промежуток времени t наблюдения за частицей на K одинаковых интервалов $\tau = t/K$, считая при этом τ достаточно большим, чтобы за этот интервал терялась корреляция между последовательными перемещениями от интервала к интервалу. Обозначим $x_i = x(t_i)$, где $t_i = i\tau$ ($i = 0, 1, 2, \dots, K$), причем положим $x_0 = 0$ (движение из начала координат). Формально перемещение частицы $x(t)$ за полное время t можно представить в виде суммы перемещений

$$x(t) \equiv (x_1 - x_0) + (x_2 - x_1) + \dots + (x_K - x_{K-1}) = \sum_{i=1}^K (x(t_i) - x(t_{i-1})) \quad (t_K \equiv t).$$

Усредним квадрат этого выражения по ансамблю частиц. Так как перекрестные члены вида $2(x_i - x_{i-1})(x_j - x_{j-1})$ ($i \neq j$) по нашему условию отсутствия корреляции усредняются до нуля, то тогда получим

$$\overline{x^2(t)} = \sum_{i=1}^K \overline{(x_i - x_{i-1})^2}.$$

С другой стороны, при стационарном случайном процессе и при полной эквивалентности всех положений в пространстве результаты усреднения каждого из членов полученной

суммы могут зависеть только от τ и должны быть равны друг другу; обозначим их как $A(\tau) \equiv \overline{(x_i - x_{i-1})^2}$. Тогда в итоге получаем

$$\overline{x^2(t)} = A(\tau)K = \frac{\delta^2(\tau)}{\tau}t.$$

Далее, среднее значение квадрата перемещения $\overline{x^2(t)}$ от величины интервала τ нашего искусственного разбиения зависеть не должно. Такое может быть только при линейной зависимости $A(\tau)$ от τ : $A(\tau) = \text{const} \cdot \tau$. Тогда сразу получаем, что величина $\overline{x^2(t)}$ пропорциональна времени t :

$$\overline{x^2(t)} = \text{const} \cdot t, \quad (10.8)$$

что аналогично рассмотренной выше простой модели одинаковых шагов – ср. (10.3).

Теперь умножим обе части уравнения Ланжевена (10.7) на x :

$$Mx \frac{d^2x}{dt^2} = xf(t) - \frac{1}{B}x \frac{dx}{dt}.$$

Или, так как

$$x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2, \quad x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt},$$

то можно написать

$$\frac{1}{2}M \frac{d}{dt} \frac{dx^2}{dt} - M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = xf(t) - \frac{1}{2B} \frac{dx^2}{dt}.$$

Усредним последнее уравнение по большому числу частиц (стартовавшим однако при $t = 0$ из одной точки). Так как сила $f(t)$ может действовать в любом направлении с равной вероятностью и эта вероятность от x не зависит, то среднее произведение $\overline{xf(t)}$ равно

нулю. Согласно (1.30) для частицы в среде должно быть $M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = kT$. Далее, так как

$\frac{d \overline{dx^2}}{dt} = \frac{d \overline{dx^2}}{dt}$ (возможность внесения знака усреднения внутрь производной следует из

линейности определений среднего и дифференциала: из $\overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2$ следует, что

$d \overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N dx_i^2 = \overline{dx^2}$). А так как согласно (10.8) $\overline{x^2(t)}$ является линейной функцией от

времени, то вторая производная от $\overline{x^2(t)}$ равна нулю. Тогда в итоге получаем, что

$$kT = \frac{1}{2B} \frac{d \overline{dx^2}}{dt} \quad (10.9)$$

и тогда, если в начальный момент времени $x = 0$, получаем:

$$\overline{x^2} = 2kTBt = 2Dt. \quad (10.10)$$

Здесь использовано соотношение Эйнштейна (10.6).

Формула (10.10) называется соотношением (формулой) Эйнштейна–Смолуховского. Обратим внимание на полное соответствие этой формулы с полученной для модели одинаковых шагов формулой (10.3).

При движении в пространстве перемещения вдоль каждой координаты складываются, и тогда средний квадрат радиус-вектора частицы $\overline{R^2}$ к моменту t равен

$$\overline{R^2} = 6Dt. \quad (10.11)$$

Из (9.13) и (10.4) следует, что для частицы сферической формы

$$D = kTB = \frac{kT}{6\pi a\eta}. \quad (10.12)$$

Эта формула называется формулой Стокса – Эйнштейна.

10.6. Экспериментальная проверка

Формулу (10.10) проверил в своих классических опытах французский физик Ж. Б. Перрен в 1908 – 1909 гг. Использовалась та же экспериментальная система, что и описанная в п. 3.6. На рис. 10.4 показано наблюдавшееся Перреном под микроскопом движение трёх частиц гуммигута радиусом 0,53 мкм. Опираясь на результаты этого эксперимента, Перрен, так же как и в опытах по проверке распределения Больцмана (см. п. 3.6), смог определить значение постоянной Авогадро N_A и соответственно константы Больцмана k .

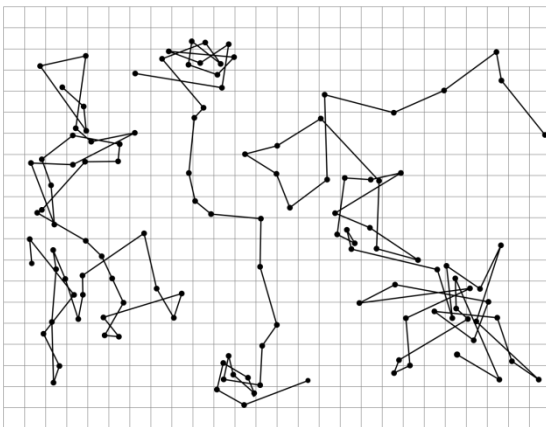


Рис. 10.4. Воспроизведение рисунка из книги Перрена *Les Atomes* (1914). Последовательные положения частицы отмечены через каждые 30 секунд, шаг сетки 3,2 мкм.

Формулу (10.12) можно также применять для измерения постоянной Больцмана k , если каким-либо способом измерена подвижность B . Это можно сделать, используя соотношение (9.13) для частицы в поле сил тяжести или помещенной в центрифугу. Можно еще каким-либо образом частицу зарядить и изучать ее движение в электрическом поле.

Интересный экспериментальный факт состоит в том, что, хотя формула Стокса-Эйнштейна получена для частиц макроскопических размеров, она оказывается справедливой и при переходе к молекулам. Это обстоятельство часто используется для оценок их коэффициентов диффузии. Прделаем такие оценки для процесса самодиффузии молекул воды при комнатной температуре (25°C). Вязкость воды при этой температуре около 1 сП (10^{-2} П). Для оценок возьмем радиус a равным 1 ангстрему (10^{-8} см). Тогда из (10.12) получаем, что $D \sim 2,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Эта величина с хорошей точностью совпадает с тем, что получается из экспериментальных измерений.

В заключение оценим размеры наблюдаемой в оптическом микроскопе броуновской частицы в воде. Это должна быть частица, которая, во-первых, имеет достаточно большие размеры – не меньше, чем половина длины волны видимого света: это есть величина примерно 10^{-4} см (или 1 микрон). Здесь мы имеем нижнюю оценку на размер частицы (частицы меньшего размера не увидим). С другой стороны, эта частица должна иметь достаточно малые размеры, чтобы видимым образом участвовать в молекулярном движении. Малость размеров означает возможность наблюдения перемещения за время порядка одной секунды. Для частицы размером a перемещение хорошо будет видно, если частица сместилась также на расстояние порядка a . Для оценки коэффициента диффузии используем формулу Стокса-Эйнштейна (10.12), в которой используем вязкость воды при комнатной температуре, $\eta = 10^{-2}$ пуаз, $T = 300$ К. Тогда, подставляя в (10.11) $\overline{x^2} \sim 6a^2$, $t = 1$ с, получаем верхнюю оценку на размер частицы: $a \sim 10^{-4}$ см. Интересно, что нижняя и верхняя оценки для измерений, основанных на совершенно разных физических принципах, тем не менее совпали. Причем данная оценка, основанная на наблюдении броуновского движения совпадает со сделанной в п. 3.6 оценкой, основанной на наблюдении частиц, взвешенных из-за больцмановскоо распределения.

10.7. Распределение по величинам перемещений для модели одинаковых шагов

Теперь для модели одинаковых шагов поставим вопрос о функции распределения по величинам перемещений. То есть речь идет о вероятности различных реализаций случайного процесса перемещений – см. рис. 10.3.

Эта задача сводится к задаче о вероятности того, что при общем числе шагов K сделано m шагов влево (соответственно $K - m$ сделано шагов вправо). Так как нас не интересует, в какой последовательности сделаны шаги, такая задача эквивалентна задаче вероятности того или иного размещения K шаров по двум ячейкам.

При равной вероятности попадания шара в каждую из ячеек искомая вероятность должна равняться числу способов реализации данного размещения, деленному на полное число способов. В качестве примера на рис. 10.5 показан случай размещения 3-х шаров, $K = 3$. Полное число способов есть $2^3 = 8$ – так как каждый шар можно поместить либо слева, либо справа. При этом возможны комбинации, показанные на данном рисунке;

каждая из них соответствует числу шагов влево и вправо. Из рисунка видно, что вероятность того, что будет сделано 3 шага влево есть $1/8$, вероятность 2 шагов влево и одного шага вправо равна $3/8$ и так далее.

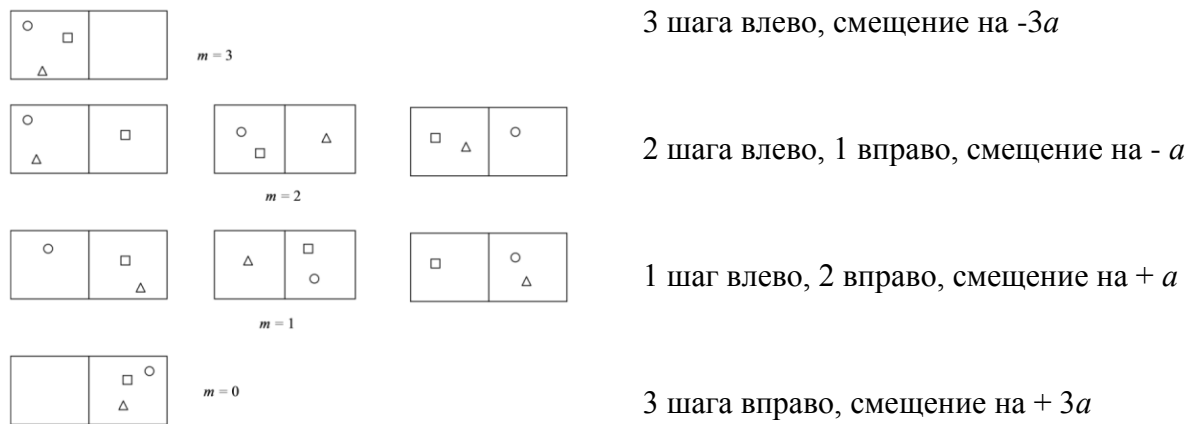


Рис. 10.5.

В общем случае K шаров всего есть 2^K способов их разместить по двум ячейкам – так как каждый шар можно поместить либо слева, либо справа. Нам нужно посчитать число способов $\Omega(K, m)$, когда в левой ячейке окажется m шаров. Тогда вероятность этого события будет $q(K, m) = \frac{1}{2^K} \Omega(K, m)$. Пусть K шаров уже размещены так, что m шаров находятся слева, и соответственно $K - m$ справа. Поменяем местами любые два шара, от этого ничего не изменится. Один выбранный шар можно поменять с другими K способами (если ни с кем не менять, это тоже один из способов). Потом меняем второй шар, так можно сделать уже только $K - 1$ способом. И так далее, всего получится $K(K-1)(K-2)\dots 1 = K!$ способов. Но перемена внутри каждой ячейки ничего не дает, поэтому

$$\Omega(K, m) = \frac{K!}{m!(K-m)!}, \quad m = 0, 1, \dots, K \dots$$

(Напомним, что $0! = 1$.) В комбинаторике это число $\Omega(K, m)$ называется числом сочетаний из K по m , обозначается как C_K^m или $\binom{K}{m}$.

Отметим, что бином Ньютона есть

$$(a+b)^K = \sum_{m=0}^K \frac{K!}{m!(K-m)!} a^m b^{K-m}.$$

Поэтому число сочетаний из N по m называется еще биномиальным коэффициентом (из N по m). Из бинома при $a = b = 1$ получаем

$$\sum_{m=0}^K \frac{K!}{m!(K-m)!} = 2^K$$

Отсюда следует, что для вероятности состояния с заданным m

$$q(K, m) = \frac{1}{2^K} \Omega(K, m) = \frac{1}{2^K} \frac{K!}{m!(K-m)!}$$

Выполняется, как это и должно быть, нормировка

$$\sum_{m=0}^K q(K, m) = 1$$

Пройденный путь определяется разницей между числом шагов вправо и влево, то есть числом $k = (K - m) - m = K - 2m$. Число k может быть как положительным, так и отрицательным, оно меняется с шагом $\Delta k = \pm 2$. Тогда

$$q(K, m) \equiv p_K(k) = \frac{K!}{2^K \binom{K-k}{2}! \binom{K+k}{2}!}, \quad k = -K, (-K+2), \dots, (K-2), K.$$

Формула Стирлинга в простом ее приближении дает значение факториала в виде $\ln(L!) \approx L \ln L - L$. Тогда

$$\begin{aligned} \ln(p_K(k)) &\approx K \ln K - \frac{K-k}{2} \ln \frac{K-k}{2} - \frac{K+k}{2} \ln \frac{K+k}{2} - K + \frac{K-k}{2} + \frac{K+k}{2} - K \ln 2 = \\ &K \ln K - \frac{K-k}{2} \ln\left(\frac{K}{2}\left(1 - \frac{k}{K}\right)\right) - \frac{K+k}{2} \ln\left(\frac{K}{2}\left(1 + \frac{k}{K}\right)\right) - K \ln 2 = \\ &-\frac{K-k}{2} \ln\left(1 - \frac{k}{K}\right) - \frac{K+k}{2} \ln\left(1 + \frac{k}{K}\right) \end{aligned}$$

Считая, что $k \ll K$, в последнем выражении проводим разложение логарифмов в ряд Тейлора до слагаемых второго порядка малости по k/K , и, пренебрегая членами третьего порядка малости, получаем:

$$\ln(p_K(k)) \approx -\frac{K-k}{2} \left(-\frac{k}{K} - \frac{1}{2} \frac{k^2}{K^2}\right) - \frac{K+k}{2} \left(\frac{k}{K} - \frac{1}{2} \frac{k^2}{K^2}\right) \approx -\frac{k^2}{2K}.$$

При использовании более точной формулы Стирлинга $\ln(L!) \approx L \ln L - L + \ln \sqrt{2\pi L}$ в аналогичных вычислениях должно получиться:

$$p_K(k) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi K}} \exp\left(-\frac{k^2}{2K}\right)$$

Эта формула получена при разбиении $\Delta k = \pm 2$. Если формально использовать интервал разбиения, $\Delta k = \pm 1$, $p_K(k)$ следует уменьшить в 2 раза:

$$p_K(k) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} \exp\left(-\frac{k^2}{2K}\right) \quad (\Delta k = \pm 1) \quad (10.13)$$

Далее, при изменении k на величину своего шага $\Delta k = \pm 1$ показатель экспоненты в (10.13) при $k \ll K$ меняется мало: модуль его изменения есть разность

$$|(k \pm 1)^2/2K - k^2/2K| = |\pm k/K + 1/K| \ll 1.$$

Малость изменения $p_K(k)$ на одном шаге означает, что формально величину k можно считать непрерывной переменной и поэтому ввести дифференциально малое ее приращение dk . Тогда для вероятности того, что переменная k лежит в интервале от k до $k + dk$, имеем

$$p_K(k)dk \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} \exp\left(-\frac{k^2}{2K}\right)dk \quad (10.14)$$

Отметим, что, хотя эта формула была выведена в предположении малых $k \ll K$, ее можно использовать и при любых k . Действительно, при k , сравнимых с K , значение (10.14) становится неотличимым от нуля, и точный вид функциональной зависимости от k становится уже неважным.

10.8. Обобщение модели одинаковых шагов – непрерывные блуждания

Функция распределения (10.14) получена здесь для модели одинаковых шагов. Однако она допускает обобщение для движения реальной броуновской частицы в среде. Действительно, время наблюдения можно разбить на интервалы, между которыми корреляция между последовательными перемещениями теряется, а при переходе к непрерывным переменным величина каждого шага перестает иметь значение.

Пройденный частицей x путь определяется соотношением $x = ka$, где a – величина шага. Для среднего времени между шагами τ время наблюдения $t = K\tau$. При $K \gg 1$ (то есть при $t \gg \tau$) дискретностью t можно пренебречь и также считать ее непрерывной переменной. Заменяем в (10.14) k на x/a и K на t/τ . Тогда получаем при $K \rightarrow \infty$ вероятность нахождения частицы в момент времени t в интервале расстояний от x до $x + dx$:

$$dW(x,t) = p(x,t)dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)dx, \quad (10.15)$$

где опять введен коэффициент $D = a^2/2\tau$, см. (10.2).

Функция $p(x, t)$ имеет смысл функции распределения по величинам x при заданном времени t . Причем при всех t

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x, t) dx = 1,$$

то есть полная вероятность найти частицу всегда равна единице.

Легко убедиться, что

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x, t) dx = 2Dt$$

что соответствует соотношению Эйнштейна–Смолуховского (10.10). Таким образом, введенный здесь коэффициент D действительно соответствует коэффициенту диффузии, как он определяется законом Фика.

При малых t распределение $p(x, t)$ вырождается в δ -функцию (см. приложение 10.11) относительно координаты x . Данный результат физически понятен: в начальный момент времени частица находится в начале координат. На рис. 10.6 показана эволюция $p(x, t)$ в три последовательные момента времени, $t_0, 2t_0, 3t_0$ (начальная дельта-функция тоже условно изображена в виде стрелки).

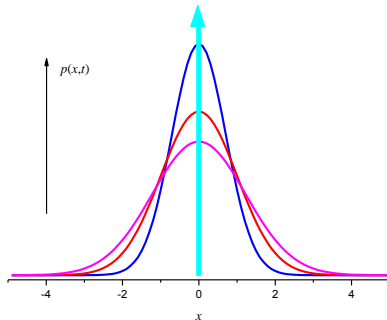


Рис. 10.6.

Теперь рассмотрим ансамбль частиц в количестве N , заключенных в элементе площади S и совершающих описываемые здесь однотипные блуждания – см. рис. 10.3. В элементе объема Sdx содержится $n(x, t)dW(x, t)$ частиц, где $n(x, t)$ есть объемная плотность, которая связана с функцией распределения $p(x, t)$ как

$$n(x, t) = \frac{N}{S} p(x, t).$$

Тогда из (10.15) имеем:

$$n(x, t) = \frac{N}{S} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (10.16)$$

В заключение отметим, что полученное распределение $p(x, t)$ можно рассматривать как следствие так называемой центральной предельной теоремы теории

вероятностей, которая утверждает, что сумма достаточно большого количества независимых случайных величин, имеющих примерно одинаковый масштаб изменения, распределена по нормальному закону.

10.9. Уравнение диффузии

Диффузионные потоки здесь ранее рассматривались либо в некоторый конкретный момент времени, либо в стационарных условиях, когда на границах искусственно поддерживается разность концентраций. В общем же случае диффузия приводит к нестационарной ситуации – к изменению со временем плотности частиц $n(x,t)$ в пространстве.

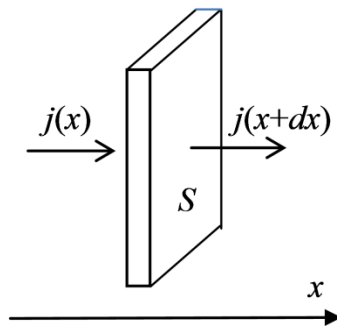


Рис. 10.7.

Для описания одномерной диффузии в общем случае необходимо рассматривать потоки через стенки тонкого параллелепипеда с площадью основания S и толщиной dx , в который входят и выходят через его грани два разных диффузионных потока – см. рис. 10.7. Изменение числа частиц в $\delta N(x,t)$ объеме Sdx за время dt определяется изменением плотности $n(x,t)$ в этом объеме: $\delta N(x,t) = (n(x,t + dt) - n(x,t))Sdt$. С другой стороны, это изменение за время dt определяется произведением разности диффузионных потоков слева и справа на величину Sdt :

$$(n(x,t + dt) - n(x,t))Sdx = \delta N(x,t) = (j(x,t) - j(x + dx,t))Sdt$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}. \quad (10.17)$$

Это так называемое уравнение диффузии (еще его называют вторым законом Фика). В случае, когда коэффициент диффузии D от координат не зависит, имеем

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}. \quad (10.18)$$

Отметим, что в стационарном случае $\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = 0$, $n(x,t) \equiv n(x)$, и решение (10.18) есть $n(x) = C_1 + C_2x$, где C_1, C_2 - постоянные интегрирования, которые находятся из граничных условий.

Пусть теперь задача нестационарная, и пусть частицы в начальный момент времени сосредоточены в начале координат, т.е. $n(x,0) = \frac{N}{S} \delta(x)$. Прямой подстановкой убеждаемся, что полученное выше решение (10.16) задачи для диффузии из начала координат является также и решением уравнения (10.18).

Для произвольного начального распределения $n(x,0)$ решением диффузионного уравнения (10.17) является свертка

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} n(x',0) \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' \quad (10.19)$$

10.10. Диффузия в кристаллах

Большинство твердых тел имеет упорядоченное кристаллическое строение. (Есть еще неупорядоченные аморфные твердые тела). Процессы диффузии в кристаллах определяются наличием в них дефектов. Есть два типа дефектов – точечные и линейные. К точечным дефектам относятся вакансии и междоузельные атомы – см. рис. 10.8.

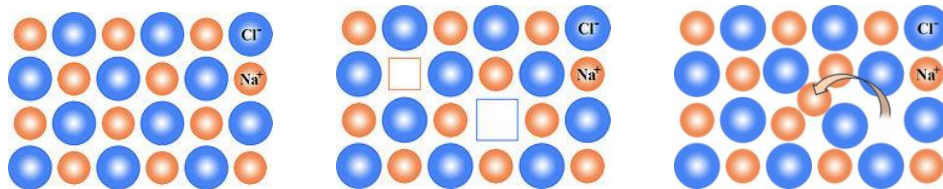


Рис. 10.8.

Бездефектный кристалл NaCl. Дефекты в виде вакансий. Вакансия + междоузельный атом

Линейными дефектами являются дислокации – см. рис. 10.9. Они бывают двух типов – краевая дислокация и винтовая дислокация. В первом случае из структуры кристалла «выпадает» линия атомов, во втором – структура искажается за счет скручивания.

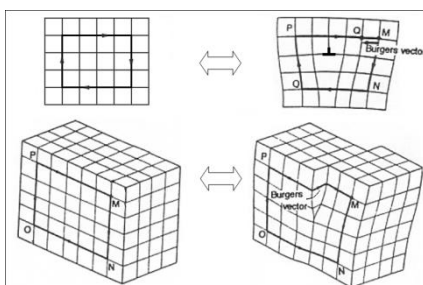


Рис. 10.9. Дислокации в кристалле. Вверху – появление краевой дислокации, внизу – винтовой.

Наиболее быстро протекает диффузия вдоль линейных дефектов. Однако такая диффузия ограничена размером дислокации. Для диффузии во всем объеме кристалла важны вакансии. Рассмотрим механизм диффузии с участием вакансий подробно.

Вероятность образования вакансии в узле кристалла определяется равновесием между двумя энергетическими состояниями, отличающимися по энергии на величину $E_{vacancy}$. Эта вероятность подчиняется распределению Больцмана; для узла кристалла, соседнего с рассматриваемым атомом, она имеет вид

$$W_{vacancy} = s \exp\left(-\frac{E_{vacancy}}{kT}\right)$$

где s – число ближайших соседей в решетке. Вероятность перемещения этого атома в вакансию определяется вероятностью преодоления некоторого барьера E_m , созданного другими атомами решетки – см. рис. 10.10. Здесь можно считать, что имеется аналогия с химической реакцией. Так же как и в (5.11), эта вероятность есть

$$R_{jump} = R_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

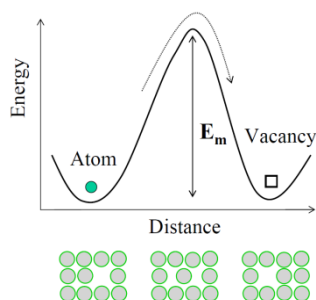


Рис. 10.10.

Для простоты будем считать диффузию одномерной – то есть диффузия происходит вдоль одной оси кристалла. Будем считать, что вдоль этой оси период решетки одинаков и равен a . Введем среднюю скорость перескока между узлами решетки соотношением $\bar{v}_{jump} = aW_{vacancy}R_{jump}$. В соответствии с (10.2) для коэффициента диффузии тогда будем иметь:

$$D = \frac{1}{2} \bar{v}_{jump} a = \frac{1}{2} a^2 W_{vacancy} R_{jump} = \frac{1}{2} a^2 s R_0 \exp\left(-\frac{E_{vacancy}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, а $E_{act} = E_m + E_{vacancy}$.

То есть диффузия атомов в кристаллах происходит активационным образом при изменении температуры, с энергией активации E_{act} . Величины D_0 и E_{act} находятся из эксперимента. Причем такой активационный характер диффузии по вакансионному механизму имеет место не только для одномерной, но и для трехмерной диффузии в кристалле.

10.11. Приложение: дельта-функция

Дельта-функцией (или дельта-функцией Дирака) $\delta(x)$ называется функция, определяемая как

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ +\infty & x = 0 \end{cases}$$

при наложенном дополнительном условии

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

То есть это локализованная в точке $x = 0$ бесконечно узкая функция с конечной (единичной) площадью под ней. Примером дельта-функции является предел

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\frac{1}{|a| \sqrt{\pi}} e^{-(x/a)^2} \right)$$

(см. рис. 10.6).

Дельта-функция обладает очевидным свойством, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0).$$