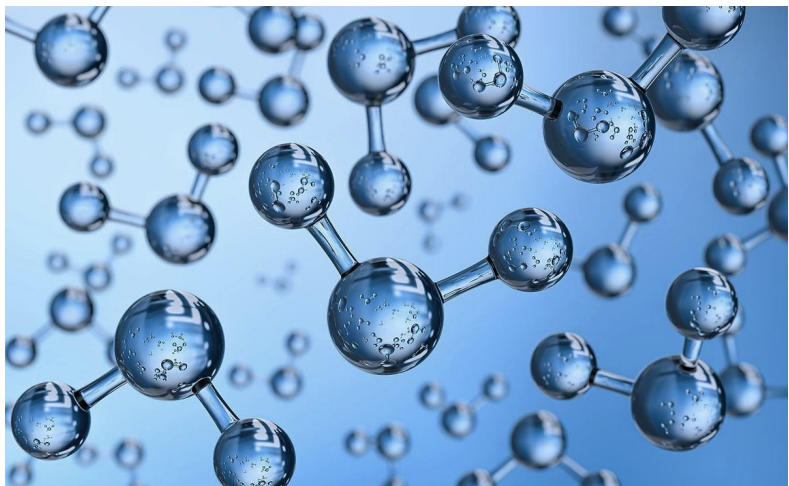


НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

Н. В. Павлюкевич



Минск 2025

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

Н. В. Павлюкевич

**МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА**

**Под редакцией
академика НАН Беларуси О. Г. Пенязькова**

Минск 2025

УДК 536:533.7:532.66

В книге в краткой форме изложены основные положения молекулярной физики, необходимые для изучения теории тепло-массопереноса.

Книга предназначена для магистрантов и аспирантов по специальности «Теплофизика и теоретическая теплотехника», а также молодых специалистов-теплофизиков, и может быть использована как справочное пособие при изучении процессов теплопереноса.

Табл. 1. Ил. 12. Библиогр.: 24 назв.

Рецензенты:

академик НАН Беларуси,
доктор технических наук А. А. Михалевич

доктор физико-
математических наук С. П. Фисенко

ISBN 978-985-7138-31-9

© Институт тепло- и массообмена
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1 Уравнения баланса и законы сохранения. Способы описания Эйлера и Лагранжа. Соотношения Онзагера.....	10
Глава 2 Элементарная кинетическая теория газов.....	24
Глава 3 Уравнение Фоккера–Планка. Броуновская диффузия.....	36
Глава 4 Функции распределения.....	42
Глава 5 Уравнение Больцмана. H-теорема и энтропия. Формула Больцмана.....	51
Глава 6 Процессы переноса в сильно разреженных газах. Кнудсеновская диффузия.....	66
Глава 7 Термофорез.....	71
Глава 8 Релаксационные уравнения в газах с внутренними степенями свободы.....	73
Глава 9 Распространение и поглощение теплового излучения. Законы Стефана–Больцмана и Кирхгофа.....	78
Глава 10 Кинетика массопереноса при испарении в пористых средах.....	95
Глава 11 Теплоемкость и теплопроводность твердых кристаллических тел. Закон Видемана–Франца.....	105

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	121
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	125
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	128

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей книге в краткой форме без подробных математических выкладок изложены молекулярные основы как вывода коэффициентов переноса в различных средах, так и кинетики самих процессов тепломассопереноса.

Приведены уравнения Фоккера–Планка и Больцмана и показана связь последнего с энтропией, даны граничные условия скольжения. Обсуждены функции распределения Больцмана, Ферми–Дирака, Бозе–Эйнштейна. Показано, что классическая статистика представляет собой предельный случай квантовой и приведено условие отклонения от классичности.

Записаны газодинамические уравнения Эйлера с учетом внутренних степеней свободы, кинетическое уравнение переноса энергии теплового излучения, законы Стефана–Больцмана и Кирхгофа, выведена формула для коэффициента лучистой теплопроводности.

Отдельная глава посвящена кинетике массопереноса при испарении в пористых средах. Дана соответствующая система макроскопических уравнений тепломассопереноса.

В краткой форме описаны теплофизические характеристики твердых кристаллических тел: удельная теплоемкость, фононная теплопроводность, теплопроводность электронного газа кристалла; рассмотрен закон Видемана–Франца.

Данная книга рекомендуется как учебное пособие молодым специалистам теплофизикам и аспирантам по специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника».

Автор выражает искреннюю благодарность рецензентам академику А. А. Михалевичу и доктору физико-математических наук С. П. Фисенко за полезное обсуждение и интерес к работе, а также В. Г. Лейциной и Н. В. Гринчук за большую помощь при подготовке рукописи к изданию.

ВВЕДЕНИЕ

В термодинамике и статистической физике изучаются равновесные состояния макроскопических систем, при этом в термодинамике устанавливаются связи между наблюдаемыми физическими величинами (давлением, температурой, концентрацией, напряженностью электрического поля и т. д.) без учета атомно-молекулярных представлений о строении вещества. Методы статистической физики, в отличие от методов термодинамики, основаны на микроскопическом описании равновесных состояний систем.

При изучении неравновесных состояний макроскопических систем используются также феноменологический и микроскопический (кинетический) подходы. Феноменологический подход исследования неравновесных состояний лежит в основе термодинамики неравновесных процессов, изучающей потоки макроскопических величин. Кинетический подход составляет основу физической кинетики – микроскопической теории процессов в статистически неравновесных системах – и представляет собой развитие и обобщение равновесных методов статистической физики. Для описания неравновесного состояния систем используются функции распределения и кинетические уравнения для этих функций распределения. Результаты, полученные с помощью кинетического метода, следует рассматривать как обоснование соответствующих выводов в неравновесной термодинамике.

В физической кинетике существуют два метода описания эволюции систем с большим числом частиц. В случае разреженных газов, когда длина свободного пробега молекул много больше радиуса взаимодействия межмолекулярных сил, имеют место дискретное взаимодействие (столкновение) молекул и скачкообразное изменение направления движения частиц. Для описания процессов в разреженных газах, состоящих из нейтральных частиц, применяется кинетическое уравнение Больцмана. В случае систем с большой плотностью частиц, когда понятие «столкновение» теряет смысл и направление движения частицы меняется непрерывно, используется приближение непрерывного взаимодействия. Метод описания таких систем основывается на уравнениях Смолуховского и Фоккера–Планка.

Шкала температуры Кельвина. Показания двух термометров с различными термометрическими веществами никогда не совпадают, кроме как при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура тающего льда) и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура кипящей воды). Поэтому определение температуры является произвольным. Эта произвольность отчасти устраняется, если в качестве термометрического тела используются достаточно разреженные (идеальные) газы. Для них справедлив закон Гей-Люссака:

$$V = V_0 (1 + \alpha t),$$

где t – температура по шкале Цельсия, а коэффициент объемного расширения α равен

$$\alpha = \frac{1}{273.15} \approx 0.00366\text{ K}^{-1}.$$

Тогда абсолютная температура $T = t + 273.15\text{ K}$.

Однако по международному соглашению основной реперной точкой абсолютной термодинамической шкалы темпера-

тур принята тройная точка воды ($t = 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ей присвоено значение $T = 273.16\text{ K}$, т. е.

$$T = t + 273.16.$$

Абсолютный нуль температуры по шкале Кельвина ($T = 0\text{ K}$) по шкале Цельсия равен $t_0 = -273.16\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].

Приведем некоторые сведения из термодинамики необратимых (неравновесных) процессов.

Глава 1

УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА И ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ. СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ ЭЙЛЕРА И ЛАГРАНЖА. СООТНОШЕНИЯ ОНЗАГЕРА

Явления, изучаемые в неравновесной термодинамике, имеют макроскопический характер, поэтому при построении теории процессов в неравновесных системах они рассматриваются как сплошная (непрерывная) среда. Это значит, что всякий малый элемент объема среды считается настолько большим, что содержит еще значительное число молекул. Когда речь идет о бесконечно малых элементах объема, всегда подразумевается «физически» бесконечно малый объем, иначе говоря, объем достаточно малый по сравнению с объемом тела, но большой по сравнению с межмолекулярными расстояниями. Поэтому если говорят о смещении некоторой частицы среды, то имеют в виду смещение не отдельной молекулы, а целого элемента объема, содержащего множество молекул, но рассматриваемого как материальная точка.

Так как неравновесная система нами рассматривается как сплошная, т. е. непрерывная среда, то физические величины в ней являются непрерывными функциями пространственных координат x, y, z и времени t . При этом существуют два способа её описания [2]. Согласно *Эйлеру* движение среды определяется относительно системы координат, фиксированной в пространстве, т. е. относится к некоторым точкам простран-

ства, а не к «частицам» (малого объема) среды, передвигающимся со временем в пространстве. Данное описание называют пространственным, потому что рассматриваются поля скоростей и ускорений движущейся среды. При этом материальные точки среды идентифицируются своими координатами в некоторой конфигурации (например, в начальный момент времени).

В способе описания *Лагранжа* для динамической характеристики движения отдельных «частиц» среды, движущихся в пространстве, используется уравнение движения из динамики материальных точек. Это материальное или субстанциональное описание, поскольку система отсчета движется вместе со средой. Сформулируем общие уравнения баланса различных величин (массы, импульса, энергии, энтропии и т. д.).

Пусть $A(x, y, z, t)$ – некоторая аддитивная субстанция (масса, энергия, энтропия), распределенная в материале сплошной среды, имеющей объем V и массу M плотностью $\rho(x, y, z, t) = dM/dV$. Тогда для единицы объема сплошной среды

$$\frac{dA}{dV} = \frac{dA}{dM} \frac{dM}{dV} = \rho b,$$

где $dA/dM = b(x, y, z, t)$ – удельная величина субстанции A , находящаяся в единице массы сплошной среды. Для объема V среды получим

$$A = \int_V \rho b dV,$$

а изменение субстанции A в зависимости от времени равно

$$\frac{dA}{dt} = \dot{A} = \frac{d}{dt} \int_V \rho b dV$$

и может быть вызвано в общем случае двумя причинами:

1) потоком субстанции $A(x, y, z, t)$ внутрь объема V или из него через поверхность Σ , ограничивающую этот объем;

2) уменьшением или увеличением A внутри объема V , которое связано с существованием во внутренних точках сплошной среды источников или стоков для субстанции A .

На основе этих положений определяются общие уравнения баланса. В зависимости от того, какое описание выбирается – пространственное или материальное – получается локальная или субстанциональная форма уравнений баланса.

Локальные уравнения баланса. Чтобы получить общую форму локальных уравнений баланса, основанных на пространственном описании, будем исходить из положения, что объем V^0 , для которого необходимо выразить изменение субстанции, находится в покое относительно внешней (эйлеровой) системы координат (рис. 1). В этом случае вместо приведенного выше уравнения можем записать

$$\frac{d}{dt} \int_{V^0} \rho b dV^0 = \int_{V^0} \frac{\partial \rho b}{\partial t} dV^0, \quad (1.1)$$

где интегрирование ведется по объему $dV^0 = dx dy dz$, не меняющему положения в системе координат x, y, z .

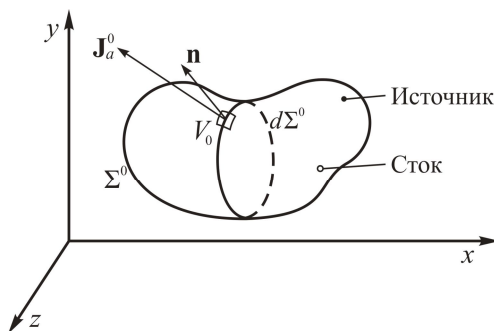


Рис. 1. К выводу локальных уравнений баланса

Если в некоторой сплошной среде с плотностью массы ρ происходит перенос субстанции A , то интенсивность такого переноса можно описать вектором

$$\mathbf{J}_b^0 = \rho b \mathbf{v}_b, \quad (1.2)$$

называемым локальной плотностью потока субстанции. Здесь $\mathbf{v}_b$ – скорость переноса субстанции A . Направления плотности потока $\mathbf{J}_b^0$ и скорости переноса $\mathbf{v}_b$ совпадают, а абсолютная величина плотности потока определяет количество субстанции, проходящее в единицу времени через единицу площади, расположенную перпендикулярно скорости переноса $\mathbf{v}_b$.

Через элемент поверхности $d\Sigma^0$ (см. рис. 1), ограничивающий рассматриваемый объем V^0 , в единицу времени переносится $dJ_a^0 = \rho b \mathbf{v}_a \cdot d\Sigma^0$ субстанции. Вектор $d\Sigma^0$ по абсолютной величине равен площади элемента поверхности $d\Sigma^0$ объема V^0 и направлен по нормали к ней. Условимся направлять $d\Sigma^0$ по внешней нормали $\mathbf{n}$, т. е. $d\Sigma^0 = d\Sigma^0 \mathbf{n}$. Тогда величина dJ_a^0 положительна, если субстанция вытекает из объема, и отрицательна, если втекает в него. Полное количество субстанции, вытекающей (втекающей) в единицу времени из объема V^0 , равно $\oint_{\Sigma^0} \rho b \mathbf{v}_a \cdot d\Sigma^0$ (интегрирование проводится по всей замкнутой поверхности Σ^0 , охватывающей объем V^0). Обозначим плотность внутреннего источника субстанции A через σ_a , тогда на основании положений 1) и 2) получаем интегральную форму уравнения баланса локального типа:

$$\int_{V^0} \frac{\partial \rho b}{\partial t} dV^0 = - \oint_{\Sigma^0} \mathbf{J}_b^0 \cdot d\Sigma^0 + \int_{V^0} \sigma_b dV^0. \quad (1.3)$$

Запишем уравнение баланса (1.3) в дифференциальной форме, которая справедлива для любой внутренней точки

сплошной среды. Для этого преобразуем интеграл по поверхности в интеграл по объему с помощью теоремы Гаусса–Остроградского (см. Приложение):

$$\oint_{\Sigma^0} \mathbf{J}_b^0 \cdot d\boldsymbol{\Sigma}^0 = \int_{V^0} \operatorname{div} \mathbf{J}_b^0 dV^0 \equiv \int_{V^0} \nabla \cdot \mathbf{J}_b^0 dV^0 .$$

Тогда уравнение (1.3) примет вид

$$\int_{V^0} \left(\frac{\partial \rho b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b^0 - \sigma_b \right) dV^0 = 0 .$$

Поскольку это равенство должно иметь место для любого объема V^0 , покоящегося относительно системы координат x, y, z , подынтегральное выражение должно быть равным нулю:

$$\frac{\partial \rho b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b^0 = \sigma_b . \quad (1.4)$$

Это дифференциальное уравнение называется локальной формой уравнения баланса для аддитивной субстанции A .

Применим уравнение (1.4) при $\sigma_b = 0$ для получения уравнения сохранения массы сплошной среды. Если $A \equiv M$, где M – полная масса объема V^0 , то удельная масса $dA/dM = b \equiv 1$. Тогда из уравнения (1.2) получаем локальную плотность потока массы $\mathbf{J}^0 = \rho \mathbf{v}$, где $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t)$ – скорость движения сплошной среды в каждой данной точке x, y, z пространства в любой момент времени t . Кроме того, для этого случая из (1.4) следует уравнение (по повторяющимся индексам проводится суммирование)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}^0 = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_\mu}{\partial x_\mu} = 0 , \quad (1.5)$$

т. е.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0. \quad (1.6)$$

Это уравнение выражает закон сохранения массы в произвольной точке сплошной среды.

Уравнение (1.6) чаще называют законом непрерывности (неразрывности). Смысл его состоит в том, что увеличение (уменьшение) массы в единице объема сплошной среды равно количеству массы, втекающей (вытекающей) с потоком плотностью $\mathbf{J}^0$.

Заметим, что величина b может быть любым скаляром, т. е. под b следует понимать скаляр, компоненту вектора или тензора второго ранга. Для любой величины b можно составить уравнения баланса, но не для каждой величины b выполняется закон сохранения. Например, кинетическая энергия в потоке вязкого газа не сохраняется, т. е. имеет место ее рассеяние.

Субстанциональные уравнения баланса. Частная производная $\partial b / \partial t$ в уравнении (1.4) определяет изменение субстанции в данной неподвижной точке пространства x, y, z . Эту производную можно выразить через полную (субстанциональную) производную, относящуюся к передвигающейся в пространстве «частице» вещества сплошной среды.

Субстанциональная (полная) производная функции $b(x, y, z, t)$ равна

$$\frac{db}{dt} = \frac{\partial b}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla b.$$

В этом соотношении первое слагаемое в правой части представляет изменение субстанции в данной точке пространства в течение времени dt (при фиксированных координатах), а второе – разность субстанции (в один и тот же момент времени)

в двух точках, разделенных расстоянием $d\mathbf{r}$, пройденным частицей в течение времени dt .

При таком материальном или лагранжевом описании сплошной среды выбранный элемент объема сплошной среды движется вместе с ней относительно системы координат x, y, z , фиксированной в пространстве.

Тогда субстанциональную плотность потока $\mathbf{J}_b$ произвольной субстанции A можно определить из уравнения

$$\mathbf{J}_b = \mathbf{J}_b^0 - \rho b \mathbf{v} = \rho b (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}). \quad (1.7)$$

При материальном описании элемент объема dV сплошной среды все время заполнен одним и тем же количеством массы ($dM = \rho dV$), поэтому при движении элемента объема dV величина dM остается неизменной во времени. Следовательно, вместо формулы (1.1) можно записать

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho b dV = \int_V \rho \frac{db}{dt} dV, \quad (1.8)$$

где субстанциональное дифференцирование по времени действует только на величину b . Подчеркнем, что здесь интегрирование проводится по объему V , движущемуся вместе со сплошной средой.

Примем во внимание положения 1 и 2. Тогда с учетом (1.8) находим интегральную форму субстанционального уравнения баланса

$$\int_V \rho \frac{db}{dt} dV = - \oint_{\Sigma} \mathbf{J}_b \cdot d\mathbf{\Sigma} + \int_V \sigma_b dV.$$

Отсюда, преобразуя интеграл по поверхности в интеграл по объему с помощью теоремы Гаусса–Остроградского, получаем

$$\int_V \left(\rho \frac{db}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b - \sigma_b \right) dV = 0.$$

Поскольку объем V может быть любым, имеем дифференциальную форму субстанционального уравнения баланса:

$$\rho \frac{db}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b = \sigma_b. \quad (1.9)$$

В газодинамике часто в качестве лагранжевой координаты выбирают массу объема вещества.

Описание методами механики сплошной среды различного рода смесей (в том числе и многофазных) связано с введением понятия многоскоростного континуума и определением взаимопроникающего движения континуумов.

Многоскоростной континуум представляет собой совокупность n континуумов, каждый из которых относится к своей составляющей смеси и заполняет один и тот же объем, занятый смесью. Для каждого из этих составляющих континуумов во всех точках определяется обычным образом плотность ρ_k (масса k -составляющей в единице объема всей среды), скорость $\mathbf{v}_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), а затем и другие параметры, относящиеся к своему континууму и своей составляющей смеси. Таким образом, в любой точке объема, занятого смесью, будет определено n плотностей ρ_k , n скоростей $\mathbf{v}_k$ и т. д. Кроме того, исходя из этих величин, можно определить параметры, характеризующие смесь в целом, а именно плотность смеси $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$ и ее среднемассовую (барицентрическую) скорость

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k \quad \text{или} \quad \mathbf{v} = \frac{\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k}{\rho} = \sum_{k=1}^n C_k \mathbf{v}_k.$$

Здесь $C_k = \rho_k / \rho$, причем $\sum_{k=1}^n C_k = 1$.

Введем локальные плотности потока массы. Для компонентов смеси имеем

$$\mathbf{J}_k^0 = \rho_k \mathbf{v}_k, \quad (1.10)$$

а для смеси в целом –

$$\mathbf{J}^0 = \rho \mathbf{v}.$$

Часто удобно пользоваться скоростями $\mathbf{w}_k$, которые называют диффузионными. Они являются скоростями движения составляющих смеси относительно центра инерции смеси в целом:

$$\mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v}. \quad (1.11)$$

Для плотности диффузионного потока получаем

$$\mathbf{J}_k \equiv \rho_k \mathbf{w}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = \mathbf{J}_k^0 - \rho_k \mathbf{v}. \quad (1.12)$$

Просуммировав это соотношение

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = 0,$$

видим, что число независимых плотностей диффузионных потоков равно $n - 1$.

Учитывая соотношение (1.10), получаем локальное уравнение баланса массы для каждого компонента:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k^0 = m_k, \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Члены m_k определяют изменение массы при химическом превращении k -го компонента в единице объема в единицу времени. Если между компонентами не происходит никаких химических реакций, то $m_k = 0$. С учетом выражения (1.12) уравнение баланса можно записать в виде

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v} + \mathbf{J}_k) = m_k. \quad (1.13)$$

Для диффузионного пограничного слоя уравнение (1.13) с учетом уравнения неразрывности (1.6) и закона Фика можно записать в виде

$$\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\rho \left(D \frac{\partial c_i}{\partial y} + \frac{D_t}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right] + m_k.$$

В результате суммирования по всем компонентам k получаем уравнение сохранения массы (неразрывности) смеси в целом:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0,$$

которое имеет такой же вид, как и для односкоростного континуума.

При выводе **уравнения движения** сплошной среды следует иметь в виду, что на массу δM элемента объема δV в общем случае действуют *объемные и поверхностные* силы. Если объемная сила, действующая на единицу массы, равна $\mathbf{F}$, то на массу δM действует сила, равная $\mathbf{F} \delta M = \rho \mathbf{F} \delta V$.

Поверхностные силы задаются плотностью их распределения по поверхности $\delta \Sigma$ объема δV или напряжением. Различают нормальные напряжения, действующие по нормали к поверхности, и касательные напряжения. В целом они составляют тензор второго ранга, который обозначим $\tilde{\mathbf{P}} \leftrightarrow P_{\mu\nu}$

и назовем тензором напряжений (Приложение 1). Силы, действующие на поверхность $\delta\Sigma$ объема δV , равны

$$\oint_{\delta\Sigma} \tilde{\mathbf{P}} \cdot d\mathbf{\Sigma} \leftrightarrow \oint_{\delta\Sigma} P_{\mu\nu} n_\nu d\Sigma, \quad d\mathbf{\Sigma} = \mathbf{n} d\Sigma,$$

где $\mathbf{n}$ – единичная нормаль к поверхности,

$$P_{\mu\nu} = \begin{vmatrix} P_{11} & P_{21} & P_{31} \\ P_{12} & P_{22} & P_{32} \\ P_{13} & P_{23} & P_{33} \end{vmatrix}.$$

Пользуясь приведенными соотношениями, результирующую элементарных объемных и поверхностных сил можно представить как $\rho \mathbf{F} dV + \oint_{\delta\Sigma} \tilde{\mathbf{P}} \cdot d\mathbf{\Sigma}$. Следовательно, если $d\mathbf{v}/dt$ – ускорение элемента массы δM , которое можно приписать действию результирующей силы, то уравнение движения Ньютона для элемента массы δM сплошной среды принимает вид

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} \delta V = \rho \mathbf{F} dV + \oint_{\delta\Sigma} \tilde{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{n} d\Sigma.$$

Интегральная форма уравнения движения континуума получается интегрированием этого выражения по всему объему V и поверхности Σ сплошной среды. Следовательно,

$$\int_V \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} dV = \int_V \rho \mathbf{F} dV + \oint_{\Sigma} \tilde{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{n} d\Sigma.$$

Применив теорему Гаусса–Остроградского

$$\oint_{\Sigma} \tilde{\mathbf{P}} \cdot d\mathbf{\Sigma} = \int_V \nabla \cdot \tilde{\mathbf{P}} dV \equiv \int_V \text{Div} \tilde{\mathbf{P}} dV = \int_V \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial x_\nu} dV,$$

получим

$$\int_V \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} dV = \int_V (\rho \mathbf{F} + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{P}}) dV .$$

В результате имеем субстанциональное уравнение движения

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \nabla \cdot \tilde{\mathbf{P}} = \rho \mathbf{F} . \quad (1.14)$$

Преобразуем субстанциональное уравнение баланса в локальное, используя приведенное выше выражение для субстанциональной производной функции b . Под величиной b будем понимать компоненты скорости центра инерции $\mathbf{v} \leftrightarrow v_\mu$, т. е. $b \equiv v_\mu$ ($\mu = 1, 2, 3$). Тогда получим локальную форму уравнения баланса импульса:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} - \tilde{\mathbf{P}}) = \rho \mathbf{F} .$$

Здесь $\rho \mathbf{v}$ – импульс единицы объема сплошной среды, $\mathbf{v} \mathbf{v}$ – диадное произведение, т. е. тензор

$$\tilde{\mathbf{D}} = \mathbf{v} \mathbf{v} \leftrightarrow D_{\mu\nu} = v_\mu v_\nu .$$

С помощью уравнений непрерывности (1.6) и движения (1.14) *локальное уравнение энергии* можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \varepsilon + \frac{\rho v^2}{2} \right) = -\operatorname{div} \left[\rho \mathbf{v} \left(\varepsilon + \frac{v^2}{2} \right) + p \mathbf{v} - \lambda \nabla T \right] + \rho Q ,$$

где ε – внутренняя энергия (заметим, что для газа без учета внутренних степеней свободы $\varepsilon = C_V T$), Q – мощность внешнего источника энергии.

Физический смысл этого уравнения состоит в том, что изменение полной энергии единицы объема в данной точке пространства происходит вследствие вытекания (втекания) энергии при движении вещества, работы сил давления, потока энергии за счет теплопроводности и энерговыделения от внешних источников.

Соотношения Онзагера. Если в системе имеются градиенты температуры, концентрации, химического потенциала и других величин, т. е. «обобщенные термодинамические силы» $\mathbf{X}_i$, то в ней возникают необратимые явления, например, перенос тепла, диффузия, электропроводность и т. д., характеризующиеся потоками $\mathbf{J}_i$. Потоки $\mathbf{J}_i$ и силы $\mathbf{X}_i$ связаны линейными соотношениями

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^v L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad i=1,2,3,\dots,v, \quad (1.15)$$

где L_{ij} – феноменологические коэффициенты, которые удовлетворяют по Онзагеру (лауреату Нобелевской премии по химии за 1968 г.) соотношениям симметрии (взаимности)

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad i=1,2,3,\dots,v. \quad (1.16)$$

Уравнение для производства энтропии как функции времени в этом формализме записывается по И. Р. Пригожину в квадратичной форме [2]:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{j=1}^v \mathbf{J}_j \mathbf{X}_j = \sum_{i=1}^v \sum_{j=1}^v L_{ij} \mathbf{X}_i \mathbf{X}_j \geq 0. \quad (1.17)$$

Например, для теплопроводности в однородной среде $\mathbf{X}_1 = -\nabla(1/T) = (1/T^2)\nabla T$. Тогда согласно (1.15) плотность потока тепла $\mathbf{J}_1 = -(L_{11}/T^2)\nabla T$. Согласно же закону Фурье $\mathbf{J}_1 = -\lambda \nabla T$,

где λ – коэффициент теплопроводности. Следовательно, $\lambda = L_{11}/T^2$.

Если в системе имеют место градиенты температуры T и химического потенциала μ , то термодинамические силы равны $\mathbf{X}_1 = \nabla (1/T)$ и $\mathbf{X}_2 = -\nabla (\mu/T)$ соответственно, а потоки тепла и числа частиц определяются как

$$\mathbf{J}_1 = L_{11} \nabla \frac{1}{T} - L_{12} \nabla \frac{\mu}{T}, \quad (1.18)$$

$$\mathbf{J}_2 = L_{21} \nabla \frac{1}{T} - L_{22} \nabla \frac{\mu}{T}, \quad (1.19)$$

где согласно (1.16) $L_{ij} = L_{ji}$. Если температура в среде постоянна, то $\mathbf{J}_2 = -D \nabla n$, где $D = (L_{22}/T) \partial \mu / \partial n$ – коэффициент диффузии, n – концентрация диффундирующих частиц. Из (1.19) следует, что перенос вещества обусловлен не только диффузией, но и перекрестным членом $-(L_{21}/T^2) \nabla T$. Таким образом, градиент температуры приводит к процессу термодиффузии – эффекту Соре. Аналогично из (1.18) видно, что перенос тепла обусловлен не только теплопроводностью, но и перекрестным членом, пропорциональным градиенту плотности. Это явление, обратное термодиффузии, называется эффектом Дюфура.

Отметим, что коэффициенты L_{ij} можно рассчитать лишь в рамках микроскопического (кинетического) метода.

Глава 2

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Для многих задач газовой динамики и тепло- и массопереноса описание течения газа в режиме сплошной среды является недостаточным, т. е. недостаточно знать лишь усредненные величины, такие как плотность газа ρ , его скорость $\mathbf{v}$ и температуру T . В таких случаях приходится решать задачи на молекулярном уровне, т. е. отыскивать функцию распределения молекул газа по скоростям. Но так как изменение функции распределения связано со столкновением двух молекул, то это изменение зависит от произведения двух значений функции распределения, т. е. является нелинейным. Поэтому необходимо сначала рассмотреть основные закономерности теории газов с помощью элементарной теории, в которой важную роль играет средняя длина свободного пробега молекул l – среднее расстояние, проходимое молекулой газа между двумя ее столкновениями. Процесс рассеяния при столкновении молекул характеризуется эффективными сечениями рассеяния.

Движение разреженного идеального газа, в котором потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией, определяется столкновениями частиц.

Рассмотрим молекулы, пролетающие через кольцо, лежащее между кругами с радиусами b и $b + db$ (рис. 2) в плоско-

сти, перпендикулярной относительной скорости молекул $\mathbf{g}$ до столкновения ($\mathbf{g}'$ – относительная скорость после столкновения, b – прицельное расстояние).

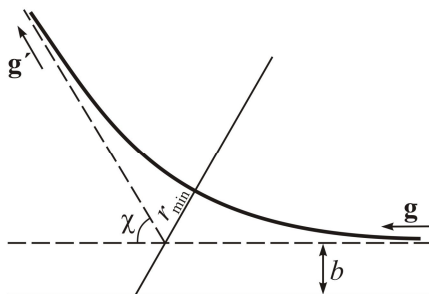


Рис. 2. Схема столкновения молекул

Эти молекулы рассеиваются в интервалах углов χ и $\chi + d\chi$ или в телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\chi d\chi$. Тогда площадь кольца, приходящаяся на единицу телесного угла Ω , называется дифференциальным эффективным сечением $\sigma(\chi, g)$:

$$\sigma(\chi, g)d\Omega = 2\pi b(\chi) \left| \frac{db}{d\chi} \right| d\chi = \frac{b}{\sin\chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| d\Omega. \quad (2.1)$$

Зависимость дифференциального эффективного сечения $\sigma(\chi, g)$ (или прицельного расстояния b) от угла χ определяется законами взаимодействий нейтральных молекул, которые носят электростатический характер. Приведем наиболее известные эмпирические законы взаимодействия.

1. Упругие шары, для которых

$$U(r) = \infty \quad \text{при } r < d,$$

$$U(r) = 0 \quad \text{при } r > d,$$

где $U(r)$ – потенциал взаимодействия молекул, d – диаметр шара ($d \approx 10^{-8}$ см).

Этот закон взаимодействия, описывающий короткодействующие силы отталкивания, широко применяется для качественных рассмотрений процесса столкновений молекул. При использовании более сложных законов взаимодействия вводятся некие эффективные сечения, позволяющие заменить столкновение реальных молекул столкновением в некотором смысле эквивалентных им упругих сфер.

2. Центры отталкивания с потенциалом

$$U = \frac{k}{r^{s-1}},$$

где k – константа. Широкое распространение получили гипотетические молекулы с $s = 5$, называемые максвелловскими.

3. Потенциал Леннарда–Джонса

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right],$$

где ε – глубина потенциальной ямы. В этом выражении шестая степень убывания потенциала описывает притяжение молекул, а двенадцатая степень убывания – отталкивание молекул.

Полное эффективное сечение определяется как

$$\sigma(g) = \int_{\chi=0}^{\pi} \sigma(\chi, g) d\Omega = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(\chi, g) \sin \chi d\chi = 2\pi \int_0^{b_{\max}} b db,$$

где при $b \geq b_{\max}$ потенциал $U \equiv 0$. Такие молекулы называются молекулами с конечным радиусом действия (для молекул-шаров полное сечение $\sigma = \pi d^2$), а для остальных потенциалов взаимодействия полные сечения бесконечны. Однако в результате столкновений изменения импульса и энергии часто остаются конечными. Это позволяет ввести эффективное сечение, например, на основе изменения импульса (транспорт-

ное сечение). В общем случае при увеличении g эффективные сечения падают.

Рассмотрим столкновения n молекул-шаров диаметром d , движущихся с одной и той же скоростью $\mathbf{a}_1$, с пробной молекулой, движущейся в этом газе со скоростью $\mathbf{a}$ ($\mathbf{g} = \mathbf{a} - \mathbf{a}_1$ – относительная скорость). Тогда пробная молекула в единицу времени столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра с основанием $\pi d^2 = \sigma$ и высотой g . Число таких столкновений равно $\nu = \sigma g n$. Тогда *средняя длина свободного пробега* $l = a/(\sigma g n)$.

Если рассматривается дозвуковое течение газа, то в системе координат, связанной с газом, принимается, что характерная скорость газа и значение g одного порядка (порядка средней тепловой скорости). Тогда

$$l = \frac{1}{\sigma n}$$

(для воздуха при нормальных условиях $l \approx 10^{-7}$ м, $n = 10^{25}$ м⁻³). Заметим, что для молекул с бесконечным радиусом действия при определении l необходимо использовать эффективные сечения, например транспортное сечение.

Рассмотрим теперь такие процессы переноса в газах как теплопроводность, внутреннее трение и взаимная диффузия компонентов смеси газов, которые зависят от средней длины свободного пробега молекул.

Диффузионный поток какого-либо компонента пропорционален градиенту концентрации этого компонента, взятому с обратным знаком. Этот закон называется законом Фика, а коэффициент пропорциональности – *коэффициентом диффузии*. Кинетическая теория газов позволяет выразить коэффициент диффузии через молекулярные характеристики – длину свободного пробега и средние тепловые скорости молекул.

Пусть S – площадка в сосуде с газовой смесью, перпендикулярная оси x . В сосуде поддерживается постоянная разность концентраций $n_1 - n_2$ (рис. 3).

Сначала рассмотрим поток молекул одного сорта. Из-за существующей разности концентраций $n_1 - n_2$ число частиц, пересекающих S в противоположных направлениях, будет различным, т. е. возникает результирующий поток $N = N_1 - N_2$, где N_1 – число молекул, пересекающих единицу площади в 1 с в направлении положительных значений x , N_2 – в противоположном направлении.

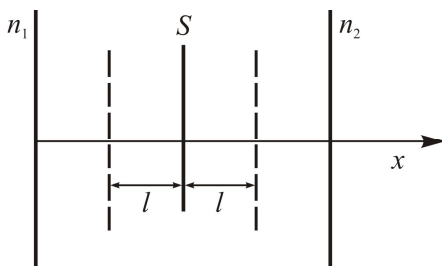


Рис. 3. К выводу коэффициента диффузии

Будем считать, что молекулы имеют одну и ту же скорость, равную средней тепловой скорости молекул (см. ниже (5.5)) $v_t = \sqrt{8kT/(\pi m)}$ (m – масса молекулы), и эти скорости равномерно распределены по трем взаимно-перпендикулярным направлениям. Тогда $1/3$ молекул движется вдоль оси x , причем половина из них в направлении положительных x , а вторая половина – в противоположном направлении. Тогда

$$\bar{N}_1 = \frac{1}{6} n' v_t, \quad \bar{N}_2 = \frac{1}{6} n'' v_t,$$

где n' и n'' – концентрации молекул с одной и с другой сторон от площадки. При этом значения n изменяются вдоль оси x вследствие столкновений молекул, поэтому n' и n'' соответст-

вуют значениям n на расстоянии средней длины свободного пробега l от площадки (по обе стороны от нее). Тогда результирующий диффузионный поток молекул равен

$$\bar{N} = \bar{N}_1 - \bar{N}_2 = \frac{1}{6}(n' - n'')v_t = -\frac{1}{6}v_t \cdot 2l \frac{dn}{dx} = -\frac{1}{3}lv_t \frac{dn}{dx}. \quad (2.2)$$

Однако при выводе (2.2) не учитывалось присутствие второго компонента, который диффундирует в противоположном направлении. Перепишем это выражение в виде

$$N_1 = -\frac{1}{3}l_1v_{t1} \frac{dn_1}{dx}, \quad (2.3)$$

где индекс 1 указывает на то, что выражение относится к первому компоненту. Запишем аналогичное выражение и для второго компонента:

$$N_2 = -\frac{1}{3}l_2v_{t2} \frac{dn_2}{dx}. \quad (2.4)$$

При постоянном давлении в объеме $dn_1/dx = -dn_2/dx$, но диффузионные потоки N_1 и N_2 не равны, т. е. поток молекул первого сорта не вполне компенсируется потоком молекул второго сорта в противоположном направлении. Таким образом, если давление остается постоянным, то газ должен в целом двигаться со скоростью v_x , так что

$$N_1 + N_2 + nv_x = 0, \quad n = n_1 + n_2. \quad (2.5)$$

Подставляя выражения (2.3) и (2.4) в (2.5), имеем

$$nv_x = \frac{1}{3}(l_1v_{t1} - l_2v_{t2}) \frac{dn_1}{dx}.$$

Тогда полный поток молекул первого компонента через единицу площади в единицу времени равен

$$N'_1 = N_1 + n_1 v_x = -\frac{1}{3} \left(\frac{n_1}{n} l_2 v_{12} + \frac{n_2}{n} l_1 v_{11} \right) \frac{dn_1}{dx} = -D_{12} \frac{dn_1}{dx}, \quad (2.6)$$

аналогично

$$N'_2 = N_2 + n_2 v_x = -\frac{1}{3} \left(\frac{n_1}{n} l_2 v_{12} + \frac{n_2}{n} l_1 v_{11} \right) \frac{dn_2}{dx} = -D_{12} \frac{dn_2}{dx}. \quad (2.7)$$

В (2.6) и (2.7) коэффициент пропорциональности

$$D_{12} = \frac{1}{3} \left(\frac{n_1}{n} l_2 v_{12} + \frac{n_2}{n} l_1 v_{11} \right) \quad (2.8)$$

называется коэффициентом диффузии (взаимной) одного газа в среду другого газа в системе координат, связанной со средней числовой скоростью смеси газа.

Формулы (2.6) и (2.7) отражают опытный закон диффузии (*закон Фика*, согласно которому диффузионный поток какого-либо компонента газа пропорционален градиенту концентрации этого компонента, взятому с обратным знаком).

Если концентрация одного из компонентов мала (например $(n_1/n) \ll 1$, $n_2 \approx n$), то из (2.8) получаем

$$D_{12} = \frac{1}{3} l_1 v_{11} \equiv D, \quad (2.9)$$

т. е. коэффициент диффузии (2.9) не только описывает процесс самодиффузии (для смеси двух различных изотопов одного и того же вещества), но и справедлив для смеси различных газов, если один из компонентов является малой примесью. Заметим, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению, так как $l \sim 1/p$, и практически не зависит от

концентрации (для кислорода при атмосферном давлении $D = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$).

Наряду с диффузией, обусловленной разностью концентраций какого-либо компонента, существует явление *термодиффузии*, которое заключается в том, что разность температур в однородной газовой смеси приводит к возникновению разности концентраций компонентов смеси в направлении падения температуры. Например, если поддерживать нижнюю и верхнюю стенки сосуда, заполненного однородной газовой смесью, при разных температурах, то у более нагретой стенки, как правило, оказывается избыток легких молекул, а у холодной – избыток тяжелых.

С учетом термодиффузии выражение для плотности массового диффузионного потока первого компонента относительно средней массовой скорости смеси согласно кинетической теории имеет вид

$$J_1 = \rho_1 w_{1x} = \rho_1 (v_{1x} - v_x) = -\frac{n^2}{\rho} m_1 m_2 \left[D_{12} \frac{d(n_1/n)}{dx} + D_t \frac{d \ln T}{dx} \right],$$

где D_t – коэффициент термодиффузии бинарной смеси, m – масса молекулы.

Если $c_1 \ll 1$, то это выражение в таком приближении принимает следующий вид (закон Фика):

$$J_1 = \rho_1 w_{1x} = -\rho \left(D_{12} \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{D_t}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

Приведем приближенное выражение для коэффициента термодиффузии (при любых соотношениях между m_1 и m_2):

$$D_t \approx \sqrt{\frac{3kT}{m_1 m_2}} (l_2 \sqrt{m_1} - l_1 \sqrt{m_2}) c_{M_1} c_{M_2}, \quad c_{M_i} = \frac{n_i}{n}, \quad i = 1, 2.$$

Возникающая из-за перепада температур разность концентраций стремится выровняться с помощью обычной диффузии, поэтому в стационарном состоянии ($J_1 = 0$) устанавливается определенный градиент концентраций. Следует заметить, что для объяснения явления термодиффузии необходимо использовать конкретный вид потенциала взаимодействия молекул. В частности, для максвелловских молекул ($s = 5$) с $\sigma \sim 1/g$ и частотой столкновения ν , не зависящей от скорости g , коэффициент термодиффузии обращается в нуль.

Из опытов известно, что плотность потока тепла q пропорциональна градиенту температуры (*закон Фурье*), т. е. направление потока тепла совпадает с направлением падения температуры:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (2.10)$$

где коэффициент λ называется *коэффициентом теплопроводности*. Его размерность в системе СИ – Вт/(м·К).

Аналогичным образом получаем

$$q = q_1 - q_2 = -\frac{1}{6} n m c_\nu v_t \cdot 2l \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} \rho c_\nu v_t l \frac{dT}{dx}, \quad (2.11)$$

где c_ν – удельная теплоемкость газа, $\rho = nm$ – его плотность. Из сравнения формул (2.10) и (2.11) видно, что коэффициент теплопроводности равен

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho c_\nu v_t l. \quad (2.12)$$

При 0 °С для кислорода $\lambda \approx 0.024$ Вт/(м·К), для водорода $\lambda \approx 0.18$ Вт/(м·К).

Из (2.12) следует, что λ не зависит от давления, так как величина ρ пропорциональна, а длина свободного пробега l обратно пропорциональна давлению. Зависимость λ от темпе-

ратуры T определяется зависимостью v_t от T (имеющей вид $v_t \sim \sqrt{T}$), т. е. $\lambda \sim \sqrt{T}$.

Теперь найдем коэффициент вязкости газа. Если при течении газа скорости его соседних слоев различны (например, при течении Пуазейля), то, благодаря обмену молекулами между слоями газа из-за теплового движения молекул, происходит перенос импульса от слоев, движущихся с большей скоростью, к слоям, движущимся с меньшей скоростью. Этот процесс происходит из-за вязкости газа.

Согласно опытному закону, количество движения P , переносимое через единицу площади сечения, перпендикулярного оси x (пусть скорость газа v перпендикулярна этой оси), за единицу времени, определяется равенством

$$P = -\mu \frac{dv}{dx}, \quad (2.13)$$

где μ – динамический коэффициент вязкости, измеряемый в системе СИ в кг/(м·с), а в системе СГС – в пуазах (г/(см·с)).

Если скорости газа слева и справа от поверхности S на расстоянии от нее равны соответственно v' и v'' , то результирующий поток импульса равен

$$P = \frac{1}{6} mn v_t (v' - v'') = -\frac{1}{3} mn v_t l \frac{dv}{dx}, \quad v' - v'' = -2l \frac{dv}{dx}.$$

Сравнивая это выражение с (2.13), получаем

$$\mu = \frac{1}{3} \rho v_t l,$$

причем μ также не зависит от давления, как и λ , и растет с повышением температуры пропорционально $\sqrt{T}$.

Более точные выражения для коэффициентов D_{12} , λ и μ получаются на основе решения кинетических уравнений.

О теплоемкости двухатомных газов. В классической статистической теории вопрос о теплоемкости газов решается с помощью теоремы о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы.

Пусть в объеме V находится двухатомный идеальный газ из N одинаковых молекул (H_2 , O_2 , HCl , CO и др.). Рассматриваем молекулу как твердое тело с δ степенями свободы. Тогда $\delta = 6$ при учете поступательного движения (три степени свободы) и вращения вокруг всех трех осей (три степени свободы) и $\delta = 5$ при учете поступательного движения (три степени свободы) и вращения только вокруг двух осей (две степени свободы).

По теореме о равнораспределении внутренняя энергия газа равна

$$E = \frac{\delta N_A \theta}{2}, \quad \theta = kT.$$

Отсюда для теплоемкости 1 моля газа получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\delta k N}{2} = \frac{\delta}{2} \tilde{R}, \quad C_p = C_V + \tilde{R} = \left(\frac{\delta}{2} + 1 \right) \tilde{R},$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\delta + 2}{\delta},$$

где $\tilde{R}$ – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

Для двухатомных газов при комнатной температуре отношение $C_p/C_V = 1.4 = 7/5$, что соответствует $\delta = 5$. Это приводит к модели двухатомной молекулы в виде гантели – жесткой палочки и двух материальных точек, находящихся на постоянном расстоянии. Вращение вокруг оси, соединяющей атомы, учитывать, естественно, не надо. Итак, при комнатной

температуре $T \sim 300$ К получаем следующее значение теплоемкости: $C_V = 5 \bar{R}/2 = 5$ кал/(моль·К). Однако, как показывает опыт, теплоемкость двухатомных газов зависит от температуры. Эта зависимость иллюстрируется на рис. 4.

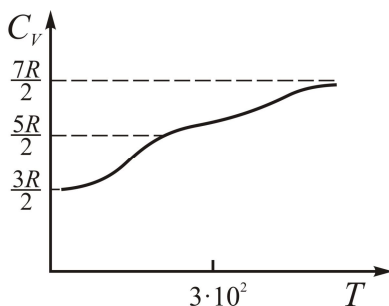


Рис. 4. Зависимость теплоемкости двухатомных газов от температуры

Общий характер зависимости теплоемкости от температуры можно пояснить следующим образом: с повышением температуры (от комнатной) теплоемкость двухатомных молекул увеличивается и стремится к значению $C_V = 7 \bar{R}/2 = 7$ кал/(моль·К), а при понижении температуры уменьшается, например, для водорода до значения $C_V = 3 \bar{R}/2$, равного теплоемкости одноатомного газа. Такое поведение теплоемкости двухатомных газов классическая теория объяснить не может.

Все эти затруднения классической теории теплоемкости устраняет квантовая теория: в ней решается принципиальный вопрос о том, какие степени свободы молекулы существенны при данной температуре для теплоемкости газов [1].

Глава 3

УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА–ПЛАНКА. БРОУНОВСКАЯ ДИФФУЗИЯ

В дальнейшем будем пользоваться понятием *фазового пространства*. γ -фазовое пространство является шестимерным пространством, в котором система из одноатомных молекул (или частиц) изображается N точками с координатами $(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}_i)$, $i = 1, \dots, N$. Вектор $\mathbf{x}$ обозначает три пространственные координаты молекулы (частицы), а вектор $\mathbf{a}$ – три компоненты скорости (проекции импульса). Γ -фазовое пространство является $6N$ -мерным, в нем вся система из N молекул изображается одной точкой.

При выводе кинетического уравнения для системы частиц в случае непрерывного взаимодействия каждая частица системы взаимодействует с очень большим числом соседей, а влияние ее на движение остальных частиц незначительно [3]. Поэтому исходная задача сводится к задаче движения одной частицы в поле, созданном остальными частицами. Поскольку рассматриваемое движение стохастическое, вводится понятие вероятности перехода частицы из точки x в интервал dy вблизи точки y за время τ . Если через $W(y, x | \tau, t)$ обозначить плотность вероятности перехода из точки x в точку y за время τ , то для указанной вероятности имеем

$$d\omega = W(y, x | \tau, t_0)dy. \quad (3.1)$$

Заметим, что здесь x, y являются в общем случае точками γ -пространства, t_0 – время выхода точки из x . Необходимо также отметить, что будут рассматриваться только марковские процессы, в которых вероятность перехода из одной точки в другую не зависит от предыстории процесса (корреляция существует только между двумя последовательными событиями).

Запишем вероятность перехода частицы из x в y через точку z за время $t + \tau$, где t – время перехода из x в z , а τ – время перехода из z в y (рис. 5).

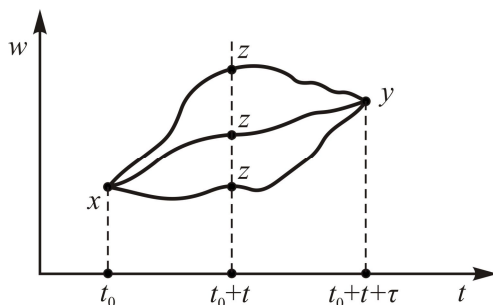


Рис. 5. К выводу уравнения Смолуховского

Так как процессы перехода из x в z и из z в y независимы, для указанной вероятности перехода из x в интервал dy через определенную промежуточную точку имеем

$$W(y, z | \tau, t_0 + t)W(z, x | t, t_0)dzdy. \quad (3.2)$$

Чтобы получить искомое выражение $W(y, x | t + \tau, t_0)$, необходимо проинтегрировать произведение вероятностей (3.2) по всем положениям промежуточной точки z , перебирая при этом все фазовые траектории, выходящие из точки x в момент времени t_0 и приходящие в точку y в момент времени $(t_0 + t + \tau)$. В результате получаем нелинейное интегральное уравнение Смолуховского:

$$W(y, x | t + \tau, t_0) = \int W(y, z | \tau, t_0 + t) W(z, x | t, t_0) dz. \quad (3.3)$$

Если положить $t_0 = 0$, то уравнение (3.3) примет вид

$$W(y, x | t + \tau, 0) = \int W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0) dz. \quad (3.4)$$

Интегральное уравнение Смолуховского (3.4) может быть сведено к дифференциальному уравнению в диффузионном приближении [1]. В результате получаем уравнение Фоккера–Планка для функции распределения f :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y_i} \left(\frac{1}{2} B_{ik} \frac{\partial f}{\partial y_k} \right) - \frac{\partial}{\partial y_i} \left[\left(A_i - \frac{1}{2} \frac{\partial B_{ik}}{\partial y_k} \right) f \right]. \quad (3.5)$$

Коэффициенты A_i образуют вектор скорости смещения, а коэффициенты B_{ik} – тензор обобщенных коэффициентов диффузии. При этом в уравнении (3.5) в общем случае символы y_i обозначают не обязательно декартовы координаты, но и другие величины. Если же символами x, y обозначать не точки γ -пространства, а координаты обычного трехмерного пространства, то уравнение (3.5) будет представлять собой обычное уравнение диффузии. При этом средняя скорость смещения v_i состоит из двух слагаемых ($v_i = A_i - \partial B_{ik}/2\partial y_k$), одно из которых (A_i) является средней скоростью смещения под действием внешних сил, а второе ($\partial B_{ik}/2\partial y_k$) связано с неоднородностью среды, в которой происходит диффузия (например, в случае диффузии атомов в твердом теле при наличии вакансий). Зависимость коэффициента диффузии от координаты приводит к появлению средней скорости смещения, отличной от нуля.

Необходимо отметить следующее. Процесс диффузии, заключающийся в выравнивании концентрации частиц со временем, описывается уравнением Фоккера–Планка, совпадающим по форме с уравнением диффузии, только в уравнение

диффузии вместо плотности вероятности входит концентрация частиц. Если рассматривается диффузия частиц, присутствующих в очень малом количестве, или частиц, которые по своим физико-химическим свойствам практически не отличаются от частиц окружающей среды, то можно использовать либо уравнение Фоккера–Планка, либо уравнение диффузии (плотность частиц пропорциональна f), при этом коэффициент B будет совпадать с коэффициентом диффузии частиц (3.7) или (3.8). Однако если концентрации частиц в системе соизмеримы, то предпосылки для вывода уравнения Фоккера–Планка уже несправедливы (задача о движении одной частицы в поле, созданном остальными частицами). В то же время уравнение диффузии используется и в этом случае, только коэффициент диффузии зависит от концентрации частиц.

Если броуновская частица находится во внешнем поле, то коэффициент A_i будет отличен от нуля, т. е. средняя скорость смещения частицы $\mathbf{v}$ (считаем, что коэффициенты B_{ik} не зависят от координат) отлична от нуля. Как правило, $\mathbf{v}$ пропорциональна силе $\mathbf{F}$, т. е. $\mathbf{v} = q\mathbf{F}$, где q – подвижность. Тогда обобщенное уравнение диффузии (одномерное) принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial f}{\partial x} - qfF \right).$$

В равновесном состоянии $qfF - D \partial f / \partial x = 0$ (поток равен нулю) или в поле потенциальных сил

$$q \frac{\partial U}{\partial x} f + D \frac{\partial f}{\partial x} = 0,$$

т. е. $f = \text{const} \cdot \exp(-qU_x/D)$. Для того чтобы данное выражение совпадало с равновесным распределением Больцмана, необходимо положить

$$q = \frac{D}{kT}, \quad (3.6)$$

где k – постоянная Больцмана.

Соотношение (3.6), связывающее подвижность и коэффициент диффузии, называют также *соотношением Эйнштейна*. В частности, при медленном обтекании сферической частицы радиусом r вязкой жидкостью выполняется закон Стокса $q = 1/(6\pi r\mu)$ (μ – коэффициент динамической вязкости). Тогда для рассматриваемого медленного (неравновесного) процесса можно использовать соотношение (3.6). В результате для среднего квадрата смещения частицы имеем

$$\overline{(\nabla x)^2} = 2D\tau = \frac{kT}{3\pi r\mu} \tau,$$

и коэффициент броуновской диффузии в уравнениях для числовой плотности частиц равен

$$D_b = kT/(6\pi r\mu). \quad (3.7)$$

В свободномолекулярном приближении (т. е. для мелких частиц, когда $r \ll l$, где l – длина свободного пробега молекул газа) согласно [4]

$$D_b = \frac{3\sqrt{2}(kT)^{3/2}}{16r^2 p \sqrt{\pi m}}. \quad (3.8)$$

Отметим, что броуновское движение [4–6] не только ответственно за зигзагообразное движение легких частиц в жидкости или газе, но и обуславливает их седиментационное равновесие, при котором плотность частиц эмульсий лишь постепенно убывает с высотой, несмотря на действие силы тяжести.

Кроме того, многие физико-химические процессы, связанные с диффузией, могут быть описаны с помощью уравнения Фоккера–Планка. Например, образование и рост капель в пересыщенном паре описываются уравнением Фоккера–Планка, если в качестве независимой переменной u использовать массу капли. Интересное исследование роли случайных факторов в экономике и энергопотреблении страны на основе уравнения Фоккера–Планка дано в работе [7].

Отметим, что для исследования эволюции неравновесных систем разработан также метод неравновесной статистической механики, позволяющий вычислять свойства системы исходя из первых принципов, т. е. из динамических уравнений движения.

Глава 4

ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Статистическое описание процессов в газе осуществляется посредством функции распределения молекул газа $f(\mathbf{x}, \mathbf{a}, t)$ в фазовом пространстве γ . Обозначим элемент объема фазового пространства через $d\tau = d\mathbf{x} d\mathbf{a}$ ($\mathbf{x}$ – вектор координат молекул, $\mathbf{a}$ – вектор молекулярных скоростей). Произведение $f d\tau$ представляет собой среднее число молекул, находящихся в заданном элементе объема $d\tau$ [8].

Многие процессы переноса носят квантовый характер, согласно которому микросистема имеет отдельные энергетические уровни и не может обладать произвольной энергией.

Квантовый идеальный газ представляет собой микросистему, состоящую из N одинаковых частиц, взаимодействие между которыми столь слабо, что им можно пренебречь. Отсутствие взаимодействия между частицами позволяет свести квантово-механическую задачу об определении уровней энергии E_{iN} всего газа к задаче об определении уровней энергии одной частицы. Обозначаем эти уровни как ε_k , где k – совокупность всех квантовых чисел, определяющих состояние частицы с энергией ε_k , если уровень ε_k вырожден. Уровни энергии ε_i системы, состоящей из N одинаковых частиц, выражаются в виде сумм энергий частиц, находящихся в каждом квантовом одночастичном состоянии: $\varepsilon_i = \sum \varepsilon_k$.

Обозначим через n_k число частиц в квантовом идеальном газе, находящихся в k -м квантовом индивидуальном состоянии для одной частицы. Пусть n_k означает число частиц с конкретными квантовыми числами, входящими в набор всех квантовых чисел с уровнем энергии ε_k , если этот уровень вырожден. Числа n_k называют числами заполнения каждого квантового одночастичного состояния с уровнем энергии ε_k .

Распределение Больцмана. Вычислим средние значения $\bar{n}_k$ чисел заполнения. Рассмотрим сначала случай, когда все числа $\bar{n}_k \ll 1$. Физически этот случай соответствует достаточно разреженному газу, когда индивидуальных квантовых одночастичных состояний с уровнем энергии ε_k много, а газа, который бы занял эти состояния, мало, т. е. в каждом индивидуальном квантовом состоянии с энергией ε_k находится гораздо меньше одной частицы ($\bar{n}_k \ll 1$).

Доказано в [1], что распределение Больцмана имеет вид

$$\bar{n}_k = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}\right). \quad (4.1)$$

Если учесть, что для идеального газа химический потенциал равен [9]

$$\mu = kT \ln \frac{\rho}{(2\pi RT)^{3/2}},$$

то из (4.1) следует выражение для равновесного распределения через молекулярные скорости, называемое функцией Максвелла:

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (\mathbf{a} - \mathbf{v})^2 \right], \quad (4.2)$$

или в виде массовой функции распределения

$$\bar{f} = mf = \frac{\rho}{(2\pi RT)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{a} - \mathbf{v})^2}{2RT} \right], \quad (4.3)$$

где $\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \int \mathbf{a} f d\mathbf{a}$ – средняя массовая скорость газа, $R = k/m$ – газовая постоянная.

Квантовый идеальный газ называют вырожденным, если средние значения чисел заполнения $\bar{n}_k \simeq 1$, т. е. все квантовые состояния с одной и той же энергией ε_k заполнены.

Квантовые частицы помимо волновых свойств обладают собственным механическим моментом $m_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, где спин s – целое число, включая нуль, или полуцелое положительное число, зависящее от природы частиц. Таким образом, состояние квантовой частицы данного типа определяется волновой функцией $\psi(x, y, z)$ и спиновым числом m_s , характеризующим одно из возможных значений проекции спинового момента на фиксированную ось. Возможны $2s + 1$ состояний с заданной волновой функцией, отличающихся ориентацией спина.

Квантовые свойства системы, состоящей из N одинаковых частиц, существенно различаются в зависимости от того, является ли спин целым или полуцелым числом. Если спин s частицы – полуцелое число, то такие частицы называют ферми-частицами или фермионами.

Для системы N одинаковых частиц, описываемой антисимметричными волновыми функциями, справедлив принцип запрета Паули: в каждом индивидуальном квантовом состоянии с энергией ε_k может находиться не более одной частицы, т. е. $n_k = 0$ или $n_k = 1$. Большинство элементарных частиц (электронов, протонов, нейтронов) имеют спин $s = 1/2$ и являются фермионами.

Если спин s частицы характеризуется целым числом, то такие частицы называют бозе-частицами или бозонами. На

системы бозе-частиц не распространяется принцип запрета Паули: на число частиц, находящихся в данном индивидуальном квантовом состоянии с энергией ε_k , не накладывается никаких ограничений. В каждом индивидуальном квантовом состоянии с энергией ε_k идеального бозе-газа может находиться любое число частиц, т. е.

$$n_k = 0, 1, 2, \dots, N,$$

где N – общее число частиц в системе. Бозонами являются фотон ($s = 1$), π - и k -мезоны ($s = 0$).

Еще раз отметим, что для фермионов и бозонов справедлив принцип тождественности частиц, т. е. по внутренней структуре они неразличимы. Напомним, что наличие спина s увеличивает число квантовых состояний с заданной энергией ε_k в $2s + 1$ раз.

Распределение Ферми–Дирака. Среднее число фермионов в каждом индивидуальном квантовом состоянии с энергией ε_k равно [1]

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} + 1}, \quad (4.4)$$

где $\theta = kT$. Это уравнение и есть функция распределения для квантового идеального газа ферми-частиц, когда они подчиняются принципу запрета Паули. Она получила название распределения Ферми–Дирака и нормирована условием

$$\sum_k \bar{n}_k = N = \sum_k \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}},$$

где N – полное число частиц в квантовом идеальном газе, μ – химический потенциал.

Распределение Бозе–Эйнштейна. Для бозе-частиц числа заполнения n_k ничем не ограничены и могут принимать все целые значения между нулем и полным числом частиц N в системе, т. е. $0 \leq n_k \leq N$. Тогда для среднего значения чисел заполнения имеем [1]

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} - 1}. \quad (4.5)$$

Для ферми- и бозе-газов можно записать одну общую формулу для среднего числа частиц, находящихся в каждом индивидуальном квантовом одночастичном состоянии с энергией ε_k :

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \pm 1}.$$

Знак «плюс» относится к распределению Ферми–Дирака (4.4), а знак «минус» – к распределению Бозе–Эйнштейна (4.5). Под индексом k , стоящим при $\bar{n}_k$, понимаются конкретные квантовые числа, характеризующие энергетический уровень ε_k .

В случае невырожденного идеального газа $\bar{n}_k \ll 1$, т. е.

$$\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \gg 1,$$

распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна переходят в распределение Больцмана (4.1):

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \pm 1} \simeq \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \ll 1.$$

Классический предел квантовой статистики. Как известно из квантовой механики, квантовая система характеризуется безразмерным параметром, равным отношению длины волны де Бройля $\lambda = h/p$, где p – импульс, к характерным размерам системы L . Чем больше λ по сравнению с L , тем сильнее проявляются квантовые свойства системы.

Для газа, находящегося при комнатных и более высоких температурах, движение центров масс атомов можно описать на основе классических уравнений, а внутреннее движение атомов – на основе квантовых уравнений.

Из молекулярной физики известно, что средний импульс частиц идеального газа равен

$$\bar{p} = (2\pi m\theta)^{1/2}.$$

Тогда среднее значение длины волны де Бройля для частиц системы (тепловая длина волны) определяется выражением

$$\bar{\lambda} = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{(2\pi m\theta)^{1/2}}.$$

В результате условие классичности системы $\bar{\lambda} \ll L$ имеет вид

$$\frac{h}{(2\pi m\theta)^{1/2}} \ll n^{-1/3} \quad \text{или} \quad T \gg \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}.$$

Условие отступления от классичности, т. е. условие вырождения системы, будет следующим:

$$T \leq \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}.$$

Температура вырождения по определению равна

$$T_{\text{в}} = \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}. \quad (4.6)$$

Видно, что вырождение может быть обусловлено следующими причинами: малой массой частиц m , большой плотностью газа N/V и низкой температурой T . Если $T \gg T_{\text{в}}$, то газ будет невырожденным, при $T \ll T_{\text{в}}$ наступает его вырождение.

Чтобы получить представление о порядке величин, рассмотрим численные примеры. Пусть имеется газ электронов в металлах. Масса электрона $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг, а плотность электронного газа в металлах $N/V \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Тогда условие вырождения выполняется вплоть до температур 2000–3000 К, т. е. практически для всех температур, при которых существуют металлы. В полупроводниках плотность электронов $N/V \approx 10^{23} \text{ м}^{-3}$, температура вырождения $T_{\text{в}} \approx 10$ К. Поэтому электронный газ в полупроводниках при температурах порядка комнатных практически не вырожден и при определении его свойств можно пользоваться распределением Больцмана.

Масса частиц обычных газов $m \sim 10^{-27}$ кг намного больше массы электрона. Так, например, масса атомного водорода Н, легчайшего из газов, в 3700 раз больше массы электрона, поэтому даже при плотностях порядка плотности электронного газа в металлах вырождение может наступить только при очень низких температурах, при которых уже происходит конденсация газа. Следовательно, обычные газы практически всегда не вырождены.

Таким образом, только в случае электронного газа большой плотности вырождение имеет место при сравнительно высоких температурах. У электронов спин $s = 1/2$, и они подчиняются распределению Ферми–Дирака.

Другим примером квантового (вырожденного) идеального газа является фотонный газ. У фотонов спин $s = 1$, и они подчиняются распределению Бозе–Эйнштейна.

Заметим, что энергетическое состояние молекул характеризуется наличием электронных, колебательных и вращательных уровней.

Электронный газ при низких температурах. На каждом уровне энергии, согласно принципу запрета Паули, может одновременно находиться не более двух электронов с противоположными ориентациями спина ($s = 1/2$, $2s + 1 = 2$). Рассмотрим свойства электронного газа при температурах, отличных от нуля, но являющихся еще достаточно низкими. Предположим, что температура такова, что $\theta \ll \varepsilon_{\max} = \mu_0$. Величину $\varepsilon_{\max}$ принято называть максимальной энергией при абсолютном нуле ($\varepsilon_{\max} \equiv \mu_0$) или энергией Ферми. В этом случае (рис. 6) тепловое возбуждение может переводить электроны из энергетических состояний, заполненных при $T = 0$ К, только в близлежащие более высокие энергетические состояния. Ясно, что теплового возбуждения θ хватит лишь на возбуждение электронов, находящихся на энергетических уровнях, лежащих в интервале $\varepsilon_{\max} - \theta$. Часть электронов с этих уровней оказывается переброшенной на уровни, лежащие выше уровня $\varepsilon_{\max}$, но в интервале $\varepsilon_{\max} + \theta$.

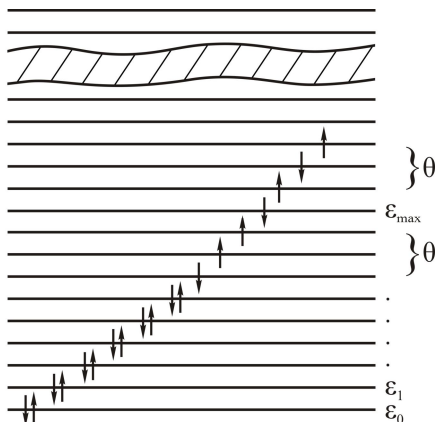


Рис. 6. Энергетические уровни электронов при низких температурах

Функция распределения электронов по квантовым состояниям при низкой (отличной от нуля) температуре представлена на рис. 7. Область энергий $\varepsilon_{\max} - \theta < \varepsilon < \varepsilon_{\max} + \theta$, в которой среднее число электронов на каждом уровне энергии оказывается меньше единицы, но больше нуля, называется зоной размытости функции распределения.

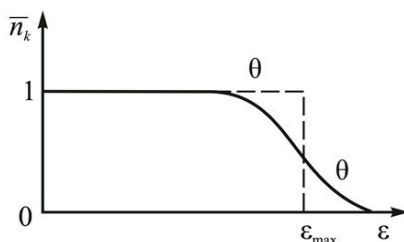


Рис. 7. Функция распределения электронов при низких температурах

Термодинамические свойства электронного газа в случае низких температур (химический потенциал, теплоемкость) определены в [1]. Показано, что теплоемкость электронного газа и при комнатной температуре составляет неизмеримо малую долю теплоемкости кристаллической решетки.

Глава 5

УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА. *H*-ТЕОРЕМА И ЭНТРОПИЯ. ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА

Как известно, равновесное состояние идеального разреженного газа описывается максвелловской функцией распределения (см. (4.2)). При исследовании неравновесного состояния газа необходимо, строго говоря, использовать кинетическое уравнение для функции распределения.

Основным уравнением в кинетической теории газов является интегро-дифференциальное уравнение Больцмана.

Рассмотрим газ, состоящий из N одноатомных молекул. Информация, полученная из описания такой системы на основе уравнений Ньютона (если бы это удалось сделать), была бы бесполезной и излишне подробной. Поэтому приходится прибегать к менее полному статистическому описанию поведения системы. При выводе кинетического уравнения и описании методов его решения будем следовать в основном работе [10].

Если все молекулы тождественны, то при замене одних частиц другими облако точек γ -пространства будет представлять одно и то же состояние системы, в то время как каждой такой перестановке в Γ -пространстве соответствует новая точка, т. е.

$$f_N d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{a}_1 \dots d\mathbf{a}_N = N! F_N d\mathbf{r}_N d\mathbf{a}_N.$$

При этом $N!$ точек распределены так, что F_N симметрична относительно своих переменных.

Для менее детального описания системы вводятся функции [10, 11]

$$F_S(t, z_1, \dots, z_S) = \int F_N(t, z_1, \dots, z_N) dz_{S+1} \dots dz_N, \quad dz = d\mathbf{x}d\mathbf{a},$$

которые определяют вероятность одновременного обнаружения S молекул в состоянии $(z_1, \dots, z_S)$ независимо от состояния остальных $N - S$ молекул. Тогда

$$f_S = \frac{N!}{(N-S)!} F_S.$$

В кинетической теории газов основной является одночастичная функция

$$f(t, \mathbf{x}, \xi) d\mathbf{x}d\mathbf{a} = NF_1(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{a}_1) d\mathbf{x}d\mathbf{a},$$

при этом число частиц в единице объема газа равно

$$\int f(t, \mathbf{x}, \mathbf{a}) d\mathbf{a} = n(t, \mathbf{x}).$$

Средняя скорость молекул, тензор вязких напряжений и плотность потока энергии определяются следующим образом:

$$\mathbf{v}(x, t) = \frac{1}{n} \int \mathbf{a} d\mathbf{a}, \quad p_{ij} = m \int c_i c_j f d\mathbf{a} - p \delta_{ij}, \quad q_i = \frac{m}{2} \int c^2 c_i f d\mathbf{a},$$

где $\mathbf{c} = \mathbf{a} - \mathbf{v}$ – относительная скорость молекул.

Следуя теории Гиббса, рассмотрим не одну систему в различные моменты времени, а целый ансамбль тождественных систем, распределенных в Γ -пространстве в некоторый момент времени, согласно той же функции распределения F_N .

Так как фазовые траектории различных систем этого ансамбля не пересекаются (иначе одна и та же механическая система могла бы двигаться различным образом при одних и тех же начальных условиях, что невозможно), то формально можно записать уравнение для газа с плотностью F_N в Γ -пространстве в виде уравнения неразрывности:

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}_i} (\dot{\mathbf{z}}_i F_N) = 0,$$

где

$$\frac{\partial (\dot{\mathbf{z}}_i F_N)}{\partial \mathbf{z}_i} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \left(\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} F_N \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}_i} \left(\frac{d\mathbf{a}_i}{dt} F_N \right).$$

Используя уравнения Ньютона ($m\mathbf{a}_i = \mathbf{X}_i$), получаем *уравнение Лиувилля*

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{x}_i} + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}_i} (\mathbf{X}_i F_N) = 0, \quad (5.1)$$

причем для упрощения полагаем, что внешние силы отсутствуют и $\mathbf{X}_i = \sum_{j=1}^N \mathbf{X}_{ij}$, где $\mathbf{X}_{ij}$ – сила, действующая на i -ю молекулу со стороны j -й молекулы ($\mathbf{X}_{ii} = 0$).

Путем интегрирования уравнения Лиувилля (5.1) по части переменных можно получить уравнения для функций распределения более низкого порядка F_s . Полагая последовательно $s = 1, 2, \dots$, получаем цепочку уравнений Боголюбова [11]. При этом данная система уравнений является зацепляющейся, т. е. в уравнение для F_1 входит функция F_2 и т. д. Поэтому при выводе из (5.1) кинетического уравнения Больцмана для одночастичной функции распределения с помощью разложения в ряд по некоторому малому параметру

($Nd^3/V = nd^3 \ll 1$, где d – диаметр взаимодействия) и применения метода многих масштабов необходимо сделать два существенных предположения:

а) выполняется условие молекулярного хаоса

$$F_2(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{a}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{a}_2) = F_1(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{a}_1)F_1(t, \mathbf{x}_2, \mathbf{a}_2).$$

б) имеет место условие равной вероятности столкновений с любыми прицельными расстояниями, т. е. функция распределения не меняется на расстояниях порядка диаметра взаимодействия или при смещении за время порядка времени столкновения τ_c (условие однородности).

Эти статистические допущения вносят в уравнения механики необратимость по времени;

Подчеркнем, что согласно теории Боголюбова (Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.–Л., 1946) одной из характерных особенностей является использование шкал времени возрастающей грубости [11]. Предположение об однородности в d -масштабе необходимо, чтобы положить $dF_1/dt_0 = 0$ при получении больцмановского столкновительного члена. В этом масштабе за время τ_c влияние межмолекулярных сил на F_1 сглаживается ($dF_1/dt_0 = 0$), но другие функции F_s ($s \geq 2$) все еще подвержены непосредственному влиянию со стороны межмолекулярных сил и быстро изменяются. Поэтому данное предположение – усреднение функций F_s ($s \geq 2$) по временам порядка τ_c , а оставшаяся временная зависимость обусловлена изменением одночастичной функции распределения F_1 . Таким образом, согласно этой первой «огрубленной» шкале времени, F_s будут зависеть от t только функционально через зависимость от F_1 (*кинетический этап*), а временная эволюция состояния газа полностью определяется зависимостью функции $F_1(x, t)$ от t :

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = A(\mathbf{x}, \mathbf{a}|F_1), \quad F_s = F_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{x}_s, \mathbf{a}_s|F_1), \quad s \geq 2.$$

т. е. величина A не зависит явно от времени.

В результате уравнение Больцмана для одночастичной функции f в γ -пространстве примет вид [10]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{a} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = J(f) \equiv \int (ff'_1 - ff_1) g b db d\psi d\mathbf{a}_1, \quad (5.2)$$

где $f' = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{a}')$, $f_1 = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{a}_1)$, $f'_1 = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{a}'_1)$; $\mathbf{a}$ и $\mathbf{a}'$ – векторы скорости молекулы в неподвижной системе координат до столкновения и после него; g – относительная скорость сталкивающихся молекул; b – прицельное расстояние; ψ – угол, определяющий положение плоскости удара в пространстве.

Кинетическое уравнение Больцмана может быть получено так же, как и уравнение баланса числа молекул в элементарном объеме при их столкновениях (см. рис. 2).

С использованием дифференциальных сечений рассеяния (2.1) уравнение (5.2) преобразуется в уравнение

$$\frac{df}{dt} = \int (ff'_1 - ff_1) g \sigma(\chi, g) \sin \chi d\chi d\psi d\mathbf{a}_1,$$

где $\sigma(\chi, g)$ – дифференциальное сечение, определяемое как площадь кольца между кругами b и $b + db$, приходящаяся на единицу телесного угла ($d\Omega = 2\pi \sin \chi d\chi$).

Интеграл столкновений $J(f)$ принимает различный вид в зависимости от характера силового взаимодействия молекул при столкновениях, т. е. от $db/d\chi$.

Модельные уравнения. Уравнение (5.2) является нелинейным интегро-дифференциальным уравнением, решить которое трудно из-за сложной структуры интеграла столкновений. Поэтому обычно применяют приближенные методы его решения (метод малого параметра, метод моментов, а также численные методы) или заменяют более простым уравнением (линеаризованным и модельным).

Широкое применение получило модельное уравнение Бхатнагара, Гросса, Крука (БГК), которое записывается в виде релаксационного уравнения

$$\frac{df}{dt} = \frac{f_0 - f}{\tau}, \quad (5.3)$$

где f_0 – локально-максвелловская функция, в которую входят локальные значения плотности, средней скорости и температуры газа:

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (\mathbf{a} - \mathbf{v})^2 \right], \quad (5.4)$$

$\tau = 1/(ng\sigma)$ – среднее время между столкновениями молекул, которое может быть определено также как отношение средней длины свободного пробега l к *средней тепловой скорости молекул* v_t :

$$\tau = \frac{l}{v_t} = \frac{l}{\int_0^\infty f_0 a \cdot 4\pi a^2 da} = \frac{l}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}. \quad (5.5)$$

Модельное уравнение БГК (5.3) сохраняет основные качественные черты уравнения Больцмана, в частности, удовлетворяет законам сохранения. В то же время это уравнение, содержащее одно время релаксации τ , правильно описывает процессы, связанные с переносом только одного молярного признака – импульса или энергии (число Прандтля $Pr = 1$ вместо $2/3$ для одноатомного газа).

Метод Чепмена–Энскога и уравнения газодинамики. Микроскопическое описание с помощью функции распределения для многих задач газовой динамики и тепло- и массо-переноса является излишне детальным. Из уравнения Больц-

мана можно получить макроскопические уравнения переноса, соответствующие менее детальному описанию газа как сплошной среды.

Умножим левую и правую части уравнения Больцмана (5.2) (с учетом члена, содержащего внешнюю силу $\mathbf{X}$, действующую на молекулу) на некоторую функцию $\varphi(\mathbf{a})$ и проинтегрируем:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mathbf{a}) \left(\frac{\partial f}{\partial t} + a_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \frac{X_i}{m} \frac{\partial f}{\partial a_i} \right) d\mathbf{a} = J_{\varphi}, \quad (5.6)$$

где $J_{\varphi} = \int \varphi(\mathbf{a}) J(f) d\mathbf{a}$.

Теперь возьмем в качестве функций φ сумматорные инварианты m , ma_i , $(1/2)ma^2$, для которых $J_{\varphi} \equiv 0$ (это отражает очевидные свойства – суммарные масса, импульс и энергия сталкивающихся молекул не изменяются при столкновениях).

По определению

$$m \int a_i a_j f d\mathbf{a} = \int (c_i + v_i)(c_j + v_j) f d\mathbf{a} = P_{ij} + \rho v_i v_j,$$

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} \int a_i a^2 f d\mathbf{a} &= \frac{m}{2} \int (c_i + v_i)(c^2 + 2c_k v_k + v^2) f d\mathbf{a} = \\ &= q_i + v_i P_{ij} + \rho v_i \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \frac{1}{2} v^2 \right). \end{aligned}$$

Тогда при $\varphi = m$ из (5.6) получаем уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (5.7)$$

при $\varphi = ma_i$ – уравнение сохранения импульса (с учетом уравнения (5.7))

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) v_i = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} + \frac{X_i}{m}, \quad (5.8)$$

при $\Phi = (1/2)ma^2$ – уравнение сохранения энергии (с учетом (5.7) и (5.8))

$$\frac{3}{2} \frac{k}{m} \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) T = -\frac{\partial q_j}{\partial x_j} - P_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}. \quad (5.9)$$

В результате для определения 13 гидродинамических параметров – v_i , P_{ij} , q_i , ρ (T выражается через P_{ij}) – имеем пять уравнений (5.7)–(5.9). Для замыкания этой системы необходимо тензор напряжений P_{ij} и плотность потока тепла q_i выразить через среднюю скорость, плотность и температуру, т. е. необходимо вывести феноменологические законы внутреннего трения и теплопроводности. Установление указанной связи и получение замкнутой системы гидродинамических уравнений является целью метода Чепмена–Энскога.

Для осуществления упомянутой процедуры в *методе Чепмена–Энскога* используется, как и в методе Гильберта, разложение $f(t, \mathbf{x}, \mathbf{a})$ в ряд, в котором локальное распределение Максвелла является нулевым приближением:

$$f = f_0 + \varepsilon_0 f^{(1)} + \dots = f^{(0)} (1 + \varepsilon_0 \Phi^{(1)} + \dots), \quad (5.10)$$

где $\varepsilon_0 = \text{Kn} = l/L$ – число Кнудсена.

Подставим соотношение (5.10) в уравнение Больцмана и положим $df^{(k)}/dt = 0$ (фактически в l -масштабе). Тогда уже в L -масштабе (вне кнудсеновских слоев) получаем систему интегральных уравнений, а их решение [1] позволяет вычислить тензор напряжений P_{ij} и поток тепла q_i , для которых законы Ньютона и Фурье имеют вид

$$P_{ij} = p\delta_{ij} - \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right), \quad (5.11)$$

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (5.12)$$

но с уже полученными выражениями для коэффициентов вязкости μ и теплопроводности λ . Подстановка (5.11) и (5.12) в уравнения сохранения (5.7)–(5.9) приводит к *уравнениям Навье–Стокса*.

Таким образом, полученное с помощью метода Чепмена–Энскога решение уравнения Больцмана можно представить в виде

$$f = f^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{a} | n, \mathbf{v}, T) + f^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{a} | n, \mathbf{v}, T) + \dots,$$

где функции $f^{(k)}$ не зависят от времени явно, так как в каждом приближении исключались производные по времени от макроскопических переменных с помощью гидродинамических уравнений более низкого порядка. Вся зависимость $f^{(k)}$ от времени заключена в зависимости макроскопических переменных от времени, которая определяется гидродинамическими уравнениями соответствующего порядка. Этот второй этап огрубления шкалы времени называют *гидродинамическим этапом* сокращения способа описания. Напомним, что на кинетическом этапе сокращения способа описания функции распределения высшего порядка зависят от времени только через одночастичную функцию.

Граничные условия скачков гидродинамических величин на поверхности. Функция распределения, представленная в виде ряда (5.10), при $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ асимптотически стремится к решению уравнения Больцмана во внутренних точках течения. Однако в пристеночном слое толщиной порядка l (слой

Кнудсена) данное разложение несправедливо. Молекулы газа проходят этот слой в среднем без соударений, и вблизи стенки газ состоит из молекул, отошедших от нее, и из молекул, пришедших из слоя на расстоянии l . В результате для слабо-разреженного газа (при малых числах Кнудсена) имеют место, в частности, явления скольжения и температурного скачка, т. е. скорость газа у стенки не равна нулю, а температура отличается от температуры стенки (рис. 8).

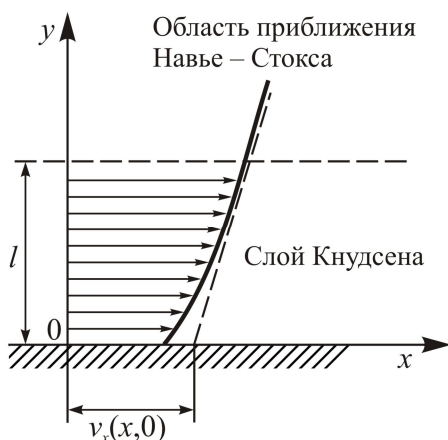


Рис. 8. Скорость скольжения $v_x(x, 0)$ на обтекаемой поверхности

Для уравнений Навье–Стокса, справедливых вне слоя Кнудсена, необходимо определить фиктивные макроскопические граничные условия на обтекаемой поверхности, которые позволили бы получить решения этих уравнений, совпадающие вне слоя Кнудсена с решением уравнения Больцмана с истинными кинетическими условиями на поверхности тела. Строго говоря, вывод таких граничных условий должен основываться на исследовании слоя Кнудсена. Однако часто используются некоторые упрощающие предположения, позволяющие получить приближенные фиктивные граничные условия.

В качестве примера приведем некоторые простейшие условия подобного рода на проницаемой поверхности (например, при наличии на ней фазовых превращений). В частности, для однокомпонентного газа в предположении, что поток молекул, вылетающих с поверхности, состоит из части испарившихся молекул α и части диффузно отраженных с температурой стенки $1 - \alpha$ (зеркально отраженные молекулы отсутствуют), имеем на границе газ–поверхность

$$v_x = l \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{3}{4} l \left(\frac{2k}{\pi T m} \right)^{1/2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (5.13)$$

$$T - T_w = \frac{15}{8} l \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{v_y}{8} \left(\frac{2\pi T m}{k} \right)^{1/2}, \quad (5.14)$$

$$\rho v_y = \frac{2\alpha}{2 - \alpha} \left(\frac{p_w}{\sqrt{2\pi \frac{k}{m} T_w}} - \frac{p}{\sqrt{2\pi \frac{k}{m} T}} \right), \quad (5.15)$$

где T – температура вне кнудсеновского слоя, причем $(T - T_w)/T_w \ll 1$, v_x , v_y – горизонтальная и вертикальная составляющие скорости, p_w – давление насыщения, соответствующее температуре T_w . В выражении (5.13) первое (справа) слагаемое описывает вязкое скольжение, второе – тепловое. В выражении для температурного скачка (5.14) имеется дополнительный (по сравнению со случаем непроницаемой поверхности) член, пропорциональный v_y . Выражение (5.15) является *условием неравновесного испарения типа Герца–Кнудсена*.

В качестве примера рассмотрим следующую задачу [12]. Два сосуда содержат газ при различных температурах, отличающихся на δT . Сосуды соединены длинной трубкой. В ре-

зультате теплового скольжения устанавливается определенная разность давлений δp (так называемый термомеханический эффект).

Оценим величину δp . При наличии градиента температуры dT/dx вдоль границы стенки скорость скольжения $v_x = \mu_t dT/dx$, где согласно теории размерности $\mu_t \sim l v_t / T$. Тогда $v_x \sim (l v_t / T) dT/dx$. С другой стороны, скорость газа в трубке по закону Пуазейля определяется как $v_x \sim (r^2 / 8\eta) \Delta p / L$. Поэтому

$$\frac{r^2}{8\eta} \frac{\delta p}{L} = \frac{l v_t}{T} \frac{\delta T}{L},$$

где $\eta \sim \rho l v_t$. Тогда

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{l v_t}{T} \frac{8\rho l v_t}{r^2} \sim \frac{l^2}{r^2} \frac{8v_t^2 \rho}{T} \sim \frac{l^2}{r^2} \frac{64RT\rho}{\pi T M} \sim 64 \frac{l^2}{r^2} \frac{p}{\pi T},$$

т. е.
$$\frac{\delta p}{p} \sim \frac{l^2}{r^2} \frac{\delta T}{T} \frac{64}{\pi}.$$

Таким образом, термомеханический эффект имеет второй порядок малости по параметру l/r (числу Кнудсена).

При формулировке кинетических уравнений в случае ионизованных газов возникают трудности при записи интеграла столкновений, поскольку молекулы взаимодействуют по закону Кулона, так что понятие парных столкновений теряет смысл (кулоновский потенциал медленно убывает с расстоянием). Поэтому для плазмы используются специальные кинетические уравнения, полученные Л. Д. Ландау и А. А. Власовым [13].

Н-теорема Больцмана и энтропия. Как известно, согласно первому закону термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta A,$$

где U – внутренняя энергия, Q – количество теплоты, A – работа, причем величины Q и A не являются функциями состояния системы. Однако было показано, что и для тепловых равновесных процессов существует величина $\delta Q/T$, которая является функцией состояния и называется энтропией. Тогда второй закон термодинамики для равновесных процессов записывается в виде

$$\frac{\delta Q}{T} = dS.$$

Согласно законам механики движения частиц обратимы во времени. Но кинетическое уравнение Больцмана, основанное на этих обратимых законах, описывает необратимые процессы. Это связано с тем, что при выводе уравнения Больцмана использовались предположения о молекулярном хаосе и неупорядоченности в прицельных расстояниях. H -теорема Больцмана утверждает определенность направления времени. Согласно этой теореме с увеличением времени энтропия растет при переходе из неравновесного состояния в равновесное.

Введем функцию

$$H(\mathbf{x}, t) = \int f \ln f d\mathbf{a},$$

которая является H -функцией Больцмана для единицы объема. Аналогично величину

$$H_{D'}(t) = \int_{D'} H d\mathbf{x} \quad (5.16)$$

называют H -функцией для области пространства D' , по которой ведется интегрирование в (5.16). Доказано, что в разреженных газах функционал $H_{D'}$ приводит в соответствие каждой функции распределения f число, равное логарифму вероятности реализации состояния f . Показано [1], что

$$\frac{dH_{D'}}{dt} \leq 0, \quad (5.17)$$

т. е. функция $H_{D'}$ для замкнутой системы убывает со временем и может быть постоянной только при максвелловской функции распределения, не зависящей от координат, когда газ находится в равновесии. Неравенство (5.17) выражает основное содержание H -теоремы Больцмана и выявляет фундаментальное свойство уравнения Больцмана – необратимость.

Вычисляя функцию $H_{D'}$ для максвелловской равновесной функции распределения (5.4) при постоянных T и n , получаем

$$H_{D'} = -\frac{3}{2} N_{D'} \ln \left(\frac{T}{\rho^{2/3}} \right) + \text{const}, \quad (5.18)$$

где $N_{D'}$ – число частиц в объеме D' .

Как известно [10], энтропия S идеального газа для всего объема D' рассчитывается по формуле

$$S = \frac{3}{2} k N_{D'} \ln \left(\frac{T}{\rho^{2/3}} \right) + \text{const}. \quad (5.19)$$

Таким образом, из (5.18) и (5.19) следует соотношение

$$H_{D'} = -\frac{S}{k}, \quad (5.20)$$

которое показывает, что для находящегося в локальном равновесии газа $H_{D'}$ -функция пропорциональна отрицательной энтропии. Однако для неравновесного газа в общем случае эта функция не пропорциональна энтропии. В то же время в навье-стоксовском приближении, т. е. для состояний, близких к равновесным, энтропия согласно (5.20) пропорциональна

H_D -функции и сохраняет смысл вероятности состояния. Поэтому в термодинамике неравновесных процессов используется предположение о том, что энтропия системы, в которой происходят такие процессы, является той же функцией состояния, что и для равновесной системы.

Таким образом, неравенство (5.17) и формула (5.20), связывающая H_D и энтропию S , позволяют утверждать, что в неравновесном состоянии энтропия газа со временем растет, а неравновесное состояние газа релаксирует, приближаясь к равновесному, соответствующему максвелловской функции распределения.

Л. Больцман установил фундаментальное соотношение между энтропией и вероятностью состояния W , которое называется формулой Больцмана:

$$S = k \ln W.$$

Эта формула утверждает, что всякий процесс протекает так, что система переходит в состояние с наибольшей вероятностью, т. е. в равновесное состояние. Энтропия определяет меру неупорядоченности системы.

Многие вопросы физической кинетики и статистической механики изложены в монографии К. Хира «Статистическая механика. Кинетическая теория и стохастические процессы».

Глава 6

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СИЛЬНО РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗАХ

Сильно разреженными называются газы, для которых число Кнудсена значительно больше единицы ($Kn \gg 1$). Разрежение газа, при котором средняя длина свободного пробега молекул становится значительно больше размеров содержащего газ сосуда, считается вакуумом. Заметим, что в пористых телах при размерах пор порядка 10^{-5} см атмосферное давление такое, что среду уже можно считать вакуумом, что обуславливает некоторые особенности процессов переноса в пористых средах. В главе 2 было показано, что коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности газов зависят от длины свободного пробега молекул, т. е. эти процессы переноса связаны со столкновениями между молекулами. Поэтому явления в вакууме, когда между молекулами нет столкновений, протекают иначе, чем при больших давлениях.

Молекулярная эффузия. Рассмотрим свободномолекулярное течение газа ($Kn \gg 1$) через малое отверстие в перегородке, разделяющей два объема газа с разными давлениями и температурами. Предполагается, что средняя длина свободного пробега молекул в каждом из объемов мала по сравнению с характерным размером сосуда, но велика по сравнению с размером отверстия, поэтому молекулы из каждого сосуда движутся через отверстие без столкновений.

Поток числа молекул из сосуда с параметрами газа n_1 , T_1 через отверстие площадью S может быть выражен как

$$N_1 = S \int_0^{\infty} a_x da_x \int_{-\infty}^{\infty} da_y \int_{-\infty}^{\infty} f_0 da_z = S n_1 \sqrt{\frac{kT_1}{2\pi m}} = S \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \frac{1}{\sqrt{2\pi mk}}.$$

Здесь ось x направлена перпендикулярно поверхности площадью S ; n_1 и T_1 – соответственно плотность числа частиц и температура газа; f_0 – максвелловская функция распределения молекул газа по скоростям.

Аналогичным образом определяется поток числа частиц N_2 из второго сосуда с параметрами газа n_2 , T_2 .

Тогда общий поток массы газа через отверстие равен

$$(N_1 - N_2)m = S \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2\pi k}} \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right).$$

При равновесии поток вещества через отверстие обращается в нуль:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (6.1)$$

Таким образом, условие равновесия (6.1) отличается от аналогичного условия в режиме сплошной среды, когда $p_1 = p_2$.

Свободномолекулярные течения в трубе. Рассмотрим важный для практики случай свободномолекулярного течения газа в цилиндрической трубе (капилляре) радиусом r_0 , когда длина свободного пробега молекул больше поперечных размеров трубы. В таких условиях можно пренебречь столкновениями молекул газа друг с другом, а эффектом, определяющим течение газа по трубе, является рассеяние молекул ее стенками. Вывод выражения для массового расхода газа через трубу в свободномолекулярном режиме дан в [13].

Считаем, что стенки трубы отражают попавшие на них молекулы диффузным образом, т. е. функция распределения отраженных молекул имеет максвелловское распределение:

$$f(\mathbf{a}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} a^2 \right), \quad (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}') > 0,$$

где $n(x)$ – плотность числа частиц (ось x направлена вдоль оси трубы), T – температура стенок, $\mathbf{n}'$ – нормаль к граничной поверхности трубы,

Определим число частиц, проходящих через площадку dS поперечного сечения трубы в единицу времени в направлении оси x :

$$\int dS \int_0^{2\pi} \rho d\phi = \int_0^{2\pi} d\phi \int \rho dS = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-r_0}^{r_0} dz \int_{-\sqrt{r_0^2 - z^2}}^{\sqrt{r_0^2 - z^2}} \left(\sqrt{r_0^2 - z^2} - y \right) dy = \frac{16\pi r_0^3}{3}.$$

На основании полученного выражения этот поток частиц можно записать в виде

$$J = \frac{8r_0^3}{3} \sqrt{\frac{m\pi}{2kT}} \frac{p_2 - p_1}{L},$$

где L – длина трубы.

Массовый поток газа через единицу поверхности поперечного сечения трубы равен

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{J}{\pi r_0^2} = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8m}{\pi kT}} \frac{p_2 - p_1}{L} = \\ &= \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{m}{kT} \frac{p_2 - p_1}{L} = \frac{2}{3} r_0 v_t \frac{m}{kT} \frac{p_2 - p_1}{L}, \end{aligned} \tag{6.2}$$

где v_t – средняя тепловая скорость молекул, определяемая формулой (5.5).

Иногда выражение (6.2) записывается в виде

$$J_0 = \frac{2}{3} r_0 v_t \frac{m}{kT} \frac{dp}{dx} = \frac{2}{3} r_0 v_t \frac{d\rho}{dx} = D_{\text{кн}} \frac{d\rho}{dz},$$

где ρ – плотность газа, а величина

$$D_{\text{кн}} = \frac{2}{3} r_0 v_t = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (6.3)$$

называется *кнудсеновским коэффициентом диффузии*, он, в отличие от коэффициента диффузии, определяемого формулой (2.9), пропорционален не средней длине свободного пробега молекул l , а радиусу трубы r_0 .

Заметим также, что массовый расход газа в свободномолекулярном режиме пропорционален кубу радиуса трубы, в то время как в течении Пуазейля (в режиме сплошной среды) аналогичная величина пропорциональна r_0^4 .

Следует отметить, что особенности свободномолекулярного течения газов через отверстия и капилляры используются для разделения газовых смесей, так как поток молекул в единицу времени в этих течениях обратно пропорционален квадратному корню из молекулярного веса M (см. выражение (6.3), где $k/m = \bar{R}/M$, $\bar{R}$ – универсальная газовая постоянная). Это означает, что на выходе из отверстий или капилляров состав смеси изменяется: концентрация легкого компонента становится больше, чем у входа, т. е. смесь обогащается легким компонентом. Данный эффузионный способ применяется (множественно) при разделении изотопов, для которых различие молекулярных весов весьма незначительно и разделение невозможно обычными химическими методами.

Теплопередача в газах при свободномолекулярном режиме. Как уже отмечалось выше, коэффициент теплопроводности λ при обычных давлениях (см. формулу (2.12)) не зависит от давления. Если же давление газа таково, что средняя длина свободного пробега молекул становится больше размеров сосуда, то понятие теплопроводности в газе теряет смысл, поскольку в этом случае отсутствуют столкновения молекул газа между собой, обуславливающие этот процесс. Аналогично при рассмотренном выше свободномолекулярном течении газа в канале обычное понятие вязкости также теряет свой прежний смысл.

Однако перенос тепла (теплопередача) происходит и в свободномолекулярном режиме. Процесс теплопередачи от более нагретой поверхности к менее нагретой в этом случае осуществляется следующим образом. Молекулы газа при столкновении с более нагретой поверхностью приобретают энергию, соответствующую температуре этой поверхности. После отражения от нее молекулы достигают, не сталкиваясь между собой, более холодной поверхности и передают ей избыток энергии. Количество тепла, переносимого газом, пропорционально числу ударов молекул о стенки, т. е. давлению газа. Например, при передаче тепла в свободномолекулярном режиме между двумя параллельными пластинами с температурами T_1 и T_2 тепловой поток равен

$$q = \alpha_w p \sqrt{\frac{2k}{mT}} (T_1 - T_2),$$

где p и T – давление и температура газа, α_w – коэффициент аккомодации.

Глава 7

ТЕРМОФОРЕЗ

Явление термофореза заключается в следующем [14]. Если в газ, где имеет место малый градиент температуры, поместить постороннее тело, то оно придет в движение со скоростью, пропорциональной градиенту температуры и направленной в ту же сторону, что и поток тепла в газе.

Для определения скорости термофореза необходимо считать результирующий импульс за счет молекул, падающих со стороны более нагретого газа и отраженных от поверхности тела, а также суммарный импульс «холодных» молекул. Процедура расчета заключается в определении термофоретической силы путем вычисления полного импульса, переданного всей частице молекулами газа, и приравнянии к нулю этой силы (механическое равновесие).

Скорость термофореза в сильно разреженных газах, когда радиус частицы r значительно меньше длины свободного пробега молекул l ($r \ll l$, $\text{Kn} \gg 1$), при чисто диффузном отражении (см. главу 5) и полной аккомодации [14] равна

$$v_T = -\frac{3}{4\left(1 + \frac{\pi}{8}\right)} \frac{\mu}{\rho} \frac{\nabla T}{T},$$

где μ – динамическая вязкость, ρ – плотность газа.

Роль термофореза при осаждении наночастиц в газовом потоке рассмотрена в [4].

Расчет скорости термофореза крупных аэрозольных частиц ($r \gg l$, $\text{Kn} \ll 1$) проведен в [15]. Показано, что с учетом коэффициента теплового скольжения (см. (5.18)) и при коэффициенте аккомодации, равном единице, скорость термофореза равна

$$v_T = -2.34 \frac{\lambda_g / \lambda_s}{1 + 2 \lambda_g / \lambda_s} \frac{\mu}{\rho} \frac{\nabla T}{T},$$

где λ_g и λ_s – коэффициенты теплопроводности газа и частицы соответственно.

В [16] рассмотрено движение мелкой частицы (свободно-молекулярный режим) в бинарной смеси газов при наличии в ней градиентов температуры и концентрации. Получены выражения как для скорости термофореза, так и для скорости диффузиофореза. Показано, что наличие фазовых превращений на поверхности частицы существенно влияет на скорость диффузиофореза.

Глава 8

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ В ГАЗАХ С ВНУТРЕННИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

Рассмотрение газа с квантованными внутренними степенями свободы можно свести к рассмотрению реагирующей смеси газов, каждый из которых состоит из молекул, находящихся в данном квантовом состоянии v [10].

Пусть $f_v(t, \mathbf{x}, \mathbf{a}^v)$ – функции распределения молекул, находящихся в v -м квантовом состоянии с внутренней энергией E^v , которые удовлетворяют соответствующим уравнениям Больцмана:

$$\begin{aligned} \frac{df_v}{dt} &= \frac{\partial f_v}{\partial t} + a_r^v \frac{\partial f_v}{\partial x_r} = \\ &= \sum_{\mu, k, l} \int (f_k f_l - f_\mu f_v) g_{\mu\nu} \sigma_{\mu\nu}^{kl} (\mathbf{a}^v, \mathbf{a}^\mu, \mathbf{a}^k, \mathbf{a}^l) d\mathbf{a}^k d\mathbf{a}^l d\mathbf{a}^\mu, \end{aligned}$$

где $\sigma_{\mu\nu}^{kl}$ – вероятность (эффективное сечение) того, что молекула в состоянии μ и со скоростью $\mathbf{a}^\mu$ в результате столкновения с молекулой в состоянии ν и со скоростью $\mathbf{a}^\nu$ перейдет в состояние k и приобретет скорость $\mathbf{a}^k$, а вторая молекула – соответственно в состояние l со скоростью $\mathbf{a}^l$.

Макроскопические параметры такой смеси определяются следующим образом (массы всех молекул смеси одинаковы):

$n^v = \int f_v d\mathbf{a}^v$ – число частиц в единице объема в v -м состоянии;
 $\rho = m \sum_v n^v = mn$ – плотность газа; $\mathbf{u}^v = \frac{1}{n^v} \int \mathbf{a}^v f_v d\mathbf{a}^v$ – скорость
 v -го компонента газа; $\mathbf{u} = \frac{1}{n} \sum_v n^v \mathbf{u}^v$ – средняя скорость газа;
 $\mathbf{v}^v = \mathbf{u}^v - \mathbf{u} = \frac{1}{n^v} \int f_v (\mathbf{a}^v - \mathbf{u}) d\mathbf{a}^v = \frac{1}{n^v} \int \mathbf{c}^v f_v d\mathbf{a}^v$ – диффузионная ско-
 рость компонента в v -м состоянии; $\frac{3}{2} kT = \frac{m}{2n} \sum_v \int c^{v2} f_v d\mathbf{a}^v$ –
 поступательная температура газа, являющаяся мерой энергии
 поступательных степеней свободы; $P_{ij} = m \sum_v c_i^v c_j^v f_v d\mathbf{a}^v$ – тен-
 зор напряжений; $\mathbf{q}_i = \sum_v \int c_i^v \left(\frac{mc_i^{v2}}{2} + E^v \right) f_v d\mathbf{a}^v$ – вектор потока
 тепла.

Необходимо ввести также среднюю внутреннюю энергию молекул

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_v n^v E^v. \quad (8.1)$$

Каждое квантовое состояние молекулы может быть оха-
 рактеризовано числами v_1, v_2, v_3 и т. д., определяющими со-
 стояния вращательных, колебательных и других уровней
 энергии. Макроскопические уравнения сохранения имеют вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_r}{\partial x_r} = 0, \quad (8.2)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) u_i = - \frac{1}{nm} \frac{\partial P_{ir}}{\partial x_r}, \quad (8.3)$$

$$n \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon \right) = - \frac{\partial q_r}{\partial x_r} - P_{ir} \frac{\partial u_i}{\partial x_r}. \quad (8.4)$$

Для замыкания системы уравнений (8.2)–(8.4) необходимо выразить P_{ij} , q_i , ε через гидродинамические величины n , u_i , T . Однако внутренняя энергия ε зависит не только от температуры T , но и от распределения частиц по состояниям, т. е. от n^v . В связи с этим следует рассмотреть и уравнения для n^v .

При столкновениях молекул разных уровней энергий вероятности переходов могут иметь различный порядок. Пусть $\beta_i = \theta_i/\theta$ – величины, характеризующие порядок вероятности перехода, пропорциональные отношению времени релаксации данного вида переходов θ_i к характерному времени течения θ . Обычно наибольшей вероятностью обладают переходы поступательной энергии от частицы к частице без изменения внутренней энергии. Полагаем, что величина $\beta_1 = \theta_1/\theta$ является наименьшей.

Получим теперь систему уравнений Эйлера для газа с внутренними степенями свободы. Пусть $\beta_1 \ll \beta_2 \sim 1 \ll \beta_3$, т. е. переходы третьего типа заморожены и ими можно пренебречь.

Из кинетических уравнений в первом приближении, пренебрегая величинами порядка β_1 , получаем максвелловские функции распределения:

$$f_v^{(0)} = n^v \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m}{2kT} c^v{}^2 \right),$$

т. е. по поступательным степеням свободы каждые из v -молекул находятся в равновесии при одной и той же температуре T . Тогда $P_{ij} = \delta_{ij}p$, $q_i = 0$.

В результате система уравнений (8.2)–(8.4) принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_r}{\partial x_r} = 0, \quad (8.5)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) u_i = - \frac{1}{nm} \frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (8.6)$$

$$p = nkT, \quad (8.7)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon \right) = -kT \frac{\partial u_r}{\partial x_r}. \quad (8.8)$$

Однако данная система уравнений Эйлера не является замкнутой, так как содержит, кроме n , u_i , T , внутреннюю энергию ε . Для определения последней, согласно (8.1), необходимо в общем случае сформулировать уравнения для распределений частиц по уровням энергий n^v . Но чтобы иметь только одно дополнительное уравнение для внутренней энергии ε вместо системы уравнений для n^v , необходимо сделать некоторые предположения о вероятностях перехода. В частности, будем считать, что наибольшей вероятностью обладают переходы с изменением квантового числа на единицу и уровни энергии такие же, как у гармонического осциллятора, т. е. $E^v = v\hbar\omega$, где ω – частота.

В результате получается *релаксационное уравнение* (аналогичное уравнению (5.3)) вида

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \varepsilon = \frac{\varepsilon^{(0)}(T) - \varepsilon}{\tau(n, T)}, \quad (8.9)$$

где

$$\varepsilon^{(0)}(T) = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

– равновесная энергия системы осцилляторов при температуре T , $\tau(n, T)$ – время релаксации.

Таким образом, система уравнений Эйлера (8.5)–(8.8) замыкается релаксационным уравнением вида (8.9) лишь при специальных предположениях о вероятностях перехода. На практике при приближенных расчетах обычно пользуются подобными релаксационными уравнениями типа (8.9) с эмпирическими или полуэмпирическими зависимостями для $\tau(n, t)$ [17].

Кинетическая теория релаксационных процессов в газах рассмотрена в монографии [17], а применительно к газодинамическим лазерам – в монографии [18], где кинетика релаксационных процессов описывается системой уравнений баланса числа молекул (заселенности) на том или ином энергетическом уровне. Эти уравнения иногда называют *уравнениями уровня кинетики* [18]. Они имеют несколько иной вид, чем уравнения для распределения числа частиц n^v по уровням энергии, полученные из кинетических уравнений Больцмана для газов с внутренними степенями свободы.

Глава 9

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. ЗАКОНЫ СТЕФАНА–БОЛЬЦМАНА И КИРХГОФА

Формула Планка для равновесного излучения. Наряду с волновыми свойствами излучение обладает и корпускулярными свойствами. Например, в явлениях интерференции или дифракции проявляется волновая природа излучения, а при фотоэффекте или рассеянии жестких рентгеновских лучей – его корпускулярная природа. С корпускулярной точки зрения излучение можно рассматривать как поток световых квазичастиц, или фотонов, двигающихся в пространстве со скоростью света c . Фотоны возникают при излучении и исчезают при поглощении света атомами, причем их энергия равна $\varepsilon = \Delta E$, где ΔE – разность энергетических уровней излучающей системы.

Все фотоны движутся в вакууме с одинаковой скоростью, но могут иметь разные энергию и импульс, которые связаны между собой соотношением $\varepsilon = pc$, справедливым для любого объекта, движущегося со скоростью света. Энергия и импульс фотона зависят от частоты следующим образом:

$$\varepsilon = h\nu, \quad p = \frac{h\nu}{c},$$

где h – постоянная Планка.

Подобно другим материальным частицам фотоны обладают моментом импульса. Оказывается, что при излучении момент импульса системы (атома или молекулы) должен обязательно уменьшаться на величину, кратную $\hbar$. Таким образом, момент импульса – спин фотона – является целочисленным и, значит, фотоны подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна.

С корпускулярной точки зрения равновесное излучение, заполняющее замкнутую полость, можно рассматривать как некоторый фотонный газ, занимающий объем сосуда V . Частицы фотонного газа беспорядочно движутся в сосуде по всем направлениям, и направление их полета изменяется только при столкновении со стенками сосуда. Взаимодействие между фотонами отсутствует, поэтому фотонный газ по своим свойствам должен быть сходен с обычным молекулярным идеальным газом, занимающим замкнутый сосуд.

В то же время имеются существенные различия:

1. В случае фотонного газа нельзя говорить о фиксированном числе частиц. В отличие от электронов, протонов или атомов фотоны могут создаваться или исчезать в момент испускания или поглощения света атомами, поэтому число фотонов, находящихся в сосуде, нельзя считать постоянным.

2. Фотоны, в отличие от газовых частиц, движутся с одинаковыми скоростями, однако, как и молекулярный газ, имеют распределение по импульсам и энергиям.

3. Фотоны не сталкиваются между собой, и равновесное распределение между ними может установиться, если в сосуде происходит превращение фотонов одних частот в фотоны других частот. При этом их полная энергия должна сохраниться.

Необходимо найти среднее число фотонов с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ или, что одно и то же, с частотой в интервале $(\nu, \nu + d\nu)$. Поскольку фотоны являются квазичастицами со спином $s = 1$, можем применить распределение Бозе–Эйнштейна.

Тогда для среднего числа фотонов $\overline{n(\varepsilon)}$ с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ можем записать [1]

$$\overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = \frac{q(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) - 1},$$

$$q(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi p^2}{h^3} V dp = \frac{4\pi \varepsilon^2}{h^3 c^3} V d\varepsilon.$$

Этот результат необходимо увеличить вдвое, чтобы учесть факт двукратного вырождения состояний фотонов с заданным импульсом p . Значению p отвечают два состояния фотона, соответствующие двум возможным поляризациям света:

$$\overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = \frac{2q(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) - 1},$$

$$q(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\pi p^2}{h^3 c^3} V d\varepsilon = \frac{8\pi}{c^3} V v^2 dv.$$

Число частиц в фотонном газе является переменным и определяется состоянием газа. Поэтому (в отличие от обычного молекулярного газа) энергия Гельмгольца фотонного газа зависит не только от переменных V и T , но и от числа частиц N в газе:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN.$$

При данных значениях V и T число фотонов в состоянии равновесия достигнет такого значения N_0 , при котором энергия Гельмгольца $F = F(V, T, N_0)$ будет минимальна. Таким образом, можно утверждать, что равновесное состояние фотонного газа имеет место при выполнении равенства

$$\left[\frac{\partial F(V, T, N)}{\partial N} \right]_{T, V} = \mu(V, T) = 0.$$

Как показывает это уравнение, химический потенциал μ равновесного фотонного газа равен нулю. Тогда среднее число фотонов с энергией в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ равно

$$\overline{n(\varepsilon)} d\varepsilon = \frac{8\pi}{h^3 c^3} V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp \frac{\varepsilon}{\theta} - 1},$$

а их энергия

$$dE = \varepsilon \overline{n(\varepsilon)} d\varepsilon = \frac{8\pi}{h^3 c^3} V \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{\exp \frac{\varepsilon}{\theta} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} V \frac{\nu^3 d\nu}{\exp \frac{h\nu}{\theta} - 1}. \quad (9.1)$$

Выражение (9.1) называется *формулой Планка* для спектральной плотности равновесного излучения в объеме V . Рассмотрим ее частные случаи.

1. Пусть $\frac{h\nu}{\theta} \ll 1$, тогда

$$\exp \frac{h\nu}{\theta} \approx 1 + \frac{h\nu}{\theta}, \quad dE = 8V \frac{\pi\theta}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Последнее уравнение представляет собой формулу Рэлея–Джинса, которая хорошо согласуется с опытными данными только в области больших длин волн (малых частот).

2. Пусть $\frac{h\nu}{\theta} \gg 1$, тогда

$$dE = 8V \frac{\pi h}{c^3} \nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{\theta}\right) d\nu$$

– формула Вина.

Характеристики поля излучения. Под *интенсивностью* (или яркостью) излучения I_ν в точке Р в направлении $\mathbf{L}$ следует понимать количество световой энергии dE_ν , которое падает на единичную площадку, перпендикулярную этому направлению, в единичном телесном угле за единицу времени (рис. 9).

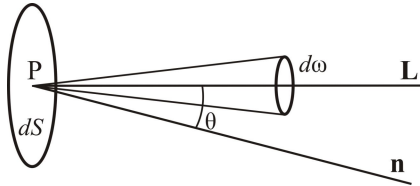


Рис. 9. Схема системы координат для описания переноса излучения

Если в частотном интервале $(\nu, \nu + d\nu)$ количество лучистой энергии, падающей на площадку dS в телесном угле $d\Omega$ за время dt , равно dE_ν , то

$$I_\nu = \frac{dE_\nu}{dS \cos \theta d\Omega d\nu dt}. \quad (9.2)$$

Так как направление $\mathbf{L}$ выражается единичным вектором $\mathbf{\Omega}$, то I_ν является функцией векторов $\mathbf{r}$, $\mathbf{\Omega}$ и скалярной величины ν , т. е. $I_\nu = I_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, \nu)$ [Дж/(м²·ср)] (ср (стерадиан) – телесный угол с вершиной в центре сферы, который вырезает площадь на поверхности сферы, равную площади квадрата со стороной, равной радиусу).

Интегральная интенсивность излучения равна

$$I = \int_0^\infty I_\nu d\nu = \int_0^\infty I_\lambda d\lambda, \quad [I] = \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{ср}).$$

Если распределение интенсивности излучения I в данной точке равновероятно по всем направлениям, то излучение на-

зывают диффузным. Для диффузно излучающей элементарной площадки по известной интенсивности I можно найти плотность потока излучения:

$$q_{R,2\pi} = \int_{2\pi} I \cos \theta d\Omega = I \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \pi I, \quad (9.3)$$

$$[q_{R,2\pi}] = \text{Вт/м}^2,$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\psi$, ψ – азимутальный угол. Таким образом, излучение в полусферическое пространство в π раз больше излучения по нормали к поверхности в единичном телесном угле.

Объемная плотность излучения $\rho_{R,v}$ определяется количеством световой энергии в единице объема, приходящимся на единичный частотный интервал. Элементарный объем, который занимает излучение за интервал времени $(t, t + dt)$, равен $dV = c dt dS$. Тогда

$$\int_{(4\pi)} dE_v = \int_{(4\pi)} I_v(\mathbf{r}, \mathbf{L}) dS d\Omega dv dt = \rho_{R,v} dV dv.$$

Отсюда получаем связь между интенсивностью излучения, определяемой формулой (9.1), и его плотностью:

$$\rho_{R,v} = \frac{1}{c} \int_{(4\pi)} I_v(\mathbf{r}, \mathbf{L}) d\Omega.$$

Если яркость излучения *равномерна* по всем направлениям, т. е. $I_v(\mathbf{r}, \mathbf{L}) = I_v(\mathbf{r})$, то

$$\rho_{R,v} = \frac{4\pi}{c} I_v(\mathbf{r}),$$

а интегральная объемная плотность излучения $\rho_R = 4\pi I/c$ [Дж/м³].

Объемная плотность излучения в единице объема, испускаемого черным телом, по закону Планка равна (см. (9.1))

$$\rho_{R0,v} = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \left[\exp\left(\frac{h v}{k T}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Интенсивность планковского излучения, отнесенная к данной частоте ν , определяется формулой

$$I_{0,\nu} = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h \nu}{k T} - 1\right) \right]^{-1} \quad (9.4)$$

(индекс «0» относится к черному телу).

Для интенсивности монохроматического излучения, отнесенной к данной длине волны λ , в отличие от (9.4) имеем

$$I_{0,\lambda} = \frac{\nu}{\lambda} I_{0,\nu} = \frac{2 h c^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{h c}{\lambda k T} - 1\right) \right]^{-1}, \quad [I_{0,\lambda}] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}. \quad (9.5)$$

Интегрируя формулу (9.5) по длине волны от 0 до ∞ , получаем $I_0 = \sigma T^4/\pi$ или

$$\pi I_0 = \sigma T^4 = q_0 \quad (9.6)$$

– закон Стефана–Больцмана, где σ – постоянная Стефана–Больцмана:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}^4}.$$

При распространении излучения в среде количество световой энергии вдоль луча может изменяться от точки к точке

за счет процессов поглощения, рассеяния и испускания излучения элементарными объемами. Указанные явления имеют место при переносе излучения как в газовых средах, содержащих взвешенные в них частицы пыли, сажи, капельки жидкости и т. п., так и в твердых или жидких полупрозрачных телах и реализуются в природных условиях, а также в различных областях техники.

Полагая, что процесс ослабления (поглощения и рассеяния) излучения происходит линейно относительно интенсивности, dI_v можно записать в виде

$$dI_v = -\alpha_v dl I_v,$$

где $\alpha_v dl$ – доля излучения, ослабленного на длине dl , а коэффициент α_v представляет собой сумму *коэффициентов поглощения χ_v и рассеяния σ_v* :

$$\alpha_v = \chi_v + \sigma_v.$$

Величина $\int \alpha_v dl$ – безразмерная оптическая толщина, поэтому коэффициенты χ_v и σ_v имеют размерность 1/м.

В общем случае рассеянное излучение анизотропно. Для учета зависимости рассеянного излучения от направления запишем вероятность того, что излучение рассеивается под некоторым углом γ внутри телесного угла $d\Omega$, через $p(\gamma)d\Omega/(4\pi)$, где функция $p(\gamma)$ – *индикатриса рассеяния* излучения. При $p(\gamma) = 1$ она называется сферической и рассеяние по всем направлениям равновероятно. Если рассеяние излучения происходит на частицах, размеры которых малы по сравнению с длиной волны излучения, индикатриса рассеяния имеет вид

$$p(\gamma) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \gamma)$$

и называется *рэлеевской*. При размерах частиц, сравнимых с длиной волны излучения, индикатриса $p(\gamma)$ определяется по теории Ми и зависит от отношения радиуса частицы к длине волны излучения, а также от показателя преломления частицы. С увеличением размера частиц индикатриса рассеяния становится все более вытянутой вперед.

Рассеяние существенно влияет на процессы переноса энергии излучения в дисперсных средах, таких как запыленные газовые потоки, туманы, высокопористые материалы и др. [19].

Уравнение переноса энергии излучения в поглощающих и рассеивающих средах. Уравнение переноса энергии излучения является математической формулировкой закона сохранения лучистой энергии при взаимодействии излучения с веществом. В стационарном случае оно имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dI_v(\mathbf{r}, \theta, \varphi)}{dl} + (\chi_v + \sigma_v) I_v = \\ = \frac{\sigma_v}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi p(\theta, \varphi; \theta', \varphi') I_v(\mathbf{r}, \theta', \varphi') \sin \theta' d\theta' + \chi_v I_{0v}(T), \end{aligned} \quad (9.7)$$

где производная в левой части уравнения является производной по направлению, а последний член в правой части уравнения представляет собой собственное излучение среды E_v^0 . При этом предполагается, что вещество и поле излучения находятся в термодинамическом равновесии, т. е. $E_v^0 = \chi_v I_{0v}(T)$ (см. (9.4)).

В плоскопараллельном случае и при наличии азимутальной симметрии уравнение (9.7) принимает вид

$$\mu \frac{dI_v}{dz} + (\chi_v + \sigma_v) I_v = \frac{1}{2} \sigma_v \int_{-1}^1 I_v(z, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' + \chi_v I_{0v}, \quad (9.8)$$

где z – пространственная координата (все величины не зависят от x и y), $\mu = \cos\theta$, θ – угол между осью z и вектором $\mathbf{\Omega}$.

Равенства (9.7) и (9.8) являются сложными интегро-дифференциальными уравнениями. Различные приближенные методы решения уравнений переноса излучения изложены в монографии [20].

Приближение оптически толстого слоя. Коэффициент лучистой теплопроводности. Рассмотрим уравнение (9.8) в случае отсутствия рассеяния ($\sigma_v = 0$):

$$\mu \frac{dI_v}{dz} = -\chi_v I_v + \chi_v I_{0v} = \chi_v (I_{0v} - I). \quad (9.9)$$

Сделаем замену переменной:

$$x = \int_0^z \chi_v dz'.$$

Безразмерную величину x называют оптической координатой.

Определим плотность потока энергии теплового излучения $\mathbf{q}_{R,v}$ с частотой v в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси z , при всех $\mathbf{\Omega}$:

$$\mathbf{q}_{R,v} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 \mu I_v d\mu = 2\pi \int_{-1}^1 \mu I_v d\mu. \quad (9.10)$$

Разложим $I_{0v}(T)$ в степенной ряд около x , считая, что термодинамические величины мало изменяются на среднем свободном пробеге излучения:

$$\begin{aligned} [I_{0v}(T)]_{x'} &= [I_0(T)]_x + (x' - x) \frac{dI_{0v}}{dx} + \\ &+ \frac{(x' - x)^2}{2!} \frac{d^2 I_{0v}}{dx^2} + \frac{(x' - x)^3}{3!} \frac{d^3 I_{0v}}{dx^3} + \dots \end{aligned}$$

После подстановки этого разложения в формулу (9.10) получаем

$$\mathbf{q}_{R,v} = -4\pi \left\{ \frac{dI_{0v}}{dx} \int_0^1 d\mu \int_0^\infty \eta \exp\left(-\frac{\eta}{\mu}\right) d\eta + \right. \\ \left. + \frac{1}{3!} \frac{d^3 I_{0v}}{dx^3} \int_0^1 d\mu \int_0^\infty \eta^3 \exp\left(-\frac{\eta}{\mu}\right) d\eta + \dots \right\} = -4\pi \left\{ \frac{1}{3} \frac{dI_{0v}}{dx} + \frac{1}{5} \frac{d^3 I_{0v}}{dx^3} + \dots \right\}. \quad (9.11)$$

Пусть $l_R = (1/\chi_v)_{\text{ср}}$ – средний свободный пробег фотона. Тогда для оптической толщины слоя можно записать

$$x = L / l_R ,$$

где L – характерный размер слоя.

Таким образом, оптическая толщина x представляет собой отношение характерного размера среды к средней длине свободного пробега фотона. Как известно, в кинетической теории газов используется число Кнудсена, которое представляет собой отношение средней длины свободного пробега молекул к характерному размеру системы (см. п. 2). Следовательно, величину x можно рассматривать как обратное фотонное число Кнудсена. Поэтому, как и в кинетической теории газов, можно исследовать различные режимы переноса энергии излучения.

Рассмотрим случай $x \gg 1$, когда вторым членом в выражении (9.11) можно пренебречь и, возвращаясь к пространственным координатам, записать

$$\mathbf{q}_{R,v} = -\frac{4\pi}{3\chi_v} \nabla I_{0v}(T) .$$

Плотность общего потока излучения $\mathbf{q}_R$ равна интегралу от $\mathbf{q}_{R,v}$ по всем частотам:

$$\mathbf{q}_R = -\frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{1}{\chi_\nu} \nabla [4\pi I_{0\nu}(T)] d\nu = -\frac{1}{3} \left\{ \int_0^\infty \frac{1}{\chi_\nu} \frac{d}{dT} [4\pi I_{0\nu}] d\nu \right\} \nabla T. \quad (9.12)$$

Упростим выражение (9.12) с помощью приближения Росселанда. Для этого определим *длину среднего свободного пробега* l_R по формуле Росселанда:

$$l_R = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{\chi_\nu} \frac{d}{dT} \left[4\pi \frac{I_{0\nu}}{c} \right] d\nu}{\frac{d}{dT} \int_0^\infty 4\pi \frac{I_{0\nu}}{c} d\nu}, \quad (9.13)$$

где интеграл в знаменателе есть объемная полная энергия излучения черного тела:

$$\int_0^\infty 4\pi \frac{I_{0\nu}(T)}{c} d\nu = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4 = aT^4. \quad (9.14)$$

Тогда на основании уравнений (9.12)–(9.14) имеем

$$\mathbf{q}_R = -\frac{cl_R}{3} \frac{d(aT^4)}{dT} \nabla T = -\frac{16}{3} l_R \sigma T^3 \nabla T, \quad (9.15)$$

так как $a = 4\sigma/c$.

Таким образом, из (9.15) получаем

$$\mathbf{q}_R = -\lambda_R \nabla T, \quad \lambda_R = \frac{16}{3} l_R \sigma T^3 = \frac{16}{3\chi} \sigma T^3,$$

где λ_R – коэффициент лучистой теплопроводности, а тепловой поток, как и в законе Фурье, пропорционален градиенту температуры.

Рассмотренное приближение ($x_\nu \gg 1$) есть приближение оптически толстого слоя, когда излучающую среду можно

представить как некоторый континуум фотонов и перенос энергии излучения в среде следует уподобить диффузионному переносу. Например, в твердом теле при $l_R = 10^{-5}$ м и $T = 4000$ К коэффициент $\lambda_R = 0.2$ Вт/(м·К), что существенно меньше электронной теплопроводности в металле, но по порядку величины сравнимо с решеточной теплопроводностью в диэлектрике.

Приближение оптически тонкого слоя. Рассмотрим излучение слоя конечной толщины L . Интенсивность I_ν есть количество лучистой энергии, проходящей в 1 с в единице телесного угла через единичную площадку, помещенную перпендикулярно к направлению движения квантов. Тогда интенсивность излучения у поверхности слоя в направлении, образующем угол θ с нормалью, равна [17]

$$I_\nu(\theta) = I_{0\nu} \left(1 - \exp \left(- \frac{\chi_\nu L}{\cos \theta} \right) \right),$$

где $\chi_\nu L$ – оптическая толщина слоя в направлении нормали к поверхности. Таким образом, интенсивность излучения слоя конечной толщины всегда меньше равновесной. В зависимости от толщины слоя L наибольшее отличие спектра от планковского должно наблюдаться в пределе оптически тонкого слоя, т. е. под такими углами, что $\chi_\nu L / \cos \theta \ll 1$.

Следует отметить, что понятие «оптической тонкости» слоя зависит от угла: всегда найдутся столь большие углы ($\theta \approx \pi/2$), что слой для соответствующих направлений будет «оптически толстым», т. е. будет излучать как черное тело.

Во многих случаях интерес представляет не интенсивность излучения под данным углом, а поток излучения с поверхности тела, т. е. количество энергии, выходящей в 1 с с единицы поверхности тела по всем направлениям. Для оптически тонкого слоя [17] (для диффузно излучающей поверхности, ср. (9.3))

$$q_v = \pi I_{0v} \cdot 2\chi_v L \quad (2\chi_v L \ll 1).$$

Если обозначить среднюю величину коэффициента поглощения χ_v в оптически тонком слое через χ_l , то (можно записать) для поверхностной плотности $q = \sigma T^4 \cdot 2\chi_l L$. Что касается потери *лучистой энергии в единице объема оптически тонкого слоя*, то она равна [17]

$$q_R = 4\chi_l \sigma T^4.$$

В общем случае при переносе энергии излучением и теплопроводностью необходимо найти совместное решение уравнения теплопроводности

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \nabla T) - \text{div} \mathbf{q}_R$$

и уравнения переноса энергии излучения (9.7) или (9.8), (9.9). В частности, в стационарном случае для оптически толстого слоя толщиной L уравнение энергии принимает вид

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{dq_R}{dz}$$

или

$$q = -(\lambda + \lambda_R) \frac{dT}{dz} = -\left(\lambda + \frac{16\sigma T^3}{3\chi} \right) \frac{dT}{dz}.$$

Радиационные свойства реальных тел. Закон Кирхгофа.

Теплообмен между телами зависит от радиационных свойств поверхностей. На практике, как правило, имеем дело с нечерными телами, и поэтому при расчете теплообмена излучением необходимо знать их реальные радиационные характеристики. К ним относятся:

1) степень черноты, или относительная излучательная способность, равная отношению энергии излучения реальной поверхности к энергии излучения абсолютно черного тела при одной и той же температуре;

2) поглощательная способность – под этой величиной понимают отношение энергии, поглощенной поверхностью, к энергии, поглощенной абсолютно черным телом, при облучении одним и тем же потоком падающего излучения;

3) отражательная способность, равная отношению энергии, отраженной поверхностью, к энергии, отраженной идеальной отражающей поверхностью (абсолютно нечерной поверхностью), при облучении одним и тем же потоком падающего излучения;

4) пропускательная способность тела, которая вводится, если тело пропускает часть падающего на него излучения (такое тело называется полупрозрачным).

Составим баланс потоков излучения на поверхности тела [21]:

$$f(\lambda, T)d\lambda = E_\lambda d\lambda + R_\lambda f(\lambda, T)d\lambda,$$

где $f(\lambda, T)$ – характеристика падающего излучения, R_λ – коэффициент отражения, λ – длина волны излучения. Тогда

$$\frac{E_\lambda}{1 - R_\lambda} = f(\lambda, T).$$

Если положить $1 - R_\lambda = A_\lambda$, где A_λ – поглощательная способность тела для монохроматического излучения, то

$$f(\lambda, T) = \frac{E_\lambda}{A_\lambda}.$$

Для абсолютно черного тела $A_\lambda = 1$ и $f = E_{0,\lambda}$, т. е. f представляет собой характеристику излучения абсолютно черного тела (см. (9.5)). Тогда

$$\frac{E_{\lambda}}{A_{\lambda}} = E_{0\lambda}. \quad (9.16)$$

Соотношение (9.16) отражает *закон Кирхгофа*: отношение плотности монохроматического излучения тела к его поглощательной способности не зависит от природы тела и равно плотности монохроматического излучения абсолютно черного тела. Следует подчеркнуть, что закон Кирхгофа применим только к равновесному излучению.

Если проинтегрируем соотношение (9.16) по λ в пределах от нуля до бесконечности, то получим закон Кирхгофа для интегрального излучения:

$$\frac{E}{A} = E_0 \equiv q_0 = \sigma T^4$$

или

$$E = A\sigma T^4,$$

где A – интегральная поглощательная способность:

$$A = \frac{\int_0^{\infty} A_{\lambda} E_{0,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{0,\lambda} d\lambda}.$$

Заметим, что для серого тела (когда $\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon = A$) $E = \varepsilon\sigma T^4$.

Для практической оценки излучательной способности тела вводится безразмерный коэффициент, называемый *степенью черноты*, определяемый как отношение интенсивности собственного излучения тела при температуре T на длине волны λ в данном направлении к интенсивности излучения абсолютно черного тела при тех же условиях.

Часто степень черноты определяется как отношение монохроматических плотностей полусферического излучения реального и абсолютно черного тел:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}(T)}{E_{0,\lambda}(T)}.$$

По закону Кирхгофа

$$\varepsilon_{\lambda}(T) = A_{\lambda}(T),$$

т. е. степень черноты равна поглощательной способности при температуре излучения.

Глава 10

КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ИСПАРЕНИИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Выбор кинетических методов описания течения газов в пористых средах зависит от используемой модели пористого тела (непересекающихся капилляров, «запыленного газа» и др.). В случае капиллярной модели расчеты основываются на выражениях, полученных при исследовании течений газов в цилиндрических каналах для различных чисел Кнудсена. В литературе подробно исследовано течение разреженного газа в трубе под действием заданного градиента давления (задача Пуазейля). Имеются также интерполяционные формулы для плотности массового потока газа через полностью насыщенное пористое тело, которые дают точные выражения в предельных случаях кнудсеновского режима и режима сплошной среды, а также обеспечивают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными в переходном режиме. Переход к пористому телу предлагается осуществить путем умножения формулы Вебера для плотности массового потока j однокомпонентного газа на выходе из капилляра радиусом r_0 на величину $\varepsilon_t/K_{\text{тор}}$:

$$\tilde{j} = \frac{\varepsilon_t}{K_{\text{тор}}} \left\{ D_{\text{Kn}} \frac{\text{Kn}}{1 + \text{Kn}} + \frac{\pi}{4} \frac{D_{\text{Kn}}}{1 + \text{Kn}} + \frac{r_0^2 p}{8\mu} \right\} \frac{m}{kT} \frac{dp}{dz}, \quad (10.1)$$

где ε_t – транспортная пористость, K_{tor} – коэффициент извилистости ($K_{\text{tor}} = 1.5\text{--}3$), коэффициент кнудсеновской диффузии

$$D_{\text{Kn}} = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

В формуле (10.1) первый член в скобках соответствует вкладу кнудсеновского потока в $\tilde{j}$, второй член отражает наличие скольжения газа у стенок капилляра, а третий член описывает вклад вязкого потока. При этом в переходном режиме ($\text{Kn} = 1$) в (10.1) необходимо учитывать все три члена. Имеются также аналогичные выражения для $\tilde{j}$ при фильтрации смеси газов:

$$\tilde{j} = -\rho D_{\text{eff}} \frac{dc}{dz} - w\rho_1,$$

где ρ_1 – плотность пара, $c = \rho_1/\rho$ – его массовая концентрация. Эффективный коэффициент диффузии D_{eff} может быть представлен в виде

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_t}{K_{\text{tor}}} D(r_{\text{eq}}), \quad D(r_{\text{eq}}) = D \left[1 - \exp\left(-\frac{D_{\text{Kn}}(r_{\text{eq}})}{D}\right) \right],$$

а скорость фильтрации как

$$W = B_{\text{eff}} \frac{1}{p} \frac{dp}{dz}, \quad B_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_t}{K_{\text{tor}}} \left[D_{\text{Kn}} \frac{\pi/4 + \text{Kn}}{1 + \text{Kn}} + \frac{r_{\text{eq}}^2 p}{8\mu} \right].$$

Здесь r_{eq} – радиус эквивалентной поры, $K_{\text{per}} = B_{\text{eff}}\mu/p$ – эффективный коэффициент проницаемости в капиллярной модели, учитывающий различные режимы течения газа.

Для *глобулярной* модели пористой среды, моделируемой системой сферических частиц радиусом r [19],

$$B_{\text{eff}} = \frac{2\varepsilon^2 r^2 p}{9(1-\varepsilon)\mu A(\text{Kn})} \psi(\varepsilon), \quad K_{\text{per}} = \frac{B_{\text{eff}} \mu}{p},$$

где $\psi(\varepsilon)$ – поправочный коэффициент, учитывающий «стесненность» потока в пористой среде ($\psi = 0.05, 0.1$ и 0.4 для $\varepsilon = 0.4, 0.5$ и 0.9 соответственно),

$$A(\text{Kn}) = \frac{15 - 3\text{Kn} + 3(8 + \pi)\text{Kn}^2}{15 + 12\text{Kn} + 18\text{Kn}^2 + 54\text{Kn}^3}.$$

При этом в режиме сплошной среды ($A(\text{Kn}) = 1$) численные значения K_{per} приблизительно совпадают со значениями, вычисленными по известной формуле Кармана–Козени, которая верна для $0.26 < \varepsilon < 0.7$.

Однако наличие заглубленной зоны испарения в пористых телах (например, в задачах сушки) имеет свои особенности. В частности, в отличие от задачи Пуазейля при испарении в капилляре конечной длины градиенты парциальных давлений не являются заданными величинами, а определяются в процессе решения. Учет подобных факторов проведен в [22] на основе решения системы модельных кинетических уравнений для *медленного* стационарного течения бинарной парогазовой смеси в цилиндрическом канале, в котором происходит испарение заполнителя (компонент 1 с давлением в устье канала p_{a1} и давлением насыщения p_w) на глубине L . Компонент 2 представляет собой посторонний газ, давление которого в устье канала равно p_{a2} , причем $p_{a1} < p_w$. Граничные условия на боковой поверхности капилляра соответствуют диффузному отражению молекул, а на дне задается односторонняя максвелловская функция распределения молекул испаряющегося компонента 1.

Результаты анализа массопереноса во всем диапазоне изменений числа Кнудсена и отношения парциальных давлений пара и постороннего газа позволили определить пределы применимости выражений, соответствующих закону Фика, стефановскому потоку пара и формуле Герца–Кнудсена (рис. 10).

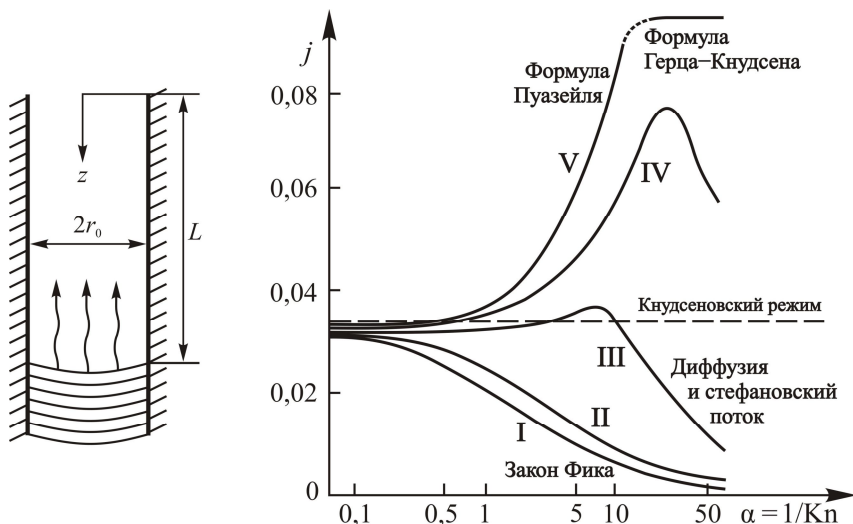


Рис. 10. Зависимость приведенного безразмерного расхода пара от обратного числа Кнудсена при $l = 20$ и $p_{a1}/p_{a2} = 0.1$ (I), 1 (II), 10 (III), 100 (IV), V – однокомпонентное течение ($p_{a2} = 0$)

При $Kn \rightarrow \infty$ величина j стремится к значению, соответствующему свободномолекулярному режиму (см. (6.3)). В этом случае безразмерный поток равен $8/(3\sqrt{\pi} \cdot 2l) = 0.037$. Для достаточно малых Kn ($Kn < 1.3$) получены приближенные аналитические выражения для j . При $p_{a1} \leq p_{a2}$ величина j как функция $1/Kn$ монотонно убывает с уменьшением Kn , а при $p_{a1} \ll p_{a2}$ стремится к выражению, соответствующему закону Фика. Если $p_{a1} \gg p_{a2}$, то значение j после прохождения кнудсеновского минимума возрастает, а затем, достигнув некото-

рого максимума, при дальнейшем уменьшении Kn начинает убывать вследствие сопротивления, оказываемого посторонним газом движению компонента 1. В этом случае при малых Kn формула соответствует выражению для стефановского потока:

$$j \approx -D \frac{\rho}{1 - \rho_1/\rho} \frac{d(\rho_1/\rho)}{dz}.$$

В предельном случае $p_{a2} = 0$ (однокомпонентное течение) зависимость j от $1/\text{Kn}$ при $8L/r_0 \ll \pi^{1/2}/\text{Kn}$ выходит на постоянное значение (в отличие от задачи Пуазейля), соответствующее испарению со свободной поверхности по формуле Герца–Кнудсена (5.15). В этом случае градиент давления в канале отсутствует.

Аналогичная ситуация имеет место и при малоинтенсивном испарении из заглубленной зоны высокопористого тела глобулярной структуры [19].

Испарение *с внутренней поверхности* капилляров находит применение при расчете массопереноса в случае парообразования в неоднородных пористых средах. Например, при наличии тонких пористых покрытий на теплоотдающих поверхностях испарительных теплообменных аппаратов жидкость по тонким капиллярам подтягивается к крупным порам, на поверхности которых происходит испарение. При этом выражение для плотности массового потока пара j на выходе из капилляра при малых Kn (в режиме сплошной среды) имеет вид

$$j = \frac{p_w - p_a}{\sqrt{2\pi \frac{k}{m} T}} \frac{1}{\sqrt{\text{Kn}}} \pi^{1/4}.$$

Для сравнения отметим, что в упомянутой задаче Пуазейля (без испарения) в данном режиме $j \sim 1/\text{Kn}$, а при испа-

рении заполнителя со дна капилляра длиной L и радиусом r при $8LKn / (r_0\sqrt{\pi}) \ll 1$ плотность j принимает, как уже отмечалось, постоянное значение, соответствующее испарению со свободной поверхности (см. выражение (5.15)).

Исследование кинетики *интенсивного* массопереноса при испарении является более сложной задачей. Как известно, при испарении со свободной поверхности в вакуум [23]

$$j \approx 0,8 j_0 = 0,8 \frac{p_w}{\sqrt{2\pi kT/m}}.$$

При исследовании интенсивного испарения в вакуум с заглубленной поверхности в высокопористом слое глобулярной структуры (модель «запыленного газа») показано [24], что плотность пара в пористом слое резко падает, а за этим слоем имеет место медленное убывание плотности газа. Скорость газа внутри пористого слоя является достаточно малой и почти постоянной величиной, однако у границы раздела пористое тело–газ она резко возрастает. Поэтому закон Дарси, строго говоря, в рассматриваемом случае не выполняется.

Наличие поверхностей в пористом слое приводит к значительному уменьшению скорости и потока молекул на выходе из этого слоя по сравнению со случаем испарения с открытой поверхности, т. е. $j < j_0$ даже для очень тонких слоев (для $L \approx (3-5)l$).

Если испарение происходит *по всему объему внутри пористого тела*, то задачу двухфазной фильтрации с учетом испарения в пористом теле можно сформулировать следующим образом.

Пусть θ_g – насыщенность пористого тела газом (объем пор, занятых газом, в единице объема порового пространства). Тогда $\theta_g + \theta_f = 1$. Уравнения неразрывности для газовой и жидкой фаз (в одномерном случае) имеют вид

$$\varepsilon \frac{\partial \theta_g \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_g W_g)}{\partial z} = J_{f,g}, \quad \varepsilon \frac{\partial \theta_f \rho_f}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_f W_f)}{\partial z} = -J_{f,g},$$

$$[J_{f,g}] = \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}.$$

Интенсивность испарения $J_{f,g}$ может быть записана на основании формулы типа Герца–Кнудсена (для достаточно интенсивного испарения):

$$J_{f,g} \approx \frac{p_w(T) \exp\left[-\frac{p_\sigma m}{kT\rho_f}\right] - p_g}{\sqrt{2\pi kT/m}} \varepsilon \frac{\partial \theta_g}{\partial z}, \quad (10.2)$$

где p_σ – капиллярное давление, а множитель $\varepsilon \partial \theta_g / \partial z$ представляет собой приближенное выражение для удельной поверхности испарения.

Если испарение в пористом теле неинтенсивное, то в математическую модель добавляется уравнение диффузии для пара

$$\varepsilon \frac{\partial (\theta_g \rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_1 w_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho_g D_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho_1}{\rho_g} \right) \right] + J_{f,g},$$

где соотношение

$$J_{f,g} = -D \frac{\rho_g}{1 - \rho_1/\rho_g} \frac{\partial (\rho_1/\rho_g)}{\partial z} \varepsilon \frac{\partial \theta_g}{\partial z} \quad (10.3)$$

используется вместо (10.2). В этом случае выражение (10.3), которое отражает наличие стефановского потока пара на границах испарения (жидкость–газ), необходимо использовать также и в уравнениях неразрывности. Тогда $\rho_g = \rho_1 + \rho_2$, где ρ_1 и ρ_2 – плотности пара и воздуха в порах соответственно.

Уравнения для скоростей фильтрации имеют вид (законы Дарси)

$$\mathbf{W}_g = -\frac{K_0 K_g}{\mu_g} \nabla p_g, \quad \mathbf{W}_f = -\frac{K_0 K_f}{\mu_f} (\nabla p_f - \varepsilon \theta_f \rho_f \mathbf{g}),$$

$$K_g = (1 - \theta_f)^2,$$

где K_0 – коэффициент проницаемости пористой среды, K_g и K_f – относительные проницаемости газовой и жидкой фаз, для которых предлагаются зависимости $K_f = \theta_f^3$.

Давления в газовой и жидкой фазах в реальном пористом теле связаны через капиллярное давление p_σ соотношением

$$p_g - p_f = p_\sigma = 2\sigma \cos \bar{\theta} \sqrt{\frac{\varepsilon}{K_0}} f(\theta_f),$$

где $\bar{\theta}$ – краевой угол смачивания, σ – поверхностное натяжение, $f(\theta_f)$ – функция Леверетта (например, $f(\theta_f) \approx \theta_f^{-1/2} - 1$). Кроме того, необходимо использовать уравнение состояния для пара.

Уравнения энергии в предположении, что температура твердой фазы T_s отлична от температуры газовой и жидкой фаз T , имеют вид

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial T_s}{\partial z} \right] - \alpha_v (T_s - T),$$

$$\varepsilon \left[\theta_g \rho_g C_{pg} + \theta_f \rho_f C_{pf} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \left[\rho_g W_g C_{pg} + \rho_f W_f C_{pf} \right] \frac{\partial T}{\partial z} + J_{f,g} Q =$$

$$= \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_{f,\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \alpha_v (T_s - T),$$

где α_v – коэффициент внутреннего теплообмена, Q – теплота фазового перехода, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, $\lambda_{f,eff}$ – эффективный коэффициент теплопроводности. Граничные условия к данной системе уравнений зависят от конкретной задачи.

Необходимо также определить эффективный коэффициент теплопроводности $\lambda_{f,eff}$ и коэффициент внутреннего теплообмена α_v . По данной теме опубликовано большое количество работ, в которых, в частности, для пористого тела, моделируемого системой сферических частиц диаметром d_s , предлагается применять следующие выражения для α_v , $\lambda_{f,eff}$ и D_{eff} .

$$(\lambda_{f,eff})_z = \lambda_f (\varepsilon \theta_f + 0.5 Pe) \quad (\text{в направлении фильтрации}),$$

$$(\lambda_{f,eff})_y = \lambda_f (\varepsilon \theta_f + 0.1 Pe),$$

$$\alpha_v = \alpha S_{spec} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_s^2} Nu \lambda_f \quad \text{или} \quad \frac{1}{\alpha_{veff}} = \frac{1}{\alpha_v} + \frac{d_s^2}{4\pi^2 \lambda_s (1-\varepsilon)},$$

где $Nu = \alpha d_s / \lambda = 2 + 1.1 Pr^{1/3} Re^{0.6}$ – критерий Нуссельта, $Re = \rho_f w_x d_s / \mu_f$ – критерий Рейнольдса, $Pr = \mu_f C_{pf} / \lambda_f$ – критерий Прандтля, $Pe = Pr Re = w_x d_s C_{pf} / \lambda_f$ – критерий Пекле, S_{spec} – удельная поверхность. Эффективный коэффициент диффузии равен

$$D_{eff} = D \varepsilon \theta_g + 0.5 d_s w_g.$$

Однако при наличии теплового равновесия между фазами в *полностью насыщенных* пористых средах часто используется однотемпературное приближение. Это имеет место при достаточно больших временах или при больших значениях коэффициента внутреннего теплообмена α_v (например, в случае большой удельной поверхности). Тогда уравнение тепло-

проводности для полностью насыщенной пористой среды записывается следующим образом:

$$\left[\varepsilon (\rho C_p)_f + (1 - \varepsilon) (\rho C_p)_s \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f C_{pf} W_f \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_{\text{эф}} \frac{\partial T}{\partial z} \right].$$

Здесь $\lambda_{\text{эф}}$ имеет другой вид и зависит от коэффициентов теплопроводности каждой из фаз. Существует много различных формул для $\lambda_{\text{эф}}$ [19], например, в случае сферических частиц и $\lambda_s/\lambda_f \geq 1$ имеем

$$\frac{\lambda_{\text{эф}}}{\lambda_f} = \frac{1 + 3(1 - \varepsilon)(\lambda_s/\lambda_f - 1)}{3 + \varepsilon(\lambda_s/\lambda_f - 1)}.$$

Глава 11

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ. ЗАКОН ВИДЕМАНА–ФРАНЦА

Колебательный характер движения атомов (ионов) в кристаллических твердых телах, имеющих упорядоченное (решетчатое) строение, приводит к тому, что влияние температуры вызывает изменения как внутренней энергии кристалла за счет изменения числа, энергии и импульса фононов, так и потенциальной энергии атомов (ионов) за счет изменения энергии химической связи или даже ее типа. Изменение энергии фононов с температурой определяет теплоемкость кристаллов, а изменение числа фононов и их импульса – решеточную теплопроводность.

Классическая теория теплоемкости. Для твердых и жидких тел сообщаемая теплота dQ идет почти целиком (объем тел считается постоянным) на изменение внутренней энергии тела dU_{int} (изменение энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих это тело):

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_{\text{int}}}{dT}. \quad (11.1)$$

У твердого тела изменение внутренней энергии dU_{int} обусловлено прежде всего изменением энергии колебаний кристаллической решетки.

В эксперименте с конденсированными веществами обычно измеряется теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p,$$

однако более фундаментальное значение в теории твердого тела имеет теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

В 1818 г. был экспериментально установлен закон Дюлонга–Пти, согласно которому теплоемкость C_v всех твердых тел при достаточно высокой температуре постоянна, не зависит от температуры и составляет около $3\tilde{R} \approx 25$ Дж/(моль·К). Этот закон легко объясняется на основе классического представления о твердом теле как о совокупности независимо колеблющихся атомов кристаллической решетки.

В классической теории теплоемкости однородное твердое тело рассматривается как совокупность совершенно независимых друг от друга частиц (классических осцилляторов), совершающих колебания с одной и той же частотой ω . Каждая такая частица обладает тремя степенями свободы, на каждую степень свободы приходится в среднем $(1/2)kT$ кинетической энергии и $(1/2)kT$ потенциальной энергии, так что суммарная средняя энергия колеблющейся частицы равна $3kT$. В этом случае внутренняя энергия 1 моля вещества, содержащего N_A частиц (N_A – число Авогадро), равна

$$U_{\text{int}} = 3N_A kT = 3\tilde{R}T,$$

где $\tilde{R}$ – универсальная газовая постоянная. Исходя из определения (11.1), получаем молярную теплоемкость атомов

твердого тела при постоянном объеме в виде закона Дюлонга–Пти:

$$C_V = \frac{dU_{\text{int}}}{dT} = 3\tilde{R}.$$

В подавляющем большинстве случаев закон Дюлонга–Пти выполняется достаточно хорошо. Однако наблюдается и несовпадение результатов расчета по классической теории теплоемкости с экспериментальными данными, особенно в области низких температур, обусловленное двумя причинами. Во-первых, в классической теории предполагается, что атомы твердого тела колеблются как классические осцилляторы, т. е. независимо друг от друга с одной и той же частотой. В действительности же атомы в кристаллах образуют связанную систему, обладающую широким спектром колебательных мод. Во-вторых, колеблющийся атом следует уподоблять не классическому, а квантовому осциллятору, обладающему дискретным энергетическим спектром.

Дальнейшее развитие теории теплоемкости твердых тел шло по пути преодоления этих недостатков на основе использования квантовых представлений о твердом кристаллическом теле.

Квантовая теория теплоемкости Дебая. Связь между атомами кристалла настолько сильна, что они не могут колебаться независимо друг от друга, поэтому N таких атомов образуют связанную систему из квантовых гармонических осцилляторов. В такой системе должно возникать в общем случае $3N$ квантовых осцилляторов (фононов) [2], колеблющихся с различными (а не с одной, как в модели Эйнштейна) частотами.

Описание собственных колебаний данной системы представляет значительные трудности, которые впервые были преодолены Дебаем для случая изотропного кристалла с линейным законом дисперсии. Согласно теории Дебая полная

энергия колебаний кристаллической решетки может быть найдена суммированием энергий всех нормальных колебаний (фононов) с различными частотами в объеме твердого тела.

В результате при $T \ll T_D$ (значение T_D определяется соотношением (11.3)) для молярной теплоемкости получено выражение

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 \tilde{R} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \sim T^3, \quad (11.2)$$

которое называется *законом кубов Дебая*, поскольку из него следует, что теплоемкость твердых тел в области низких температур растет как третья степень температуры ($C_V \sim T^3$). Заметим однако, что для сильно анизотропных кристаллических решеток и при сложном спектре колебаний (сильном отклонении от линейного закона дисперсии) этот закон нарушается. Для слоистых кристаллов, например, может иметь место соотношение $C_V \sim T^2$, а для нитевидных кристаллов $C_V \sim T$. При высоких температурах, т. е. при $T \gg T_D$, $C_V = 3\tilde{R}$.

Температура T_D в формуле (11.2), при которой возбуждаются фононы максимальной частоты (энергии) ν_D , определяется соотношением

$$T_D = h\nu_D/k \quad (11.3)$$

и называется *характеристической температурой Дебая*. Типичные значения этой характеристической температуры для некоторых веществ приведены в таблице.

Температура Дебая является очень важной физической константой веществ, влияющей на многие свойства кристаллических твердых тел, такие как теплоемкость, электропроводность, коэффициент теплопроводности, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства и т. п.

Дебаевские температуры некоторых кристаллических материалов

Материал	T_D , К	Материал	T_D , К
Металлы		Полупроводники	
Hg	60–90	Sn (серое)	212
Pb	94.5	Ge	366
Na	160	Si	658
Ag	225	Диэлектрики	
W	270		
Cu	339		150
Fe	467		320
Be	1160	Алмаз	1850

Физический смысл температуры T_D состоит в том, что при нагреве кристалла именно до этой температуры в нем возбуждается весь спектр нормальных колебаний, т. е. для $T > T_D$ нормальные колебания кристаллической решетки с большими энергиями не возникают. Изменение температуры выше T_D приводит лишь к увеличению степени возбуждения каждого нормального колебания (увеличению числа фононов для каждого значения его энергии). Такие температуры ($T > T_D$) и принято называть высокими. Для многих кристаллических веществ (золото, серебро, олово, KCl) уже комнатные температуры будут являться высокими. Однако, например, для кремния, алмаза, бора и других веществ величина T_D гораздо выше комнатной, именно поэтому для них не выполняется закон Дюлонга–Пти.

Теплоемкость кристалла в области высоких температур не зависит от температуры, совпадая, как и в модели Эйнштейна, с приведенным выше значением согласно закону Дюлонга–Пти. В целом экспериментальные зависимости $C_V(T)$ хорошо согласуются с теоретической моделью Дебая лишь для твердых тел с простой кристаллической решеткой.

Теплопроводность кристаллической решетки. Экспериментальные данные для диэлектриков показывают, что коэффициент теплопроводности λ растет при увеличении температуры от температуры абсолютного нуля, проходит через размытый максимум при температуре 30–50 К и при дальнейшем повышении температуры убывает. При сравнительно высоких температурах (порядка температуры Дебая) коэффициент теплопроводности убывает как $1/T$.

Отмеченные экспериментальные закономерности могут быть объяснены на основе следующих представлений. В общем случае в твердых телах имеют место два основных механизма переноса теплоты – перенос тепловой энергии атомными колебаниями (фононами в модели квазичастиц) и свободными электронами. В металлах действуют оба механизма одновременно, а в диэлектриках – только первый.

Рассмотрим *фононный механизм распространения теплоты в диэлектриках* [2], в которых свободные электроны практически отсутствуют. Так как атомы в кристалле связаны между собой, при нагревании какого-либо участка тела амплитуда колебаний атомов этого участка (энергия и число фононов) увеличивается и кинетическая энергия колебаний атомов (или фононов в модели квазичастиц) переносится от нагретого участка к более холодному. Макроскопически поток кинетической энергии атомов выглядит как тепловой поток. Таким образом, процесс переноса тепла в кристалле обусловлен распространением упругих звуковых волн.

Как отмечалось выше, при объяснении явления теплопроводности уже нельзя считать, что атомы совершают строго гармонические колебания, распространяющиеся в кристаллической решетке в виде системы не взаимодействующих между собой упругих волн (фононов). Такие волны распространялись бы в кристалле свободно без затухания и, следовательно, имели бы неограниченный свободный пробег. Тогда тепловой поток даже при малых градиентах температуры мог

бы существовать неопределенно долго, прежде чем установилось бы тепловое равновесие, а теплопроводность была бы бесконечна.

В реальных твердых телах, как показывает эксперимент, теплопроводность оказывается конечной. Это связано с тем обстоятельством, что в реальном кристалле колебания атомов кристаллической решетки не являются чисто гармоническими из-за того, что силы взаимодействия между атомами нелинейно зависят от смещений атомов.

В реальной ситуации фононы рассеиваются один на другом. Очевидно, что столкновения переносящих энергию фононов должны приводить к изменению их импульса (рис. 11) и тем самым влиять на процесс переноса тепла. Если такие столкновения изменяют вектор импульса на малый угол, то их влияние на перенос теплоты будет более слабым (величина теплового потока практически не изменится). В то же время процессы столкновений, приводящие к сильному изменению направления импульса (направления движения частицы), вызывают уменьшение теплового потока, поэтому именно рассеяние фононов на большие углы и определяет тепловое сопротивление кристалла. В этом случае в соответствии с законом сохранения квазиимпульса рассматриваются процессы переброса для взаимодействующих фононов.

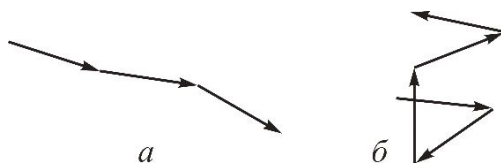


Рис. 11. Схема движения фонона, отклоняющегося при столкновениях на малые (а) и большие (б) углы

С точки зрения такого подхода проанализируем зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Воспользуемся выражением для этого коэффициента, получен-

ным в кинетической теории газов (см. п. 2), предполагая, что тепло переносят не молекулы газа, а фононы:

$$\lambda_{\text{ph}}(T) = \frac{1}{3} C_{\text{ph}} v_{\text{ph}} l_{\text{ph}} = \frac{1}{3} C_{\text{ph}} v_{\text{ph}}^2 \tau, \quad (11.4)$$

где $C_{\text{ph}} = \rho C_V / M$ – теплоемкость *единичного объема* кристалла, связанная с колебаниями решетки, v_{ph} – средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в кристалле, которую можно считать слабо зависящей от температуры, l_{ph} – средняя длина свободного пробега фононов, равная среднему расстоянию между двумя последовательными актами рассеяния, $\tau = l_{\text{ph}} / v_{\text{ph}}$ – эффективное время релаксации (время свободного пробега) фононов, обратное значение которого соответствует частоте столкновения фононов, C_V – молярная теплоемкость. Здесь C_{ph} и l_{ph} являются величинами, в основном и определяющими зависимость теплопроводности от температуры.

При высоких температурах ($T \gg T_D$) удельная теплоемкость приближается к предельному значению, определяемому законом Дюлонга–Пти, т. е. не зависит от температуры. Поэтому в области высоких температур зависимость коэффициента теплопроводности от температуры определяется преимущественно температурными изменениями длины свободного пробега фононов.

Поскольку при $T \gg T_D$ в соответствии с моделью Дебая значение C_{ph} примерно постоянно, число рассеянных на большие углы фононов достаточно велико. Тогда длина свободного пробега окажется обратно пропорциональной вероятности столкновения с фононами этого типа. Такая вероятность пропорциональна их числу, а следовательно, и температуре T , поскольку при высоких температурах, согласно *дебаевской* теории теплоемкости, число фононов пропорционально температуре. В итоге при высоких температурах длина

свободного пробега фонона обратно пропорциональна температуре:

$$l_{\text{ph}} \sim \frac{1}{T}.$$

Отсюда при $T \gg T_D$ (согласно (11.4))

$$\lambda(T) = \frac{\text{const}}{T},$$

что и наблюдается экспериментально.

Оценим температурную зависимость коэффициента теплопроводности при низких температурах ($T \ll T_D$). Поскольку в этом случае теплоемкость C_V пропорциональна T^3 , то число фононов, рассеиваемых с перебросом, быстро уменьшается при понижении температуры до нуля. Отсюда вероятность процесса переброса уменьшается тоже экспоненциально, а это означает, что и длина свободного пробега фонона с понижением температуры должна изменяться экспоненциально. Однако это не происходит, так как начинает сказываться рассеяние фононов на структурных неоднородностях (дефектах, границах зерен, границах кристалла и т. п.). В таком случае l_{ph} определяется в основном концентрацией дефектов, не зависящей от температуры. Следовательно, поскольку согласно закону кубов Дебая $C_V(T)$ пропорциональна T^3 , величина $\lambda(T)$ тоже пропорциональна T^3 , что и наблюдается экспериментально.

Если же концентрация дефектов невелика, то рост коэффициента теплопроводности происходит преимущественно за счет резко возрастающего экспоненциального члена в выражении для l_{ph} :

$$\lambda_{\text{ph}} \sim T^2 \exp\left(\frac{T_D}{T}\right).$$

В этом случае при приближении температуры к $T = 0$ К, когда вероятность процесса переброса становится незначительной, длина свободного пробега l_{ph} становится сравнимой с размерами образца и также не зависит от температуры. При дальнейшем понижении температуры коэффициент теплопроводности резко падает вплоть до нуля, также как и теплоемкость, т. е. как T^3 .

Описанное выше изменение коэффициента теплопроводности с изменением температуры хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. На рис. 12 приведена типичная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры.

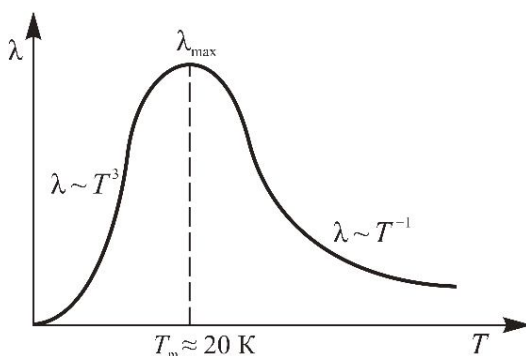


Рис. 12. Типичная зависимость коэффициента фононной теплопроводности от температуры для диэлектриков

Классическая модель свободных электронов. Согласно модели Друде электрическое сопротивление металлических кристаллов обусловлено рассеянием электронов, движущихся под действием электрического поля, на неподвижных ионах решетки. При этом теория исходит из следующих предположений:

1. В интервале между двумя последовательными столкновениями с ионами электроны движутся по прямой линии с классическими средними скоростями. Это означает, что ка-

кие-либо взаимодействия кулоновского типа с ионами и другими электронами отсутствуют (приближение независимых свободных электронов).

2. Столкновения электронов с ионами рассматриваются как мгновенные случайные события, внезапно меняющие скорость электронов от некоторого среднего значения до нуля.

3. Полагается, что за единицу времени электрон испытывает столкновение с вероятностью $1/\tau$, где τ – *среднее время свободного пробега* электрона между двумя последовательными столкновениями.

4. Считается, что электроны приходят в равновесие с кристаллом только благодаря столкновениям с ионами кристаллической решетки.

Приведенные предположения означают, что при отсутствии внешнего электрического поля электроны движутся в пространстве случайным образом и не имеют какого-либо преимущественного направления движения. Такое движение называется *хаотическим*.

В случае приложения к кристаллу внешнего электрического поля на это хаотическое движение накладывается вторая составляющая – упорядоченное движение свободных электронов, называемое *дрейфом электронов* в электрическом поле. Именно дрейф электронов и обеспечивает электропроводность кристаллов.

Удельная электропроводность. Рассмотрим группу электронов n_0 , движущихся в электрическом поле напряженностью E с момента его включения ($t = 0$). Поскольку, согласно сделанному выше предположению 3, вероятность столкновения электрона с ионом равна $1/\tau$, число электронов, не испытавших столкновения к моменту времени t , равно

$$n_t = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Отсюда следует, что скорость уменьшения числа электронов, не испытавших столкновения с атомами к некоторому моменту времени t , определяется следующим образом:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = -\frac{n_t}{\tau}.$$

По классической теории электропроводности Друде на электрон, движущийся в электрическом поле напряженностью $\mathbf{E}$, действует сила $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$, которая сообщает ему ускорение $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m = e\mathbf{E}/m$, где m – масса свободного электрона, e – его заряд. Под действием этой силы электрон ускоряется, однако возрастание скорости, согласно модели Друде, не может длиться до бесконечности из-за столкновений электронов с ионами кристаллической решетки и дефектами. Рассеяние электронов ионами приводит к тому, что приобретенная в направлении электрического поля скорость падает практически до нуля после каждого столкновения. В результате таких столкновений циклы «ускорение–рассеяние» электронов многократно повторяются.

Среднее расстояние l , пролетаемое электроном от столкновения до столкновения, называется *средней длиной свободного пробега*. Поскольку электрон проходит это расстояние за время τ , последнее называется *средним временем свободного пробега*. Таким образом, скорость, сообщаемая электрону электрическим полем за время t , не превышает

$$\mathbf{v}_t = -\frac{e\mathbf{E}t}{m} = \mathbf{a}t.$$

Это выражение показывает как дополнительно увеличивается скорость электронов (вследствие действия электрического поля), не испытавших столкновения с атомами к моменту времени t . Из него получаем, что вектор перемещения (дрейфа) электрона в направлении вектора электрического поля равен

$$\mathbf{x}_t = -\frac{e\mathbf{E}t^2}{2m} = \frac{\mathbf{a}t^2}{2}$$

(этот дрейф накладывается на беспорядочное тепловое движение).

Средний суммарный путь (суммарное перемещение) в направлении вектора электрического поля для каждого из n_t электронов, не испытавших столкновений с ионами к моменту времени t , составляет

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}_t \rangle &= \int_0^n \mathbf{x}_t dn = \int_0^\infty \mathbf{x}_t \left(\frac{dn}{dt} \right) dt = -\frac{e\mathbf{E}n_0}{2m\tau} \int_0^\infty t^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt = \\ &= -\frac{e\mathbf{E}n_0\tau^2}{m} \int_0^\infty \frac{1}{2} y^2 \exp(-y) dy = -\frac{e\mathbf{E}n_0\tau^2}{m} = \mathbf{v}_d \tau n_0. \end{aligned}$$

Средняя скорость v_d , которую приобретают носители заряда под действием электрического поля (эта скорость называется дрейфовой) при равноускоренном движении из состояния покоя, равна половине максимальной, т. е. $v_d = 0.5eE\tau/m$. Более строгий вывод, учитывающий распределение свободных электронов в кристалле по энергиям, приводит к выражению

$$v_d = \frac{eE\tau}{m}.$$

Поскольку согласно модели Друде для потери электроном скорости, приобретённой в электрическом поле, достаточно одного столкновения, то $\tau = l/v$, где $v = v_t + v_d$ — полная скорость электрона, складывающаяся из тепловой v_t и дрейфовой v_d скоростей, причём обычно $v_t \gg v_d$. Заметим, что в классической модели Друде длина свободного пробега l электрона не зависит от температуры и определяется соотношением

$$l \approx \frac{1}{\pi R^2 N},$$

где N – число центров упругого рассеяния электронов (равное концентрации атомов в кристалле), πR^2 – сечение рассеяния электрона на неподвижном атоме радиуса R .

Полная плотность потока электронов (плотность электрического тока), движущихся вдоль электрического поля, может быть найдена как произведение заряда электронов на дрейфовую скорость:

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}. \quad (11.5)$$

Это выражение называется *законом Ома в дифференциальной форме*. Коэффициент σ в соотношении (11.5), называемый удельной электрической проводимостью электронного газа по Друде, равен

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (11.6)$$

Рассчитаем *коэффициент теплопроводности электронного газа*, полагая, что основная часть теплового потока в металле переносится электронами проводимости, которые подчиняются классической статистике. Подставляя в выражение для коэффициента теплопроводности идеального электронного газа

$$\lambda_e \approx \frac{1}{3} \langle v_t^2 \rangle \tau C_e$$

соотношение для теплоемкости классического электронного газа в единице объема металла

$$C_e = \frac{dU}{dT} = \frac{\left(\frac{3}{2}kTn\right)}{dT} = \frac{3}{2}kn,$$

получаем

$$\lambda_e = \frac{1}{2}nk\tau \frac{3kT}{m} = \frac{3nk^2}{2m}\tau T.$$

Отсюда выводим соотношение

$$L = \frac{\lambda_e}{\sigma T} = \frac{\frac{3}{2} \frac{nk^2\tau T}{m}}{\frac{ne^2\tau}{m} T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e}\right)^2 = \text{const}, \quad (11.7)$$

т. е. закон Видемана–Франца. В соотношении (11.7) константа $L = 1.11 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К² и получила название число Лорентца.

Модель свободных электронов Друде–Лорентца согласуется с законом Ома (11.5) и качественно соответствует некоторым экспериментальным данным по теплопроводности. Однако при сопоставлении с этими данными выявились и существенные расхождения между теорией и экспериментом. Недостатки этой классической модели были устранены в квантовой теории свободных электронов А. Зоммерфельда [2], где используется статистика Ферми–Дирака вместо распределения Максвелла в кинетическом уравнении Больцмана для электронного газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в книге основные положения молекулярной физики по коэффициентам переноса, функциям распределения и кинетике процессов тепломассопереноса при фазовых превращениях помогут молодым специалистам-теплофизикам в их исследовательской работе в области тепломассопереноса и газодинамики.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

СВЕДЕНИЯ ИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ

Определение *градиента* (grad или ∇):

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z},$$

т. е.

$$\nabla u = \vec{i} \frac{\partial u}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial u}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Векторная форма закона Фурье:

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \vec{n}_0},$$

где $\vec{n}_0$ – вектор, направленный по нормали к изотерме.

Тепловой поток может быть определен вдоль любого направления $\vec{n}$:

$$q_n = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n_0} \cos \varphi = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n}.$$

Выражение вида $q = -\lambda \partial T / \partial n$ является *скалярной* формой закона Фурье.

Если спроектировать $\vec{q}$ на координатные оси, то

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}, \quad q_z = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Эти потоки являются частями *вектора* теплового потока.

В цилиндрической системе координат

$$\nabla u = \frac{\partial u}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi + \frac{\partial u}{\partial z} \vec{e}_z.$$

Скалярное произведение двух векторов имеет вид

$$(\vec{a}, \vec{b}) = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z.$$

Дивергенция вектора $\vec{a}$ равна

$$\operatorname{div} \vec{a} = (\nabla, \vec{a}) = \nabla \cdot \vec{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z}, \quad \operatorname{div}(c\vec{a}) = c \operatorname{div} \vec{a} + (\nabla c, \vec{a}).$$

В цилиндрической системе координат

$$\operatorname{div} \vec{a} = \frac{1}{r} \frac{\partial (r a_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial a_z}{\partial z}.$$

Ротор определяется как

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{a} &\equiv [\nabla, \vec{a}] \equiv \nabla \times \vec{a} = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ a_x & a_y & a_z \\ \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \end{vmatrix} = \\ &= \vec{i} \left(\frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z} \right) + \vec{j} \left(\frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x} \right) + \vec{k} \left(\frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right). \end{aligned}$$

Дифференциальные операторы второго порядка. Оператор второго порядка *лапласиан* имеет вид

$$\Delta U = \nabla^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}.$$

В цилиндрической системе координат

$$\Delta U = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial U}{\partial z} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}.$$

С учетом соотношения $(\nabla, \nabla U) \equiv \text{div grad } U \equiv \Delta U$ уравнение теплопроводности примет вид

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \nabla T) + Q_v = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_v.$$

Тензор. Различают напряжения нормальные и касательные, составляющие тензор второго ранга $\tilde{P} \leftrightarrow P_{\mu\nu}$.

Поверхностные напряжения записываются как

$$\tilde{P}\vec{n} \equiv \tilde{P}_n = \begin{vmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{xy} & P_{yy} & P_{zy} \\ P_{xz} & P_{yy} & P_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{vmatrix},$$

координаты вектора $\vec{P}_n$

$$P_{nx} = n_x p_{xx} + n_y p_{yx} + n_z p_{zx},$$

$$P_{ny} = n_x p_{xy} + n_y p_{yy} + n_z p_{zy},$$

$$P_{nz} = n_x p_{xz} + n_y p_{yz} + n_z p_{zz}.$$

Формула Гаусса–Остроградского имеет вид

$$\iiint_V \operatorname{div} \vec{F} dV = \iint_S \vec{F} d\vec{S} \equiv \iint_S F_n dS$$

и является одним из важнейших приложений теории поля.

Также важные операции второго порядка:

$$[\nabla, \nabla u] = \operatorname{rot} \operatorname{grad} u = 0, \quad (\nabla, [\nabla \mathbf{a}]) = \operatorname{div} \operatorname{rot} \mathbf{a} = 0.$$

Приложение 2

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

M – молекулярный вес (число протонов и нейтронов для данного вещества), г/моль (моль – количество вещества, масса которого в граммах численно равна молекулярному весу (масса 1 моля $\mu = M$ г/моль)),

$N_A = 6.02 \cdot 10^{26}$ 1/кмоль – число Авогадро (число молекул в 1 кмоль вещества),

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град – постоянная Больцмана,

$\tilde{R} = 8.32 \cdot 10^3$ Дж/(град·кмоль) – универсальная газовая постоянная,

$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·град⁴) – постоянная Стефана–Больцмана,

$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка,

$$pV = n_\mu \tilde{R}T = \frac{m}{M} \tilde{R}T, \quad p = \rho \frac{\tilde{R}}{M} T, \quad p = nkT$$

– уравнение состояния идеального газа (n_μ – число молей, m – масса газа).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Байков, В. И. Теплофизика. Термодинамика и статистическая физика / В. И. Байков, Н. В. Павлюкевич. – Минск : Вышэйшая школа, 2018. – 447 с.
2. Байков, В. И. Теплофизика. Неравновесные процессы тепломассопереноса / В. И. Байков, Н. В. Павлюкевич, А. И. Федотов, А. И. Шнип. – Минск : Вышэйшая школа, 2018. – 476 с.
3. Румер, Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, Н.Ш. Рывкин. – М. : Наука, 1972. – 399 с.
4. Такопуло, Д. А. Броуновское осаждение наночастиц из неизотермического газового потока и рост покрытия в цилиндрическом реакторе / Д. А. Такопуло, С. П. Фисенко. – Минск, 2013. – 18 с. – (Препринт / Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси ; № 3).
5. Фисенко, С. П. Термофорез и броуновская диффузия наночастиц в проточном реакторе / С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко // Журн. техн. физики. – 2012. – Т. 82, № 3. – С. 23–29.
6. Бринь, А. А. Броуновское осаждение наночастиц из ламинарного газового потока в трубе / А. А. Бринь, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // Журн. техн. физики. – 2008. – Т. 78, № 9. – С. 41–45.
7. Михалевич, А. А. Стохастическое прогнозирование энергобезопасности страны / А. А. Михалевич, С. П. Фисенко

// Вестник фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь. – 2009. – № 4. – С. 93–98.

8. Лившиц, Е. М. Физическая кинетика / Е. М. Лившиц, А. П. Питаевский. – М. : Наука, 1979. – 527 с.

9. Морс, Ф. Теплофизика / Ф. Морс ; пер. с англ. Е. Б. Чудновской ; под ред. проф. А. Ф. Чудновского. – М. : Наука, 1968. – 416 с.

10. Коган, М. Н. Динамика разреженного газа / М. Н. Коган. – М. : Наука, 1967. – 440 с.

11. Уленбек, Дж. Лекции по статистической механике : пер. с англ. / Дж. Уленбек, Дж. Форд ; под ред. И. А. Квасникова. – М. : Мир, 1965. – 307 с.

12. Крайнов, В. П. Качественные методы в физической кинетике и гидродинамике / В. П. Крайнов. – М. : Высшая школа, 1989. – 223 с.

13. Силин, В. П. Введение в кинетическую теорию газов / В. П. Силин. – М. : Изд-во Физ. ин-та им. П. Н. Лебедева РАН, 1998. – 337 с.

14. Баканов, С. П. Термофорез в газах / С. П. Баканов, Б. Б. Дерягин, В. И. Ролдугин // Успехи физ. наук. – 1979. – Т. 129, вып. 2. – С. 255–278.

15. Яламов, Ю. И. Два метода построения теории термофореза крупных аэрозольных частиц / Ю. И. Яламов, М. Н. Гайдуков // Коллоид. журн. – 1976. – Т. 38, № 6. – С. 1142–1155.

16. Береснев, С. К. Термодиффузиофорез мелких аэрозольных частиц при фазовых переходах на их поверхности / С. К. Береснев, В. Г. Черняк, П. Е. Суетин // Коллоид. журн. – 1980. – Т. 42, № 3. – С. 439–444.

17. Зельдович, Я. Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. – 2-е изд., доп. – М. : Наука, 1966. – 686 с.

18. Лосев, С. А. Газодинамические лазеры / С. А. Лосев. – М. : Мир, 1977. – 202 с.

19. Павлюкевич, Н. В. Введение в теорию тепло- и массо-переноса в пористых средах / Н. В. Павлюкевич. – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2002. – 140 с.

20. Зигель, Р. Теплообмен излучением : пер. с англ. / Р. Зигель, Дж. Хауэлл ; под ред. д-ра техн. наук Б. А. Хрусталева. – М. : Мир, 1975. – 934 с.

21. Кутателадзе, С. С. Основы теории теплообмена / С. С. Кутателадзе. – 4-е изд., доп. – Новосибирск : Наука, 1970. – 658 с.

22. Физическая кинетика и процессы переноса при фазовых превращениях / Н. В. Павлюкевич, Г. Е. Горелик, В. В. Левданский, В. Г. Лейцина, Г. И. Рудин. – Минск : Наука и техника, 1980. – 280 с.

23. Действие излучения большой мощности на металлы / С. И. Анисимов, Я. А. Имас, Г. С. Романов, Ю. В. Ходыко ; под ред. А. М. Бонч-Бруевича, М. А. Ельяшевича. – М. : Наука, 1970. – 272 с.

24. Kinetics of intensive evaporation mass transfer through a porous layer / G. Gorelik, N. Pavlykevich, S. Radev, S. Stefanov // Int. J. Heat Mass Transfer. – 1993. – Vol. 36, № 13. – P. 3369–3374.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Длина свободного пробега

- молекул газа **27**
- фотона **88, 89**

Закон

- Видемана–Франца **119**
- Дарси **102**
- Дюлонга–Пти **106**
- Кирхгофа **93**
- Стефана–Больцмана **84**
- Фика **30**
- Фурье **32, 121**

Испарение в капилляре 97–100

Капиллярное давление в пористом теле 102

Кинетика массопереноса в пористых средах 100–104

Коэффициент

- броуновской диффузии **40**
- внутреннего теплообмена в пористой среде **103**
- вязкости **33**
- диффузии газа **27–30**
- кнудсеновской диффузии **69**
- лучистой теплопроводности **89**
- проницаемости **96, 97**
- степени черноты **93**

- термодиффузии **31**
- теплопроводности **32**
- эффективной теплопроводности теплоносителя **103**
- Многоскоростной континуум 17–19**
- Молекулярная эффузия 66, 67**
- Насыщенность пористой среды 100**
- Онзагера соотношения 22, 23**
- Потенциал взаимодействия 25, 26**
- Проводимость электронного газа 115–119**
- Стефановский поток 99**
- Средняя тепловая скорость молекул газа 56**
- Температура Дебая 108, 109**
- Термофорез 71, 72**
- Уравнения**
 - Больцмана **55**
 - законов сохранения **10–21**
 - распространения энергии излучения **86–91**
 - Фоккера–Планка **38–48**
- Условия скольжения 59–61**
- Формула**
 - Больцмана **65**
 - Гаусса–Остроградского **124**
 - Герца–Кнудсена **61**
 - Планка **81, 84**
- Фононная теплопроводность 110–113**
- Функции распределения**
 - Бозе–Эйнштейна **46**
 - Максвелла **43**
 - Ферми–Дирака **45**
- Число Кнудсена 58**

Научное издание

Н. В. Павлюкевич

**МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА**

Компьютерная верстка Н. В. Гринчук

Подписано в печать 20.10.2025.

Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.

Гарнитура Times New Roman.

Усл. печ. л. 7,56. Уч.-изд. л. 5,52.

Тираж 60 экз. Заказ 35.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/275 от 04.04.2014.

ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.

ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск