§27. Длина свободного пробега молекулы в газе. Диффузия в газах

В течение большей части времени молекулы газов находятся сравнительно далеко друг от друга и движутся как свободные частицы, практически не взаимодействуя между собой. Молекулы вступают во взаимодействие лишь на короткие промежутки времени при столкновениях. Этим газ отличается от жидкости. Само понятие столкновения требует пояснения.

Рассмотрим две сталкивающиеся молекулы, из которых одну будем считать неподвижной. Пусть она находится в некоторой плоскости, а движущаяся молекула пересекает эту плоскость. Будем называть столкновениями те случаи, когда движущаяся молекула настолько близко проходит от неподвижной, что ее движение существенно меняется. Для этого движущаяся молекула должна пересечь плоскость в пределах небольшой площадки, описанной вокруг неподвижной молекулы. Эта площадка называется **эффективным сечением столкновения**. Его площадь обозначим через σ. Если рассматривать молекулы как твердые шары радиуса r_0, то наибольшее расстояние от центра неподвижной молекулы, при котором движущаяся молекула может взаимодействовать с неподвижной, равно $2r_0$. Сечение столкновения в этом случае есть круг с радиусом $2r_0$ а его площадь равна

$$\sigma = 4\pi r_0^2 . \qquad (27.1)$$

В действительности молекулы не являются твердыми шарами ни по форме, ни по своему устройству. Поскольку, однако, сила взаимодействия между молекулами быстро убывает с увеличением расстояния между ними, а при столкновениях встречаются все возможные взаимные ориентации, то представление о среднем сечении столкновения в виде круга с некоторым радиусом является вполне оправданным. Величина сечения столкновения по порядку величины равна площади поперечного сечения молекулы.

Пусть молекула газа при своем движении описала некоторую траекторию, имеющую вид ломаной линии с изломами в местах, где происходили столкновения. Обозначим через L длину траектории. Приняв эту траекторию за «осевую» линию, построим на ней ломаный цилиндр с поперечным сечением σ. При достаточно большой длине траектории число столкновений молекулы на пройденном пути L будет равно среднему числу молекул газа, приходящихся на объем, равный объему построенного цилиндра. Если n – есть число молекул газа в единице объема системы, то данное среднее равно произведению $L\sigma n$. Таким образом, среднее расстояние между двумя столкновениями l, называемое также средней длиной свободного пробега молекулы примеси в газе, оценивается как

$$l = \frac{L}{L\sigma n} = \frac{1}{\sigma n}. \tag{27.2}$$

Отношение средней длины свободного пробега l к средней тепловой скорости движения молекул примеси $< v >$, можно рассматривать, очевидно, как среднее время между двумя последовательными столкновениями молекулы τ:

$$\tau = \frac{l}{< v >}. \tag{27.3}$$

Согласно (27.2) длина l обратно пропорциональна плотности числа молекул газа. Следует заметить, что эффективное сечение столкновения σ несколько увеличивается с уменьшением температуры. Причиной тому является уменьшение скорости теплового движения молекул и, соответственно, увеличение времени, в течение которого осуществляется взаимодействие двух проходящих мимо друг друга на данном расстоянии молекул. Траектории движения молекул могут при этом претерпеть значительное изменение, даже если молекулы проходят сравнительно далеко друг от друга.

Формула (27.2) часто использовалась для оценки сечения σ по экспериментально наблюдаемой длине свободного пробега l. Оценим с помощью этой формулы порядок длины l. Так в одном кубическом сантиметре объема газа при давлении в 1 *атм* и температуре $0\,^{\circ}C$ находится примерно $3 \cdot 10^{19}$ молекул со средней тепловой скоростью порядка $v \sim 5 \cdot 10^{4}$ *см/с*. Размеры атомов и простых молекул порядка нескольких ангстрем и для их эффективного сечения столкновения можно принять значение $\sigma \sim 10^{-15}\,см^2$. Соответственно по (27.2) будет $l \sim 3\cdot 10^{-5}$ *см*. Для времени τ из (27.3) при этом получим оценку: $\tau \sim 10^{-9}\,с$.

Используя понятие о длине свободного пробега, подтвердим соотношения (26.1) и выясним характер зависимости коэффициента диффузии D от состояния основного газа и параметров перемещающихся в нем молекул примесного газа или, кратко, примеси. Пусть для простоты концентрация примеси, определенная как число молекул примеси в единице объема, меняется только в направлении оси x прямоугольной системы координат: $c(x,y,z)\equiv c(x)$. Найдем результирующее число молекул примеси, переносимых диффузионным потоком через единичную площадку плоскости, ортогональной к оси x и пересекающей эту ось в точке с координатой x. По определению, искомая величина есть компонента $j_x(x)$ плотности диффузионного тока (две другие компоненты в данном случае равны нулю). На расстоянии $l/2$ слева и справа от выделенной плоскости построим две вспомогательные плоскости (параллельные выделенной), пересекающие ось x соответственно в точках с координатами $x-l/2$ и $x+l/2$. Концентрация примеси у левой и правой вспомогательных плоскостей соответственно равна $c(x-l/2)$ и $c(x+l/2)$. Поскольку расстояние от вспомогательных плоскостей до выделенной плоскости меньше длины свободного пробега молекул примеси, то можно считать, что все молекулы примеси, прошедшие через вспомогательные плоскости в направлении выделенной плоскости, ее пересекут.

В предыдущем параграфе мы нашли, что число молекул газа, ударяющихся за единицу времени о единицу поверхности стенки равно одной четверти от произведения числа молекул газа в единице объема (концентрации газа) на среднюю тепловую скорость движения молекул (формула (25.4)). Если имеется смесь газов, то по известной концентрации молекул каждого сорта из (25.4) находится число ударов о стенку молекул соответствующего сорта. Применим формулу (25.4) для решения поставленной задачи.

Числа молекул примеси $j_{\rightarrow}$ и $j_{\leftarrow}$, проходящих за единицу времени через единицу поверхности соответственно левой и правой вспомогательных плоскостей в направлении выделенной плоскости, очевидно, могут быть найдены как числа «ударов» за единицу времени о единицу поверхности соответствующей стенки по формулам

$$j_{\rightarrow} = \frac{1}{4} < v > c(x - l/2), \quad j_{\leftarrow} = \frac{1}{4} < v > c(x + l/2). \qquad (27.4)$$

Для искомой компоненты $j_x(x)$ плотности диффузионного тока из (27.4) будем иметь

$$j_x = j_{\rightarrow} - j_{\leftarrow} = \frac{1}{4} < v > \left[c(x - l/2) - c(x + l/2)\right]. \qquad (27.5)$$

Благодаря сглаживающему характеру диффузии, концентрация $c(x)$ мало меняется на пространственных масштабах порядка длины свободного пробега молекулы. Поэтому разность $c(x - l/2) - c(x + l/2)$ можно выразить как

$$c(x - l/2) - c(x + l/2) = -\frac{\partial c(x)}{\partial x} l. \qquad (27.6)$$

Учитывая (27.6) в записи соотношения (27.5), получим

$$j_x = -\frac{1}{4} < v > l \frac{\partial c(x)}{\partial x}. \qquad (27.7)$$

Из сравнения этого результата с законом Фика (26.1) заключаем, что произведение $\frac{1}{4} < v > l$ представляет собой оценку коэффициента диффузии D молекул примеси в газе. Данная оценка правильно передает зависимость коэффициента диффузии от свойств газа и молекул примеси через произведение средней тепловой скорости движения молекул примеси $< v >$ на длину их свободного пробега в газе l. Догадаться об этом можно было бы уже из соображений размерности. Ручаться за численный коэффициент $\frac{1}{4}$ при этом произведении на основании проведенных рассуждений нельзя. Это видно уже из того, что, не нарушая хода вывода, можно построить вспомогательные плоскости на расстоянии l от выделенной плоскости. При этом в формуле (27.5) разность $c(x-l/2)-c(x+l/2)$ заменится на разность $c(x-l)-c(x+l)$, для которой будет справедливо: $c(x-l)-c(x+l)=-\frac{\partial c(x)}{\partial x}2l$. В результате численный коэффициент в правой части (27.7) удвоится. Последовательный кинетический вывод соотношения (27.7), основанный на уравнении Больцмана, дает для коэффициента диффузии молекул примеси в газе более надежную оценку

$$D=\frac{1}{3}<v>l. \qquad (27.8)$$