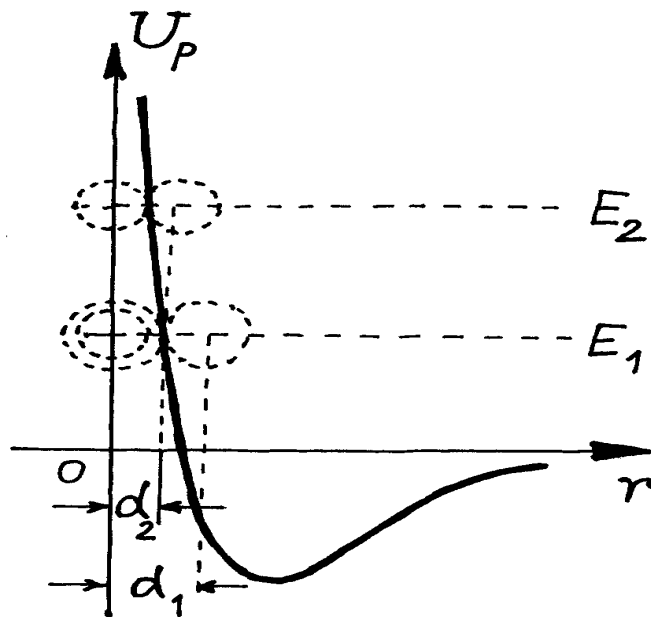


## Wykład 11

### Zjawiska transportu

#### Średnia droga swobodna

Ruchome molekuly gazu zderzają się między sobą. Pod zderzeniem rozumiemy tu oddziaływanie molekuł, wskutek czego molekuly zmieniają swoje prędkości. Oddziaływanie molekuł przy zderzeniu określa funkcja potencjalna oddziaływania, która jakościowo ma taki wygląd jak na rys.11.1.



Rys. 11.1. Funkcja potencjalna dwóch zderzających się drobin

Z rys.11.1 wynika, że dla dwóch drobin o wspólnej energii kinetycznej  $E_1$  odległość minimalna między molekułami nie może być mniejsza niż  $d_1$ . Ta odległość minimalna  $d$  nosi nazwę *efektywnej średnicy molekuly*. Z rys.11.1 widać, że im większa temperatura gazu (większa energia kinetyczna zderzających się drobin) tym mniejsza efektywna średnica

molekuły. Wprowadzenie pojęcia efektywnej średnicy molekuły daje możliwość wprowadzić przy rozważaniu zagadnień związanych ze zderzeniem drobin, model kul. W tym modelu rozpatrujemy drobinę jako kulę o średnicy  $d$ . Zderzenie będzie miało miejsce, gdy odległość między środkami będzie mniejsza niż  $d$ . Inaczej mówiąc cząsteczka jest "tarczą" dla zderzających się cząstek o powierzchni

$$\sigma = \pi d^2 .$$

Ta powierzchnia nosi nazwę *całkowitego przekroju czynnego drobin*.

*Średnia droga swobodna cząstki gazu to średnia odległość pomiędzy punktami kolejnych zderzeń cząstek.* Droga ta zależy od rozmiarów cząsteczek i od ich liczby w jednostce objętości. Oszacujemy tą średnią drogę, korzystając z modelu kul.

Niech molekula porusza się względem ścianek naczynia ze średnią prędkością  $\langle v \rangle$ .

Wtedy w czasie  $t$  cząstka "przemiatą" objętość walca  $\sigma \cdot \langle l \rangle \equiv \sigma \cdot (\langle v \rangle t)$ . Jeżeli  $n$  jest liczbą cząsteczek (molekuł) w jednostce objętości to w tym walcu cząstka może napotkać i zderzyć się z  $n_{zd}$  cząstkami:

$$n_{zd} = \sigma \langle v \rangle n \cdot t . \quad (11.1)$$

To równanie wyprowadzono w oparciu o założenie, że cząstka zderza się z nieruchomymi cząstkami. W rzeczywistości wszystkie molekuly gazu znajdują się w ruchu, a zatem liczba zderzeń będzie zależeć nie od średniej prędkości cząsteczki względem ścianek naczynia, a od średniej prędkości cząstki względem drugich cząstek. Oznaczmy prędkości dwóch ruchomych cząstek w gazie jako  $\vec{v}_1$  i  $\vec{v}_2$ . Wtedy względna prędkość dwóch molekuł wynosi

$$\vec{v}_{wzg} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 .$$

Biorąc pod uwagę, iż  $v^2 = \vec{v}^2$ , znajdujemy

$$v_{wzg}^2 = (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)^2 = v_2^2 + v_1^2 - 2v_1v_2 \cdot \cos \alpha ,$$

gdzie  $\alpha$  jest kątem między wektorami  $\vec{v}_1$  i  $\vec{v}_2$ .

Korzystając z twierdzenia, iż średnia wartość sumy składników jest równa sumie średnich wartości składników zapiszemy

$$\langle v_{wzg}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2\langle v_1v_2 \cdot \cos \alpha \rangle . \quad (11.2)$$

Zakładając, że rozrzut wartości prędkości cząstek nie zależy od rozrzutu kąta  $\alpha$ , ostatni człon w (11.2) możemy zapisać w postaci

$$\langle v_1 v_2 \cdot \cos \alpha \rangle = \langle v_1 \rangle \langle v_2 \rangle \cdot \langle \cos \alpha \rangle .$$

Średnia wartość  $\cos \alpha$  jest równa

$$\langle \cos \alpha \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha \cdot d\alpha = \frac{1}{2\pi} \sin \alpha \Big|_0^{2\pi} = 0 .$$

A zatem, przypuszczając, że  $\langle v_2^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle \equiv \langle v \rangle^2$  ze wzoru (11.2) otrzymujemy

$$\langle v_{wzg} \rangle \equiv \sqrt{\langle v_{wzg}^2 \rangle} = \sqrt{2} \cdot \langle v \rangle .$$

Po podstawieniu  $\langle v_{wzg} \rangle$  do wzoru (11.1), zamiast  $\langle v \rangle$  znajdujemy

$$n_{zd} = \langle v_{wzg} \rangle n \sigma \cdot t = \sqrt{2} \langle v \rangle n \sigma \cdot t . \quad (11.3)$$

Z określenia średnia droga swobodna to jest średnia odległość pomiędzy punktami kolejnych zderzeń. A zatem jest ona równa całkowitej odległości przebywanej przez cząstkę podzielonej przez liczbę zderzeń

$$\lambda \equiv \frac{\langle l \rangle}{n_{zd}} = \frac{\langle v \rangle t}{\sqrt{2} \langle v \rangle n \sigma t} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} . \quad (11.4)$$

Oszacujemy  $\lambda$  i  $n_{zd}$  dla cząstek powietrza. Załóżmy, że  $d = 2 \cdot 10^{-8}$  cm i w temperaturze 273 K pod ciśnieniem 1 atm -  $\langle v \rangle = 10^5$  cm/s,  $n = 3 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Wówczas średnia droga swobodna jest równa  $2 \cdot 10^{-5}$  cm (około 1000d). Odpowiednia częstość zderzeń wynosi  $5 \cdot 10^9$ /s.

### Zjawiska transportu

Dotychczas zajmowaliśmy się tylko układami w stanie równowagi czyli w stanie w którym żaden z parametrów potrzebnych do makroskopowego opisu układu nie zależy od czasu. Teraz zapoznamy się z bardzo uproszczonym opisem zjawisk, które zachodzą, gdy układ dąży do takiego stanu równowagi. W zjawiskach tych mamy zawsze do czynienia z *przenoszeniem* (transportem): materii; energii; pędu albo ładunku elektrycznego.

Wszystkie zjawiska transportu opisujemy w pierwszym przybliżeniu za pomocą równania różniczkowego, które przedstawia *propagację pewnej wielkości fizycznej  $\varphi$  w kierunku osi  $x$  mającą na celu osiągnięcie stanu równowagi*

$$j = -K \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (11.5)$$

gdzie  $j$  jest gęstością strumienia wielkości  $\varphi$  (gęstość prądu),  $K$  jest stałą charakteryzującą daną sytuację fizyczną. Stałą  $K$  wiążemy z właściwościami *mikroskopowymi* rozpatrywanego układu statystycznego, z tzw. *współczynnikami transportu*. Wiążą się one z nośnikami np. cząsteczkami gazu, elektronami w metalu.

Rozważmy kilku podstawowych zjawisk transportu.

- *Dyfuzja w gazie* związana jest z przenoszeniem cząstek w kierunku obszarów o mniejszej koncentracji  $n$  (*dążenie do wyrównania koncentracji cząstek*). Opisuje to zjawisko równanie dyfuzji:

$$j_D = -D \frac{\partial n}{\partial x} = -D \text{grad}(n),$$

gdzie  $j_D$  jest gęstość strumienia cząstek,  $n$  - koncentracja cząstek. Równanie to znane jest pod nazwą *prawa Ficka*. Współczynnik dyfuzji  $D$  dla rozrzedzonego gazu ma postać

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda$$

i jest wprost proporcjonalny do drogi swobodnej  $\lambda$  i prędkości średniej  $\langle v \rangle$  cząstek.

- *Przewodnictwo cieplne* to jest zjawisko związane z transportem energii, wskutek ruchu cząstek w kierunku obszaru o niższej temperaturze  $T$  (*dążenie do wyrównania temperatury*). Zjawisko przewodnictwa cieplnego opisuje równanie (*prawo Fouriera*)

$$j_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} = -\kappa \text{grad}(T),$$

gdzie  $j_Q$  jest gęstością strumienia ciepła,  $\kappa$  jest *współczynnikiem przewodnictwa cieplnego*. Dla rozrzedzonego gazu współczynnik przewodnictwa cieplnego wynosi

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle c_V \lambda$$

i jest wprost proporcjonalny do drogi swobodnej  $\lambda$  i prędkości średniej  $\langle v \rangle$  cząstek oraz do ciepła właściwego  $c_V$  jednostki masy gazu i jego gęstości  $\rho$ .

- *Lepkość gazu* (albo cieczy) związana jest z przenoszeniem pędu między warstwami gazu o różnych prędkościach (*dążenie do wyrównania prędkości cząstek*). Lepkość gazu opisuje równanie (*prawo Newtona*)

$$j_p = -\eta \frac{\partial u}{\partial x} = -\eta \text{grad}(u) ,$$

gdzie  $u$  jest prędkością (unoszenia) warstwy. *Współczynnik lepkości* dla rozrzedzonego gazu wynosi

$$\eta = \frac{1}{3} n \langle v \rangle m \lambda$$

i jest wprost proporcjonalny do drogi swobodnej  $\lambda$  i prędkości średniej  $\langle v \rangle$  cząstek oraz do masy molekuly gazu  $m$  i koncentracji  $n$  drobin gazu.

- *Przewodnictwo elektryczne* to jest przenoszenie ładunku elektrycznego w wyniku ruchu elektronów (*dążenie do wyrównania potencjałów elektrycznych*). Równanie przewodnictwa elektrycznego (*prawo Ohma*) ma postać

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = \frac{1}{\rho} \mathbf{E} = -\sigma \text{grad}V ,$$

gdzie *przewodność elektryczna*  $\sigma$  jest dana wyrażeniem

$$\sigma = \frac{nq^2}{m} \tau = \frac{nq^2 \lambda}{m \langle v \rangle} .$$

W tym wzorze  $\lambda$  - droga swobodna a  $\langle v \rangle$  - prędkość średnia elektronów,  $m$  - masa elektronu i  $n$  - koncentracja elektronów.

Warto podkreślić, że wszystkie współczynniki transportu zależą od temperatury (poprzez prędkość średnią  $\langle v \rangle$ , średnią drogę swobodną  $\lambda$  itd.).

### **Kinetyczna teoria zjawisk transportu w gazach**

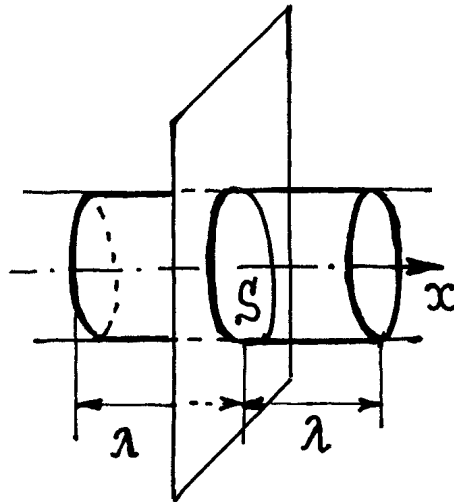
Zapoznamy się z bardzo uproszczonym opisem zjawisk transportu w gazach na podstawie teorii kinetycznej gazów.

*Dyfuzja.* Rozważmy w gazie dowolną objętość  $V$  i niech w tej objętości istnieje  $N = nV$  cząstek. Tu przez  $n$  oznaczyliśmy koncentrację cząstek gazu. Spośród  $N$  cząstek w średnim tylko  $N/3$  molekuł poruszają się w kierunku osi  $x$ . Z tych  $N/3$  molekuł w jedną stronę porusza się  $N/6$  cząstek. Druga połowa cząstek ( $N/6$ ) porusza się w przeciwnym kierunku. A zatem liczba cząstek w jednostce objętości poruszających się w jedną stronę (koncentracja cząstek) wynosi  $n_x = N/6V = n/6$ .

Przypuśćmy, że w gazie wzdłuż osi  $x$  istnieje gradient koncentracji cząstek  $n(x)$ . Wybierzemy w gazie dowolną powierzchnię  $S$ , prostopadłą do osi  $x$  i dla uproszczenia założmy, że w pobliżu tej powierzchni zmiany koncentracji  $n(x)$  cząstek możemy opisać zależnością

$$n(x) = n + \frac{\partial n}{\partial x} \cdot x . \quad (11.6)$$

Tu  $n$  - koncentracja cząstek w miejscu gdzie znajduje się powierzchnia  $S$ .



Rys. 11.2. Dyfuzja cząstek gazu

Oznaczmy średnią prędkość cząstek w kierunku osi  $x$  jako  $\langle v \rangle$ , wtedy bez zderzenia z innymi cząstkami każda cząstka będzie poruszała się w średnim czasie  $dt = \lambda / \langle v \rangle$ , gdzie  $\lambda$  jest drogą swobodną cząstek. A zatem, w kierunku osi  $x$  przez wybraną powierzchnię  $S$  przejdą te cząstki które w początkowej chwili znajdowały się w objętości walca  $2Sdt\langle v \rangle = 2S\lambda$  (rys.11.2). Dwójka tu powstała z tego, że cząstki gazu przelatują przez powierzchnię  $S$  z lewej i prawej stron. Wtedy strumień cząstek przechodzących przez tę powierzchnię za czas  $dt$  będzie wynosił

$$j_D \cdot Sdt = \frac{1}{6}[n(x = -\lambda) - n(x = \lambda)] \cdot Sdt\langle v \rangle . \quad (11.7)$$

Współczynnik  $1/6$  tu powstał z tego, że tylko  $1/6$  część molekuł porusza się w kierunku osi  $+x$  lub osi  $-x$ . Po podstawieniu (11.6) do (11.7) otrzymujemy *prawo Ficka*

$$j_D = -\frac{1}{3} \frac{\partial n}{\partial x} \lambda \langle v \rangle \equiv -D \frac{\partial n}{\partial x} . \quad (11.8)$$

Współczynnik dyfuzji  $D$  ma postać

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda . \quad (11.9)$$

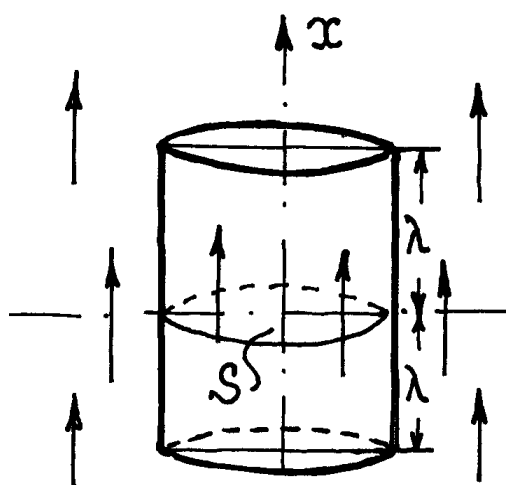
Widzimy, że współczynnik dyfuzji  $D$  jest wprost proporcjonalny do drogi swobodnej  $\lambda$  i prędkości średniej  $\langle v \rangle$  cząstek.

*Przewodnictwo cieplne* . Rozważmy gaz i przypuśćmy, że w gazie wzdłuż osi  $x$  istnieje gradient temperatury  $T(x)$ . Wybierzemy w gazie dowolną powierzchnię  $S$ , prostopadłą do osi  $x$  i dla uproszczenia założmy, że w pobliżu tej powierzchni zmiany temperatury gazu  $T(x)$  możemy opisać zależnością

$$T(x) = T + \frac{\partial T}{\partial x} \cdot x . \quad (11.10)$$

Tu  $T$  - temperatura gazu w miejscu gdzie znajduje się powierzchnia  $S$ . Założmy, że koncentracja cząstek  $n$  po obu stronach od powierzchni  $S$  jest taka sama, a średnia energia kinetyczna molekuly poruszającej się w kierunku osi  $x$  wynosi (zasada ekwipartycji energii)

$$E = \frac{1}{2} kT . \quad (11.11)$$



Rys.11.3. Przewodnictwo cieplne

Jeżeli oznaczymy średnią prędkość cząstek jako  $\langle v \rangle$ , wtedy za czas  $dt = \lambda / \langle v \rangle$  przez wybraną powierzchnię  $S$  przejdą te cząstki które w początkowej chwili znajdowały się w objętości walca  $2Sdt\langle v \rangle = 2S\lambda$  (rys. 11.3). Dwójka tu powstała z tego, że cząstki gazu przelatują przez powierzchnie  $S$  z górnej i dolnej stron. Wtedy strumień energii cieplnej przenoszony przez tą powierzchnie za czas  $dt$  będzie wynosił

$$j_Q \cdot Sdt = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{2} k [T(x = -\lambda) - T(x = \lambda)] n \cdot Sdt \langle v \rangle . \quad (11.12)$$

Współczynnik  $1/6$  tu powstał z tego, że tylko  $1/6$  część molekuł porusza się w kierunku osi  $+x$  lub osi  $-x$ . Po podstawieniu (11.10) do (11.12) otrzymujemy *prawo Fouriera*

$$j_Q = -\frac{1}{6} \frac{\partial T}{\partial x} kn\lambda \langle v \rangle \equiv -\kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial x} . \quad (11.13)$$

Współczynnik przewodnictwa cieplnego ma postać



$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \cdot \left( \frac{kn}{2} \right). \quad (11.14)$$

Zgodnie z (11.11) wewnętrzna energia jednego grama gazu jest równa

$$U = \frac{1}{2} kT \cdot N_g, \quad (11.15)$$

gdzie  $N_g$  - liczba molekuł w gramie gazu.

Biorąc pod uwagę (11.15), dla ciepła właściwego wagowego (na gram) gazu otrzymujemy

$$c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2} k N_g. \quad (11.16)$$

Wzór (11.16) określa ciepło właściwe jednostki masy gazu (jednego grama). A zatem, ciepło właściwe gazu o masie  $\rho V$ , gdzie  $\rho$  jest gęstością gazu, wynosi

$$c_V \rho V = \frac{1}{2} k N_V. \quad (11.17)$$

Tu  $N_V$  - liczba molekuł w objętości  $V$  gazu.

Ze wzoru (11.17) wynika

$$c_V \rho = \frac{1}{2} k \frac{N_V}{V} = \frac{1}{2} kn. \quad (11.18)$$

Po podstawieniu (11.18) do (11.14) znajdujemy

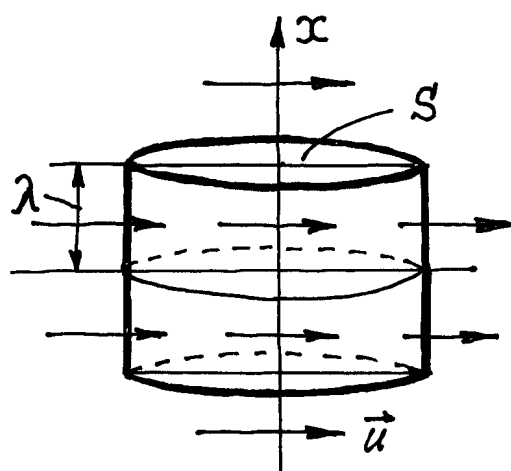
$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \cdot \rho \cdot c_V. \quad (11.19)$$

Widzimy, że współczynnik przewodnictwa cieplnego jest wprost proporcjonalny do drogi swobodnej  $\lambda$  i prędkości średniej  $\langle v \rangle$  cząstek oraz do ciepła właściwego  $c_V$  gazu.

*Lepkość gazu* (albo cieczy). Ruch molekuł gazu możemy podzielić na ruch chaotyczny, przypadkowy (ruchy Browna) i ruch uporządkowany, związany z przepływem gazu albo cieczy jako całości. Prędkość takiego uporządkowanego ruchu  $u$  gazu (cieczy) jest znacznie mniejsza niż średnia prędkość molekuł  $\langle v \rangle$  gazu. Ruch uporządkowany przypomina ruch cienkich warstw, których prędkości są różne. Rozważmy dwie takie warstwy gazu

(cieczy) płynącego w kierunku prostopadłym do osi  $x$ . Niech prędkość jednej warstwy jest równa  $u_1$ , a prędkość drugiej warstwy -  $u_2 > u_1$ . Wskutek istnienia przypadkowych ruchów Browna, molekuly z jednej warstwy przechodzą do drugiej warstwy tracąc przy tym albo zwiększając swój pęd. Wynikiem tego procesu wewnętrznego "tarcia" warstw jest wyrównanie prędkości różnych warstw. Zjawisko to nosi nazwę *lepkości gazu*.

Rozważmy gaz płynący wzdłuż osi prostopadłej do osi  $x$  i przypuśćmy, że w gazie wzdłuż osi  $x$  istnieje gradient prędkości  $u(x)$  (przypomnijmy, że wektor prędkości  $\vec{u}$  ma kierunek prostopadły do osi  $x$ ).



Rys.11.4. Lepkość gazów

Wyberzemy w gazie powierzchnie  $S$ , prostopadłą do osi  $x$  i dla uproszczenia założmy, że w pobliżu tej powierzchni zmiany prędkości gazu  $u(x)$  możemy opisać zależnością

$$u(x) = u + \frac{\partial u}{\partial x} \cdot x \quad (11.20)$$

Tu  $u$  - prędkość gazu w miejscu gdzie znajduje się powierzchnia  $S$ .

Założmy, że koncentracja cząstek  $n$  po obu stronach od powierzchni  $S$  jest taka sama. Jeżeli oznaczmy średnią prędkość cząstek jako  $\langle v \rangle$ , wtedy za czas  $dt = \lambda / \langle v \rangle$  przez wybraną

powierzchnię  $S$  przejdą z jednej strony na drugą te cząstki które w początkowej chwili znajdowały się w objętości walca  $Sdt\langle v \rangle = S\lambda$  (rys.11.4) . Liczba tych cząstek wynosi

$$N = \frac{1}{6}n \cdot \langle v \rangle Sdt . \quad (11.21)$$

Przypomnimy, że współczynnik  $1/6$  tu powstał z tego, że tylko  $1/6$  część molekuł porusza się w kierunku osi  $+x$  lub osi  $-x$ . Wskutek przejścia molekuł z jednej warstwy do drugiej zajdzie przenoszenie pędu

$$j_p \cdot Sdt = Nm[u(x = -\lambda) - u(x = \lambda)] , \quad (11.22)$$

gdzie  $m$  jest masa molekuly.

Po podstawieniu do (11.22) wzorów (11.20) i (11.21) otrzymujemy prawo Newtona

$$j_p = -\frac{1}{3}nm\langle v \rangle \lambda \frac{du}{dx} = -\eta \cdot \frac{du}{dx} . \quad (11.23)$$

Tu

$$\eta = \frac{1}{3}nm\langle v \rangle \lambda . \quad (11.24)$$

jest współczynnikiem lepkości gazu.

Biorąc pod uwagę, że

$$\rho = nm$$

jest gęstością gazu, współczynnik lepkości możemy zapisać w postaci

$$\eta = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda \rho . \quad (11.25)$$