

§ 4.1 Основные понятия физической кинетики.

Физическая кинетика – наука, изучающая процессы, возникающие при нарушениях равновесия.

Основными понятиями физической кинетики являются:

1). Время релаксации. Релаксация – (от латинского слова relaxation – ослабление, уменьшение) – процесс установления т/д равновесия в макроскопических физических системах (газах, жидкостях, твердых телах).

Согласно МКТ молекулы газа находятся в непрерывном хаотическом движении. Хаотичность этого движения возникает из-за того, что молекулы взаимодействуют друг с другом, т. е. сталкиваются. В результате столкновений изменяется их скорость как по величине, так и по направлению, если газ неоднородный; и только по направлению, если газ однородный (идеальный). В результате столкновений в некоторой системе, состоящей из N молекул, происходит выравнивание параметров, характеризующих состояние этой системы, т. е. давление и температура стремятся к некоторым постоянным значениям. А это значит, что система приходит в равновесное состояние.

Время, в течение которого система из неравновесного состояния переходит в равновесное при неизменных внешних условиях, называется *временем релаксации*.

2). Эффективное сечение молекулы. При установлении термодинамического равновесия в газах главную роль играет процесс столкновения между молекулами. Под столкновением молекул подразумевают процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление своего движения.

Если молекула A - неподвижная, а B - движущаяся со скоростью \vec{v}_0 (рис. 4.1) то они будут взаимодействовать, если расстояние между их центрами будет равно $d=2r$ и меньше.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется *эффективным диаметром молекулы* d ($d \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-10} \text{ м}$).

Величина, равная площади круга радиуса d , называется эффективным сечением молекулы σ :

$$\sigma = \pi d^2 \quad (4.1)$$

3) Среднее число соударений молекул. Для определения среднего числа столкновений каждой молекулы за единицу времени предположим, что все молекулы газа, за исключением одной, неподвижные и распределены равномерно по объему (рис. 4.2). Пусть эффективный диаметр молекулы d . Тогда молекула при движении за время $\Delta t = 1 \text{ с}$ столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра с эффективным сечением σ и длиной $l = v_0 \Delta t$.

$$(4.2)$$

Объем этого цилиндра

$$(4.3)$$

Число молекул в нем (цилиндре):

$$(4.4)$$

где n - количество молекул в единице объема (концентрация молекул).

Число столкновений одной молекулы будет равно числу этих молекул N , т. е.

$$(4.5)$$

В действительности все молекулы движутся, и результат столкновения двух молекул зависит от их относительной скорости v_{rel} , которая в случае распределения скоростей молекул по Максвеллу определится, как:

$$(4.6)$$

Тогда

$$(4.7)$$

(4.7) - среднее число столкновений одной молекулы в единицу времени, \bar{Z} .

4). Средняя длина свободного пробега молекул. При перемещении молекулы из точки A в точку B (рис. 4.3) она испытывает на своем пути ряд столкновений.

Прямолинейный участок ломаной линии, который представляет собой путь, проходимый молекулой между двумя последовательными соударениями, называется *длиной свободного пробега* λ .

Из-за большого числа молекул и их хаотического движения эти длины отрезков будут различны. Поэтому вводится понятие *средней длины свободного пробега* λ - средняя длина пути, проходимого молекулой между двумя последовательными соударениями с другими молекулами газа.

Величина λ равна отношению пройденного за время t пути l к числу столкновений за это время: $\lambda = l / Z$, т. е.

$$(4.8)$$

где \bar{v} - средняя арифметическая скорость молекул.

Подставив (4.7) в (4.8), получим

$$(4.9)$$

Для обычных газов при нормальных условиях $\lambda \approx 10^{-7} \text{ м}$, что примерно в 100 раз больше среднего расстояния между молекулами.

Число молекул в единице объема n при постоянной температуре прямо пропорционально давлению p газа: $n = p / (kT)$. Следовательно,

$\lambda \propto 1/p$, т. е. средняя длина свободного пробега молекул при постоянной температуре обратно пропорционально давлению p газа. ависимость λ можно графически изобразить следующим образом (рис. 4.4)

Из рис. 4.4 следует, что чем больше давление p газа, тем меньше λ , и наоборот, для разреженных газов, когда давление мало, λ велика.

По значению средней длины свободного пробега λ , которую можно определить экспериментально, можно судить о размерах молекул.

Так, например, для:

$$H_2 - \langle \lambda \rangle = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}; \quad d = 2,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

$$N_2 - \langle \lambda \rangle = 0,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}; \quad d = 3,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

$$O_2 - \langle \lambda \rangle = 0,63 \cdot 10^{-7} \text{ м}; \quad d = 3,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

5) Среднее время движения молекул между их последовательными столкновениями. Зная среднюю длину свободного пробега и среднюю арифметическую скорость, можно найти среднее время свободного пробега молекул, т. е. среднее время движения между последовательными столкновениями молекул:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \cdot n \langle v \rangle} \quad (4.10)$$

§ 4.2. Явление переноса как процесс перехода системы в равновесное состояние

Равновесное состояние газа (когда параметры, характеризующие его состояние при отсутствии внешних воздействий, остаются постоянными сколь угодно долго) в МКТ рассматривается как *состояние полной хаотичности движения молекул, распределение которых по скоростям подчиняется закону Максвелла.*

Любое неравновесное состояние газа всегда связано с нарушением полной хаотичности движения и Максвелловского распределения молекул по скоростям.

Основной особенностью неравновесных состояний является стремление газа самопроизвольно переходить к равновесному состоянию. Это обусловлено хаотическим тепловым движением молекул с непрерывными столкновениями их друг с другом, которое приводит к постоянному перемешиванию молекул, изменению их скоростей и энергии.

Установление в газе Максвелловского распределения молекул по скоростям при переходе его в равновесное состояние всегда связано с направленным переносом массы, импульса и энергии, т. е. с так называемыми явлениями переноса. К ним относятся:

- I) *диффузия*, обусловленная переносом массы;
- II) *теплопроводность*, обусловленная переносом кинетической энергии (теплоты);
- III) *внутреннее трение* или *вязкость*, обусловленное переносом импульса.

I) Диффузия газов. Если в сосуде находится только один газ, концентрация (плотность) которого в занимаемом им объеме неодинакова, то происходит диффузия молекул газа в среде того же самого газа, т. е. самодиффузия.

Пусть (рис. 4.5),

где

- плотность газа в плоскости ,

- плотность газа в плоскости .

Вычислим массу газа, перемещающегося через мысленно вырезанную площадку , расположенную перпендикулярно оси за время .

Через площадку за некоторое время будут проходить только те молекулы, которые находятся от нее на расстоянии, равном или меньшем средней длины свободного пробега .

Слева направо через площадку пройдет молекул:

$$(4.11)$$

Справа налево:

$$(4.12)$$

Суммарный диффузионный поток через площадку за время вдоль оси составит:

$$(4.13)$$

Умножим левую и правую части (4.13) на (массу одной молекулы), получим слева: массу всех молекул , которые продиффундировали через за

$$(4.14)$$

справа: плотность газа

$$(4.15)$$

$$(4.16)$$

С учетом (4.14), (4.15), (4.16) выражение (4.13) будет иметь вид:

$$(4.17)$$

Так как , то

$$\rho_1 - \rho_2 = \frac{d\rho}{dx}(x_1 - x_2) \quad (4.18)$$

$\frac{d\rho}{dx}$

Величина $\frac{d\rho}{dx}$ в (4.18) показывает быстроту изменения плотности газа вдоль направления x и называется *градиентом плотности* (

$$\left[\frac{d\rho}{dx} \right] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м}^4} \text{ в СИ.}$$

Из рис. 4.5 имеем, что

$$x_1 - x_2 = -2\langle \lambda \rangle \quad (4.19)$$

Тогда (4.18) будет представлено, как

$$\rho_1 - \rho_2 = -2\langle \lambda \rangle \frac{d\rho}{dx} \quad (4.20)$$

Подставив (4.20) в (4.17), получим:

$$dm = -\frac{1}{3}\langle \lambda \rangle \langle v \rangle \cdot \frac{d\rho}{dx} \cdot dS \cdot dt \quad (4.21)$$

или

$$dm = -D \cdot \frac{d\rho}{dx} \cdot dS \cdot dt \quad (4.22)$$

$$D = -\frac{1}{3}\langle \lambda \rangle \langle v \rangle \quad (4.23)$$

где

есть *коэффициент диффузии*.

(4.22) – закон диффузии (закон Фика): *масса газа dm , переносимая за время dt через площадку dS , расположенную перпендикулярно*

направлению оси x , вдоль которого проходит диффузия, прямо пропорциональна градиенту плотности $\frac{d\rho}{dx}$, величине площадки dS и времени dt .

Знак "-" указывает на то, что процесс диффузии протекает в сторону убывания плотности (концентрации ρ).

Введем понятие *диффузионного потока J* , т. е. такого потока, который численно равен массе газа, проходящего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярно направлению диффузии:

$$J = -D \frac{d\rho}{dx} \quad (4.22)$$

Тогда физический смысл коэффициента диффузии следующий: коэффициент диффузии D численно равен диффузионному потоку при единице градиента плотности $\frac{d\rho}{dx}$.

$$D = -\frac{1}{3}\langle \lambda \rangle \langle v \rangle \quad (4.23)$$

В СИ

в газах

в жидкостях

Коэффициент диффузии в газах и жидкостях слабо растет с температурой.

Для D , (т. к. $\langle \lambda \rangle \propto T^{-1}$)

Примеры: Дыхание осуществляется путем диффузии из внешней среды внутрь организма сквозь его покров.

Вынос углекислого газа из почвы в атмосферу и перенос в обратном направлении.

Закон диффузии был установлен на опыте задолго до того, как он был выведен теоретически из МКТ. Главная ценность теоретического вывода заключается в выяснении механизма процесса диффузии и связи коэффициента диффузии с основными микроскопическими характеристиками.

Конечно, выравнивание концентрации в результате диффузии происходит только в отсутствии внешних сил. Если разница концентраций существует наряду с разницей температур, в электрическом поле или в условиях, когда существенна сила тяжести (при большой разнице высот), выравнивание концентраций не обязательно! Примером может служить уменьшение плотности воздуха с высотой.

Диффузия в газах протекает с наибольшей скоростью вследствие большой подвижности молекул газа.

Диффузионные процессы играют весьма важную роль в природе.

Дыхание осуществляется путем диффузии из внешней среды внутрь организма сквозь его покров.

Из формулы (4.22) следует, что диффузионный приток кислорода в организм будет тем интенсивнее, чем больше поверхность соприкосновения организма с внешней средой (т. е. чем больше площадь покрова) и чем меньше толщина покрова. Поэтому мелкие организмы, имеющие большую площадь покрова на единицу объема тела, могут обходиться без специальных органов дыхания, довольствуясь притоком через покров.

У более крупных организмов диффузия через покров оказывается достаточной только в случае очень тонкого покрова, как это имеет место, например, у земноводных.

Крупные организмы с грубым кожным покровом нуждаются в специальных дыхательных органах, имеющих большую площадь

соприкосновения с окружающей средой: легкие у животных и человека; листья – у растений и т. д. Путем диффузионного обмена через листья осуществляется частично и питание растений.

Диффузия также является основным механизмом, обеспечивающим газообмен между почвенным и атмосферным воздухом, т. е. вынос углекислого газа из почвы в атмосферу и перенос O_2 в обратном направлении.

Запах от кувшинок, прибрежных цветов, когда мы находимся у реки, у озера, распространяется благодаря явлению диффузии, обусловленному непрерывным хаотическим движением частиц – молекул окружающего нас воздуха.

Через стенки капилляров (тончайших сосудов) жаберных лепестков рыб кислород из воды диффундирует в кровь, а из крови в воду диффундирует углекислый газ.

В организм человека кислород из воздуха через мембраны легочных пузырьков попадает в кровь, а углекислый газ – из крови в воздух также благодаря диффузии.

2. Теплопроводность в газах

Теплопроводность в газах связана с переносом молекулами энергии.

Если в некоторой системе имеются области, находящиеся при разных температурах, то происходит процесс передачи энергии (теплоты) из области большей температурой в область с меньшей температурой за счет хаотического движения молекул. Молекулы, обладающие большей энергией, переходят в область меньших температур, нагревая ее, а молекулы, обладающие меньшей энергией, переходят в область с большей температурой, охлаждая ее. Таким образом, в результате теплопроводности по истечению определенного времени в системе установится тепловое равновесие.

$$n = \text{const!}$$

$$T \neq 0$$

Пусть в некотором объеме газа температура T убывает в направлении Ox (рис. 4.6).

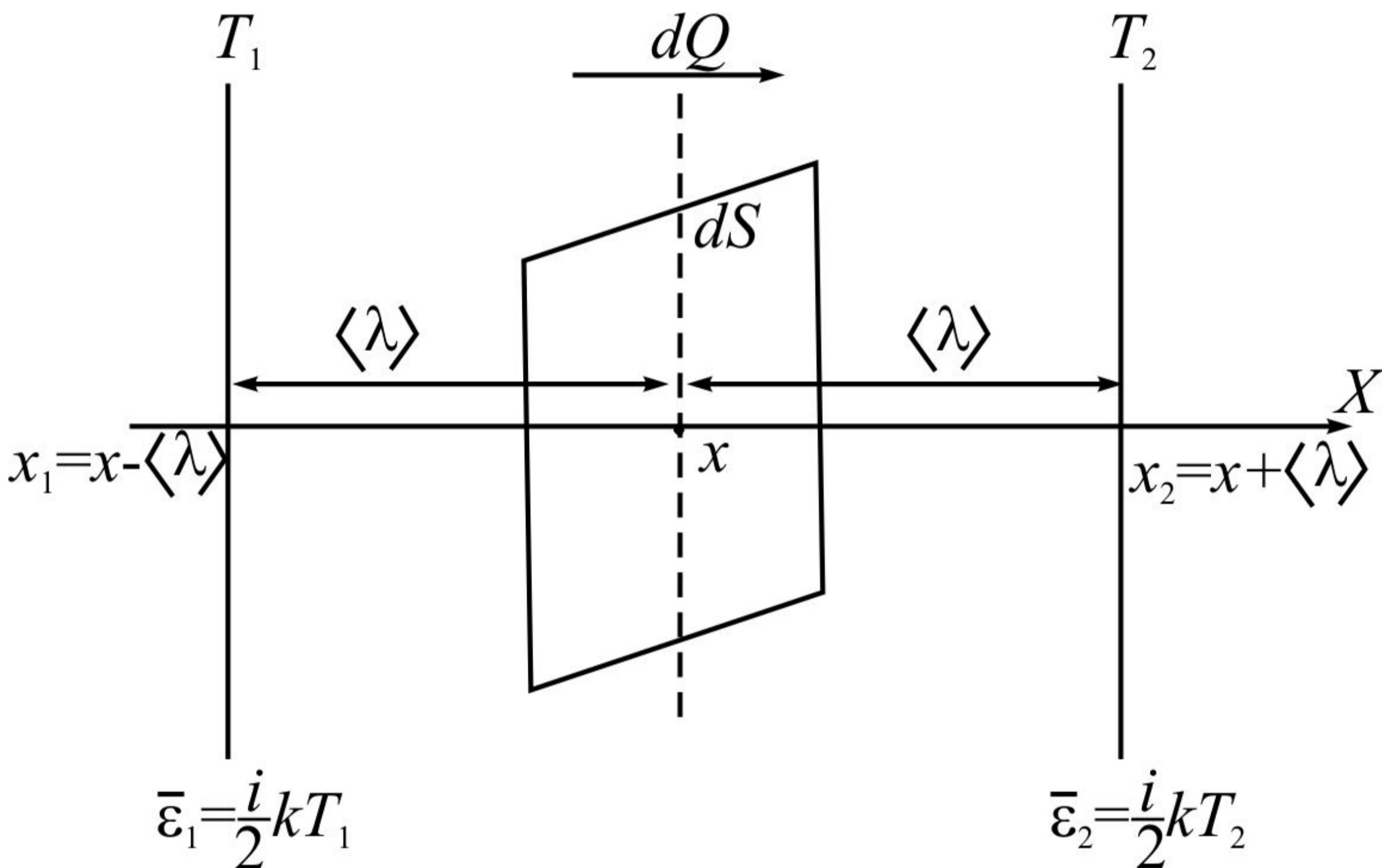


Рис. 4.6

Обозначим через значения температуры на расстоянии от площадки dS ($T_1 > T_2$). Энергия одной молекулы

$$(4.24)$$

где - число степеней свободы,

- постоянная Больцмана

Тогда энергия, переносимая молекулами через площадку за некоторое время слева направо:

$$(4.25)$$

Справа налево:

$$(4.26)$$

Учитывая, что число молекул

$$(4.27)$$

получим для (4.25)

$$E_1 = \frac{1}{6} \cdot n \cdot dS \cdot \langle V \rangle dt \cdot \frac{i}{2} k T_1 \quad (4.28)$$

для (4.26)

$$E_2 = \frac{1}{6} \cdot n \cdot dS \cdot \langle V \rangle dt \cdot \frac{i}{2} k T_2 \quad (4.29)$$

Результирующая энергия

$$dQ = E_1 - E_2 = \frac{1}{6} \cdot n \cdot dS \cdot \langle V \rangle dt \cdot \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) \quad (4.30)$$

Но

$$\frac{T_1 - T_2}{x_1 - x_2} = \frac{dT}{dx} \Rightarrow T_1 - T_2 = \frac{dT}{dx} (x_1 - x_2) \text{ или } T_1 - T_2 = \frac{dT}{dx} (-2\langle \lambda \rangle) \quad (4.31)$$

(4.31) \Rightarrow (4.30) \Rightarrow

$$dQ = \frac{1}{6} \cdot n \cdot dS \cdot \langle V \rangle dt \cdot \frac{i}{2} k (-2\langle \lambda \rangle) \cdot \frac{dT}{dx} / \frac{m_0 N_A}{m_0 N_A} \quad (4.32)$$

Умножим и разделим правую часть (4.32) на массу молекулы, умноженную на число Авогадро (), получим:

(4.33)

Так как

, то

(4.34)

Обозначим величину

, получим

(4.36)

- уравнение или закон теплопроводности (закон Фурье – французский физик и математик):

количество энергии (теплоты) , переносимое за время через площадку , расположенную перпендикулярно направлению, вдоль

которого распространяется поток энергии, пропорционально градиенту температуры , величине площадки и времени .

Знак « \rightarrow » указывает на то, что поток тепла (энергии) направлен в сторону уменьшения температуры.

Если ввести понятие теплового потока , который численно равен количеству теплоты, проходящей через единичную площадку, перпендикулярно направлению теплопроводности в единицу времени

(4.37)

то физический смысл следующий:

(4.38)

т.е. коэффициент теплопроводности численно равен тепловому потоку при единичном градиенте температур . Единица измерения χ в

системе СИ:

Вещества с большим называют хорошими проводниками тепла (металлы); с малыми – плохими проводниками (дерево, стекло, животные и растительные ткани), совсем плохими – газы и жидкости.

3. Внутреннее трение (вязкость)

Внутреннее трение (вязкость) обусловлено переносом импульса от молекул более быстро движущегося слоя к молекулам более медленного слоя, который происходит при перемешивании молекул соседних слоев вследствие теплового движения.

рисунок 4.7

Выделим два слоя, движущиеся со скоростями U_1 и U_2 , находящиеся от площадки dS на расстоянии, равном \dots . Молекулы в 1 слое обладают импульсом

$$K'_1 = m_0 U_1 \quad (4.39)$$

во втором:

$$K'_2 = m_0 U_2 \quad (4.40)$$

Импульс, переносимый через площадку dS за некоторое время dt слева направо:

$$K_1 = N m_0 U_1 \quad (4.41)$$

а справа налево:

$$K_2 = N m_0 U_2 \quad (4.42)$$

Учитывая, что число молекул

$$N = \frac{1}{6} \cdot n \cdot V = \frac{1}{6} \cdot n \cdot dS \cdot \langle V \rangle dt \quad (4.43)$$

получим

$$K_1 = \frac{1}{6} n \cdot dS \langle V \rangle dt \cdot m_0 U_1 \quad (4.44)$$

$$K_2 = \frac{1}{6} n \cdot dS \langle V \rangle dt \cdot m_0 U_2 \quad (4.45)$$

Результирующий импульс

$$(4.46)$$

Но

$$(4.47)$$

Но

$$(4.48)$$

Тогда

$$(4.49)$$

$$(4.50)$$

Согласно 2 закону Ньютона:

$$(4.51)$$

- закон внутреннего трения или закон Ньютона.

Закон внутреннего трения или закон Ньютона

Сила внутреннего трения, возникающая в плоскости соприкосновения двух скользящих друг относительно друга слоев газа,

пропорциональна площади их соприкосновения и градиенту скорости.

численно равен силе внутреннего трения, действующей на площади соприкосновения параллельно движущихся слоев газа при

градиенте скорости.

Единица измерения в системе СИ: