

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

А. П. Ершов

10 марта 2010 г.

## Глава 4

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ

### 4.1 Потенциальная энергия молекул. Фазовые переходы

Молекулы и атомы – это электрические системы, сделанные из положительных и отрицательных зарядов. Суммарный заряд нулевой, поэтому на больших расстояниях молекулы практически не взаимодействуют. Но на расстояниях, сравнимых с размерами молекул, играет роль конфигурация ядер и электронов, и взаимодействие появляется.

Как правило, потенциальная энергия взаимодействия отрицательна на больших и «средних» расстояниях, что соответствует притяжению (рис. 4.1). В результате практически все вещества могут существовать в виде конденсированных фаз – жидкой и твердой (твердых бывает несколько). На малых расстояниях потенциальная энергия положительна и велика. С этим связано сравнительное постоянство плотности конденсированных фаз (несжимаемость). Частицы взаимодействуют не обязательно попарно, но более сложные взаимные влияния не вносят качественных изменений.

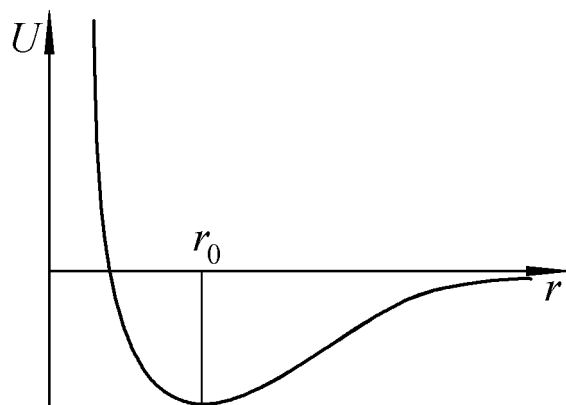


Рис. 4.1.

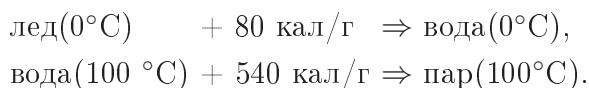
Оценим характерную потенциальную энергию в минимуме кривой. Если кастрюля с водой нагревается на плите за 10 мин, то энергия воды возрастает на  $1 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{град})\cdot 80 \text{ град} = 80 \text{ кал}/\text{г} \approx 320 \text{ Дж}/\text{г}$ . Если продолжать нагревание, вода выкипит примерно за час, когда на грамм придется  $480 \text{ кал} \approx 2000 \text{ Дж}$ , а на молекулу  $\varepsilon = 2 \cdot 10^3 \cdot 18/6 \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ . Столько надо затратить для отрыва каждой молекулы от остальной воды. При межмолекулярном расстоянии  $d \simeq 1 \text{ \AA}$  сила взаимодействия будет порядка  $\varepsilon/d \approx 6 \cdot 10^{-10} \text{ Н}$ . Это, конечно, величины малые, но они и приходится на молекулу,

весьма малый объект. Точное значение теплоты испарения воды 540 кал/г близко к нашей оценке.

Сравним энергию  $\varepsilon$  с энергией теплового движения  $kT$ . При нормальной температуре  $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 4 \cdot 10^{-21}$  Дж примерно на порядок меньше  $\varepsilon$ . Ясно, что если  $kT$  станет сравнимо с  $\varepsilon$  или больше, то молекулы не смогут собираться в одно целое: тепловое движение приведет к распаду тела.

С другой стороны,  $\varepsilon$  должна быть меньше характерной энергии химической связи. Это следует из того, что молекулы при образовании жидкости или твердого тела, в общем, сохраняют свой суверенитет. Жидкая вода все равно состоит, в преобладающей степени, из молекул  $H_2O$ . Вступая же в соединения, молекулы обмениваются атомами, то есть происходит более серьезное взаимодействие. Химическую энергию можно оценить из теплоты сгорания топлива. Двигатель автомобиля расходует 10 л на 100 км, или при скорости 100 км/ч приблизительно 2,5 г/с бензина. Мощность двигателя около 100 л.с., или примерно 75 кВт, т.е. каждый грамм дает около 30 кДж работы, или 7500 калорий. В реакции, кроме топлива, элементный состав которого недалек от  $CH_2$ , участвует кислород. При образовании нормальных продуктов  $CO_2$  и  $H_2O$  на три атома топлива потребляется три атома кислорода, или на грамм топлива около 3 граммов кислорода. Работа, получаемая на 1 г смеси топлива и окислителя, меньше примерно вчетверо. С другой стороны, под мощностью и работой двигателя понимаются механические величины, а в реакции производится больше в соответствии с кпд цикла; при кпд  $\eta = 1/4$  получаем оценку теплоты реакции 30 кДж/г, или 7500 кал/г. Эта величина действительно превышает теплоту испарения (500 кал/г) более чем на порядок.

Твердое тело мало отличается от жидкости по плотности. Поэтому фазовый переход между ними требует меньших затрат тепла, например, при плавлении льда 80 кал/г. В общем, фазовый переход требует затраты определенной теплоты  $L$ , называемой **скрытой** теплотой<sup>1</sup>. При обратном направлении перехода такая же теплота выделяется. Слово «скрытая» обозначает, что тепло идет не на повышение температуры, а на отрыв молекул и переход их в другую фазу. Это можно записать в виде «реакции»:



Например, теплоемкость льда около 0,5 кал/(г·град). Пусть весенним утром температура снега поднялась от  $-5^\circ\text{C}$  до  $0^\circ\text{C}$ , скажем, за три часа. Если бы она продолжала подниматься в том же темпе, то стала бы положительной, и через мгновение весь снег растаял бы. В наших условиях это – стихийное бедствие. Потоки воды глубиной порядка метра смыли бы все здания. На самом же деле после достижения температуры равновесия фаз тепло идет на фазовый переход, а температура не меняется. Для расплавления снега надо затратить 80 кал/г, столько же, сколько надо для нагрева льда на 160 градусов. За день такое количество энергии не набирается. Поэтому тает только

<sup>1</sup> $L$  от Latent – скрытая, иногда используется обозначение  $\lambda$ .

часть снега, а за ночь он опять замерзает; в результате таяние занимает около месяца. Точно так же рост температуры воды в чайнике прекращается после нагрева до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , иначе мгновенно вода обратилась бы в пар.

Молекулы с ростом температуры начинают двигаться быстрее, и оторвать их становится легче. Теплота фазового перехода уменьшается с температурой. Это не может продолжаться сколько угодно: при некоторой температуре  $L$  обратится в нуль. Тогда «холодная» фаза не будет существовать. Подробнее рассмотрим эти явления в следующем параграфе.

## 4.2 Кривые фазового равновесия

Для определенности возьмем переход жидкость-пар. Пусть на пол вылили ведро воды. С поверхности жидкости вылетают наиболее энергичные молекулы, преодолевая потенциальный барьер. Вначале воздух не содержит водяных паров. Поэтому количество жидкости будет уменьшаться: лужа высыхает.

Со временем количество молекул воды в воздухе растет. Начнется обратный процесс: из воздуха молекулы начнут возвращаться в жидкость. Если объем помещения невелик, то воды хватит, чтобы заполнить его паром с такой плотностью, что процессы испарения и конденсации взаимно уравниваются. Вода улетучивается из открытого стакана, но не из закрытой бутылки.

Поток испаряющихся молекул (шт/(см<sup>2</sup>·сек)) для данной жидкости зависит практически только от температуры:  $j_L = j_L(T)$ . (Внешнее давление может влиять только в том духе, что сжимает жидкость и изменяет потенциальную энергию, то есть очень слабо). Поток возвращающихся из газовой фазы молекул  $j_G$  зависит еще и от давления пара над поверхностью жидкости. Если каждая молекула прилипает, то  $j_G$  — это попросту число ударов о стенку и порядка  $nv_T/6 \propto n\sqrt{T}$ . Плотность  $n$  удобнее выразить через давление и температуру,  $n \propto P/T$ , так что  $j_G = j_G(P, T)$ . Если вероятность прилипания меньше единицы, она также может зависеть от температуры и (довольно слабо) от давления, и  $j_G$  остается функцией  $P, T$ .

В равновесии  $j_L(T) = j_G(P, T)$ , что задает связь между давлением и температурой. Например, при единичной вероятности прилипания и в приближении  $j_G = nv_T/6 = (P/6kT) \cdot \sqrt{3kT/m}$  эта связь выглядит так:

$$P = 6\sqrt{mkT/3} \cdot j_L(T)$$

для любой зависимости  $j_L(T)$ . Поскольку обе фазы в равновесии находятся явно при одном давлении, для рассмотрения фазовых переходов удобны  $P - T$  диаграммы (рис.

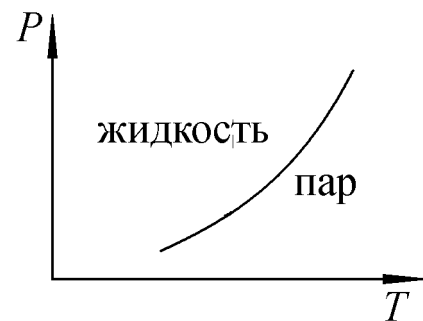


Рис. 4.2.

4.2). На такой диаграмме получится линия – кривая фазового равновесия<sup>2</sup>. Только на этой линии фазовые переходы равновесны. Если же параметры отклоняются от кривой равновесия, то преобладает либо испарение, либо конденсация. Пар в равновесии называется насыщенным, а линия равновесия фаз еще называется линией насыщения.

Жидкость испаряется при любой температуре. Но при некоторой температуре давление насыщенных паров достигает атмосферного. Тогда атмосфера не может задавить зародыш пузыря, если он появился. Жидкость уже может испаряться не только с поверхности, а даже внутрь себя. В ней возникают быстро растущие и всплывающие пузыри пара, которые тут же заменяются новыми. Такой процесс называется **кипением**. Он гораздо быстрее обычного испарения. В остальном атмосфера обыкновенно почти не влияет на фазовый переход; важно только парциальное давление паров<sup>3</sup>.

Кривая равновесия жидкости и пара не может продолжаться вверх неограниченно. Тепловое движение при высоких температурах разрушает жидкость, а плотность пара растет. Поэтому кривая заканчивается в некоторой **критической точке**. В этой точке обращается в нуль теплота испарения и теряется разница между жидкостью и паром. Критические параметры воды:  $P = 220$  атм,  $T = 374$  °C = 647 К,  $\rho = 0,3$  г/см<sup>3</sup>. В паровых котлах стараются не допускать перегрева воды «правее» линии равновесия, так как жидкость отводит тепло от нагревающей поверхности гораздо лучше, чем газ (одно дело просто выйти зимой на воздух, другое – окунуться в прорубь). Так как для КПД выгодна высокая температура, то приходится создавать в котлах высокие давления  $\sim 100$  атм.

Представим себе цилиндр с каплей жидкости и ее паром, замкнутый поршнем. Будем нагревать жидкость при постоянном давлении, начиная с точки левее кривой равновесия. Тогда вначале давление насыщенных паров меньше заданного, и пара над поршнем не будет – внешнее давление загонит весь пар в жидкость. Температура жидкости растет, пока не дойдет до равновесной при данном давлении. После этого начнется испарение с поверхности. Появится поверхность раздела, объем пара будет возрастать, выталкивая поршень, а температура будет постоянна. Наконец, испарится вся жидкость, и весь увеличенный объем заполнится паром. Далее снова начнет расти температура: пар будет нагреваться, как положено газу. На рис. 4.3 изображающая точка как бы «застрянет» на некоторое время на кривой равновесия.

Теперь будем нагревать жидкость, одновременно увеличивая давление, чтобы поверхность раздела не возникала. Можно нагреть жидкость, обойдя критическую точку, а дальше постепенно, продолжая нагрев, снизить давление до начального. Это уже получится газ. В результате мы испарим жидкость, так и не увидев резкой границы фаз – она перейдет в газ непрерывным образом. Например, планета Юпитер не имеет поверхности, то есть температура и давление при спуске изменяются так, что критическая точка обходится. В некотором смысле между газом и жидкостью нет принципиальной разницы.

<sup>2</sup>Поскольку  $P = nkT$ , а  $n$  пара растет с температурой, это именно будет кривая.

<sup>3</sup>Влияние «постороннего» давления существенно вблизи критической точки, рассматриваемой ниже.

Для фазового перехода между жидкой и твердой фазой имеется своя кривая равновесия. Две кривые: жидкость-газ и жидкость – твердая фаза пересекаются в некоторой **тройной точке**. В ней одновременно сосуществуют жидкая, твердая и газообразная фазы. Тройная точка воды:  $P = 4,58$  мм рт.ст.,  $T = 0,01$  °С. Из этой же точки выходит кривая равновесия газ-твердая фаза.

Практически все вещества имеют несколько твердых фаз, или **модификаций**, отличающихся строением кристаллической решетки. Между твердыми фазами тоже бывают переходы. Например, линия равновесия алмаз-графит:  $P = 20 + 20 \cdot T$ , где давление выражено в килобарах, температура – в тысячах К. Примерно при 100 кбар, 4000 К находится тройная точка алмаз-графит-жидкость. Алмаз – это плотная фаза, устойчивая при высоких давлениях. Мы живем при условиях устойчивости графита. Тем не менее алмазы попадаются, хотя и редко. Они, строго говоря, должны превратиться в графит, но пока не успели. Такие фазы называют метастабильными. Переход алмаза в графит при атмосферном давлении становится заметным начиная с 1200 К, а при 2100 графитизация происходит за секунды.

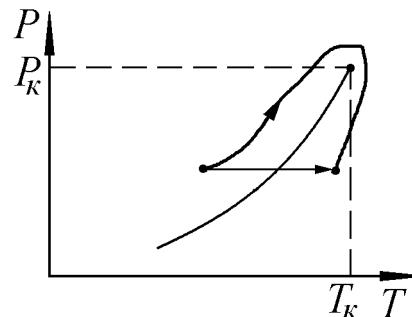


Рис. 4.3.

Алмаз можно синтезировать при высоких давлениях и температурах. Если после образования алмаза охладить его, а затем сбросить давление, то графитизации не произойдет. Примерно с 1960 г. алмазы производят в специальных прессах. Позднее найдены способы взрывного синтеза, причем не только из графита, но и прямо из «лишнего» углерода взрывчатого вещества.

Сейчас известно 10 твердых фаз воды (льда). Все они, кроме обычного льда  $I^4$ , плотнее жидкой воды в областях сосуществования и стабильны при умеренно высоких давлениях (единицы – десятки кбар). Такие условия возможны в недрах некоторых крупных спутников планет – гигантов.

Довольно необычный материал – плутоний, имеющий при атмосферном давлении, в интервале температур менее 600 градусов, 6 твердых модификаций. При переходах между ними меняется объем, иногда довольно резко. На ранних этапах атомного проекта это затрудняло получение плутония: при расширении лопались тигли.

### 4.3 Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

На  $P$ – $V$  диаграмме фазовый переход выглядит тоже поучительно. При изотермическом сжатии пара сначала давление растет по гиперболе, как у газа (рис. 4.4).

Когда оно вырастет до давления насыщенного пара, начнется конденсация. Объем сжимается далее при постоянном давлении, пар загоняется в жидкость. На этом участке изотерма совпадает с изобарой. Когда фазовый переход закончится, начнется очень

<sup>4</sup>Тоже имеющего две модификации – гексагональную  $II$  и кубическую  $III$ .

резкое повышение давления – сжатие жидкости. При более высокой температуре надо сжать пар сильнее, поэтому правый излом изотермы переместится влево. Левый излом перемещается вправо (тепловое расширение жидкости). В результате на  $P - V$  диаграмме выделяется куполообразная область сосуществования жидкой и твердой фаз. Вершина купола – **критическая точка** К. Здесь хорошо видно, что, кроме скрытой теплоты (энергии), фазы отличаются еще и объемами.

На  $P - T$  диаграмме область равновесия выглядела как известная уже линия равновесия. Картинка на  $P - V$  диаграмме позволяет найти уравнение этой линии. Возьмем две близкие изотермы. Тогда точки 1234 образуют практически цикл Карно. Работа цикла равна  $\Delta P \cdot (V_G - V_L) = \eta \cdot L = L\Delta T/T$ . Получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_G - V_L)}.$$

Это и есть уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Удобно рассмотреть единицу массы вещества, например грамм. Тогда  $L$  – удельная теплота перехода,  $V_G$  и  $V_L$  – удельные объемы обеих фаз (то есть объем единицы массы,  $1/\rho$ ). Зная  $L$ ,  $T$  и удельные объемы при данной температуре, можно найти наклон линии  $P(T)$ , то есть предсказать давление равновесия при другой температуре. Перемещаясь в эту точку и повторяя расчет, можно построить всю кривую. В общем случае вместо  $(V_G - V_L)$  надо ставить изменение объема при фазовом переходе  $\Delta V$ .

Например, для перехода алмаз-графит (Diamond – Graphite)  $V_D = 1/3,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{Gr} = 1/2,3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $L = 435 \text{ кал/моль} = 150 \text{ Дж/г}$  получим  $dP/dT \approx 20 \text{ атм/град}$ , если взять  $T = 500 \text{ К}$ . Это совпадает с приведенным выше наклоном  $20 \text{ кбар/1000 К}$ . Конечно, для точного расчета кривой надо учитывать изменение теплоты перехода  $L$  и удельных объемов с температурой.

Вода – одно из немногих веществ, у которых твердая фаза (лед) легче жидкой<sup>5</sup>. Замерзание льда приводит к разрыву труб, баков и пр. Удельный объем льда  $1,1 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $dP/dT \approx 80 \cdot 4,2 / (273 \cdot (1,1 - 1) \cdot 10^{-6}) = 1,2 \cdot 10^7 \text{ Па/град} = 120 \text{ атм/град}$ . С повышением давления температура плавления льда снижается (у «нормальных» веществ должна повышаться), под ледником толщиной 1 км примерно на градус. Но если давление на подошву неравномерное, то в точках опоры ледник может испытывать местное таяние, способствующее его медленному течению. Такие же концентрации давления помогают кататься на коньках: под коньком образуется жидкая пленка (в основном все же от трения).

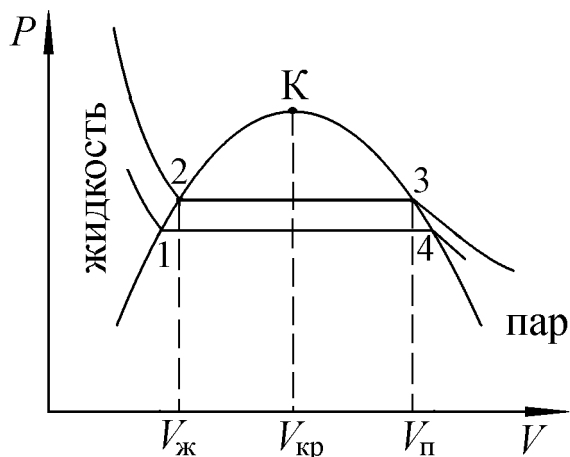


Рис. 4.4.

<sup>5</sup>Еще расширяются при затвердевании висмут и плутоний.

Рассмотрим линию равновесия вода – пар:  $dT = dP \cdot T(V_G - V_L)/L$ . Здесь можно пренебречь объемом жидкости, а  $V_G = RT/\mu P$ . Тогда получаем  $dT/T = (RT/\mu L) \cdot dP/P \approx 0,08 \cdot dP/P$ . При заметном падении давления  $\approx 10\%$  на высоте порядка километра температура кипения уменьшится примерно на 3 К. При известной  $L(T)$  зависимость интегрируется. На небольших температурных интервалах можно считать  $L$  постоянной. Тогда  $P = P_0 \cdot \exp((\mu L/R) \cdot (1/T_0 - 1/T))$ .

Скачок объема при фазовом переходе приводит к раковинам при литье, и т.п. Есть гипотеза, что землетрясения вызываются, хотя бы частично, подземными фазовыми переходами между твердыми фазами.

## 4.4 Поверхностный слой. Капиллярные явления

Каждая молекула в жидкости притягивается к соседним. В объеме силы притяжения с разных сторон в среднем компенсируются. Другое дело на поверхности: там результирующая сила притяжения направлена в среднем внутрь. Если приготовить однородный объем жидкости, то поверхностный слой начнет сжимать внутреннюю часть объема. В объеме повысится плотность (почти незаметно) и возрастет давление. Этот перепад давления будет противодействовать притяжению в поверхностном слое. Таким образом, достигнется механическое равновесие. Тем не менее поверхностный слой отличается от остальной массы энергетически. Если характерная величина «втягивающей» силы  $f$ , то поверхностные молекулы будут обладать избытком энергии порядка  $fd$ , где  $d$  – толщина поверхностного слоя. Разумно принять  $d$  равной межчастичному расстоянию в жидкости  $n^{-1/3}$  (или размеру молекулы, который мы так и оценивали). Если одна молекула имеет  $fd$  «лишней» энергии, то на единицу площади поверхностного слоя придется  $\simeq n \cdot n^{-1/3} \cdot fd = n^{2/3} \cdot fd$  избыточной энергии, а на площадь  $S$  выйдет  $\simeq n^{2/3} \cdot fd \cdot S = \sigma S$ .

Величина  $\sigma$  – свойство жидкости – называется коэффициентом поверхностного натяжения. Для оценки  $\sigma$  вспомним, что характерная энергия испарения  $\varepsilon$  порядка  $6 \cdot 10^{-20}$  Дж. Скорее всего,  $\varepsilon$  в несколько раз, скажем в шесть, больше, чем  $fd$ , так как  $\varepsilon$  – это взаимодействие со всеми соседями, а  $fd$  – работа примерно одного нескомпенсированного. Считая  $n^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-10}$  м, получим  $\sigma \sim 10^{-20}/(9 \cdot 10^{-20}) \approx 0,1$  Дж/м<sup>2</sup>, или Н/м. По справочнику поверхностное натяжение воды 0,07 Н/м, ртути 0,4 Н/м.

Вернемся к давлению, созданному поверхностным слоем. На 1 единицу площади действует сила  $n^{2/3} \cdot f \approx f/d^2 \approx n \cdot fd = 3 \cdot 10^{28} \cdot 10^{-20} = 3 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>, или 3000 атм. Такой величины и будет внутреннее давление, которое уравнивает притяжение поверхностного слоя. Внутреннее давление велико, что еще раз объясняет плохую сжимаемость жидкости: она и так порядочно сжата. Надо отметить, что для водолаза или просто человека, окунувшего палец в воду, это давление не опасно и даже ненаблюдается. Слой, контактирующий с пальцем, передает внутреннее давление, уменьшенное



из-за притяжения молекул, практически до атмосферного.

Рассмотрим мыльную пленку, натянутую на рамку, причем одна из сторон рамки длиной  $L$  подвижная – как бы двумерный поршень. При растяжении на  $\Delta x$  площадь пленки возрастает на  $L\Delta x$ , требуется работа  $\Delta A = \sigma L\Delta x$ . Должна существовать сила  $\Delta A/\Delta x = \sigma L$ , стремящаяся уменьшить площадь пленки. Следовательно, участок пленки длиной  $L$  действует на прилегающий предмет (возможно, ту же пленку) с силой  $F = \sigma L$ , откуда видно, почему приводят размерность  $\sigma$  Н/м. На самом деле поверхностей в таком «цилиндре» две, и результат надо удвоить.

Поскольку поверхностных атомов обычно меньше, чем объемных, поверхностные явления редко заметны, для них надо создавать условия. Например, жидкость втягивается в тонкие капилляры, поднимаясь над уровнем плоской поверхности. Вес столбика  $\rho gh \cdot \pi r^2$  должен уравновеситься натяжением пленки  $2\pi r\sigma$ , откуда  $h = 2\sigma/(\rho gr)$ . Поскольку давление на исходном уровне жидкости атмосферное, вверху оно ниже, под самым мениском – на  $\rho gh = 2\sigma/r$ . Это выражение уже содержит только радиус кривизны пленки, и его можно получить, рассмотрев равновесие пленки: сила натяжения имеет составляющую к центру, которая уравновешивается разностью давлений. Уменьшение давления под вогнутой поверхностью можно объяснить тем, что на пробную частицу появляется маленькая сила наружу по сравнению с плоским случаем. Молекулы, находящиеся выше касательной плоскости, тянут вверх. Если же поверхность выпуклая, будет обратный эффект, и внутри капли давление повышено.

Для цилиндрической поверхности (например, жидкость втягивается в зазор между двумя плоскостями) перепад давлений  $\sigma/r$ . В общем случае поверхность имеет два главных радиуса кривизны, и  $\Delta P = \sigma \cdot (1/r_1 + 1/r_2)$  (формула Лапласа). В мыльном пузыре давление увеличено на  $4\sigma/r$  (два одинаковых радиуса кривизны и две поверхности). Знаки радиусов могут быть и разные (поверхность типа седла).

Максимальное капиллярное поднятие будет при  $\Delta P = 1$  атм, иначе жидкость разорвется. Для воды это столб 10 м, при диаметре капилляра  $3 \cdot 10^{-4}$  см. Деревья бывают гораздо выше, что указывает на влияние и других явлений, необходимых для их питания, кроме примитивного всасывания воды в капилляры.

Капля воды на чистом стекле растекается как можно шире, а капля ртути образует шарик. Говорят, что вода смачивает стекло, а ртуть – нет. В общем случае вводится краевой угол  $\theta$  – характеристика взаимодействия трех сред: жидкости, подложки и атмосферы. Для воды на стекле  $\theta \approx 0$ , а для ртути  $\theta \approx \pi$ . Нейтральное смачивание будет, когда  $\theta = \pi/2$ . Такая комбинация не даст капиллярного поднятия в трубке – поверхностные силы горизонтальны, радиус кривизны ( $\infty$ ) превышает радиус капилляра. Несмачивающая жидкость имеет уровень, наоборот, ниже, чем плоская поверхность.

Оценим характерный размер капли ртути, при котором она еще круглая. Конкурируют поверхностная энергия  $4\pi\sigma R^2$  и потенциальная в поле тяжести  $\rho g R \cdot 4\pi R^3/3$ . При  $R = 3\sigma/\rho g \approx 3$  мм эти энергии сравниваются, что и похоже на правду. Правильнее

было бы минимизировать суммарную энергию, но порядок результата не изменится.

Давление пара над выпуклой поверхностью повышается на  $(2\sigma/r) \cdot (\rho_{\text{пара}}/\rho_{\text{жидк}})$ . Это попросту давление столба пара длиной в капиллярное опускание. Можно сказать, что с выпуклой поверхности молекуле легче улететь. При конденсации в чистом воздухе сначала образуются очень малые зародыши. При размере  $10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$   $\Delta P \sim (2 \cdot 0,07/10^{-9}) \cdot 1,3/1000 \approx 1,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , то есть порядка атмосферы. Для таких капель воздух еще ненасыщен парами, и они будут испаряться, если случайно и образуются<sup>6</sup>. Возможно заметное пересыщение (или переохлаждение) паров. Если же в воздухе имеется смачиваемая пыль, то на пылинках образуются более плоские капли. Скажем, при микронных размерах  $\Delta P$  упадет на три порядка. Внутри дождевой капли всегда есть маленькая пылинка, она и помогает конденсации: вместо ангстремов войдет радиус пылинки. Если в воздухе имеются капли разных размеров, то мелкие «съедаются» крупными (коалесценция).

## 4.5 Малые частицы и фрактальные структуры

Как мы видели, для достаточно крупных капель или твердых частиц роль поверхности невелика. Однако положение изменяется с уменьшением размера частиц. Роль поверхности можно оценить как относительную долю  $\beta$  поверхностных атомов. Возьмем частицу в виде куба. Если вдоль ребра помещается 10 молекул, то всего молекул  $10^3 = 1000$ , а внутри находятся  $8^3 = 512$  молекул. В этом случае  $\beta \approx 0,5$ , примерно половина молекул находится на поверхности. При характерной для твердых веществ плотности  $n \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$  такая частица имеет размер около 2 нанометров. Для сферической частицы оценка «пограничного» размера дает практически такую же величину.

Действительно, переход от конгломерата атомов к частице со свойствами, близкими к свойствам конденсированной фазы, как раз и происходит в диапазоне  $100 \div 1000$  атомов. Частицы, состоящие из десятков атомов, называют кластерами<sup>7</sup>. Это же название применяют и к большим молекулам, имеющим строго заданный состав. Кластеры проявляют очень любопытные свойства, часто резко зависящие от числа атомов.

Например, из 60 атомов углерода можно составить конструкцию в виде футбольного мяча, причем все атомы будут на поверхности, составленной из пяти- и шестиугольных ячеек (рис. 4.5). Этот кластер (или молекула?) имеет специальное название: **бакминстерфуллерен**, в честь Бакминстера Фуллера – изобретателя жестких куполов, составленных из многоугольников. Бакминстерфуллерен и подобные молекулы (фуллерены) обнаружены среди дымовых частиц и, возможно, в межзвездном пространстве. Ясно, что добавление или удаление одного атома даст частицу с совершенно другими свойствами. Сейчас много внимания уделяют нанотрубкам – цилиндрическим углеродным оболочкам аналогичного строения.

Скопления тысяч атомов с размерами в десятки ангстрем, или единицы нанометров

<sup>6</sup> Оцените соответствующий сдвиг равновесной температуры из уравнения Клапейрона – Клаузиуса.

<sup>7</sup> От английского слова cluster – гроздь, куча.

– это частицы с особыми свойствами. Порошок из таких ультрадисперсных частиц имеет огромную удельную поверхность, которая активно поглощает (абсорбирует) различные вещества. Это используется для очистки газов и жидкостей. Малые частицы имеют заметно меньшую температуру плавления (от них легче оторвать атом). Само понятие плавления размывается из-за существенной роли флуктуаций ( $N^{-1/2} \approx 1/30$  при  $N = 1000$ ).

Одно из интересных свойств малых частиц – способность к образованию так называемых **фрактальных структур**. При встрече двух частиц они, стремясь уменьшить поверхностную энергию, будут слипаться. Жидкие частицы образуют каплю большего размера. Но твердые частицы при слипании сохраняют свою индивидуальность и, в основном, форму. При объединении многих частиц получается пространственная структура, которую тоже называют кластером, только составлен он не из отдельных атомов, а из мелких частиц.

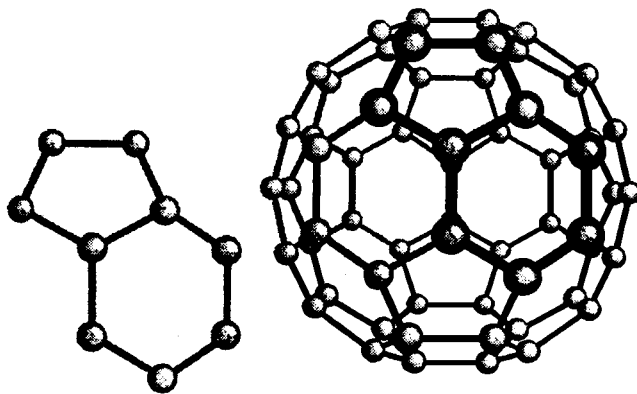


Рис. 4.5.

Исследуя этот процесс, американские физики Т.Виттен и Л.Сандер в 1982 г. изобрели компьютерную модель роста кластера. Пусть в центре картинки поместили затравочную частицу. Следующая частица вносится в случайное место на периферии и начинает движение, состоящее из малых шагов, направление которых каждый раз выбирается случайным образом. Такой процесс случайных блужданий мы подробно рассмотрим чуть позже. Подойдя к первой частице, вторая прилипает и образуется кластер из двух частиц. Запускается третья частица, прилипает к кластеру, и т.д.

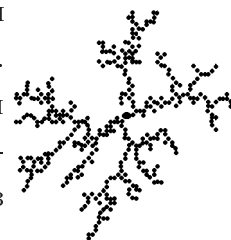


Рис. 4.6.

Оказывается, что в таком процессе получается не компактное и даже не пористое тело, а причудливая ветвистая структура (рис. 4.6). При случайном образовании выступа даже на гладкой поверхности кластера хаотически движущаяся частица с большей вероятностью цепляется именно за выступ, что и приводит к образованию быстро растущих ветвей, между которыми остаются пустые «фиорды». Модель Виттена – Сандера получила название DLA, то есть диффузионно лимитированной агрегации. Такие структуры наблюдались давно – в процессах роста из раствора. Такой же вид качественно имеет развивающаяся структура электрического пробоя, а также картина, возникающая, когда невязкая жидкость (вода) вытесняет более вязкую (например, нефть) из пористой среды. При внешнем различии природа этих процессов имеет общую часть – неустойчивость растущей границы кластера.

Для описания структур, не имеющих выделенного центра, подобных частицам сажи, П.Микин (США), а также французские физики М.Колб, Р.Боте и Р.Жюльен в 1983 г. предложили модель кластер-кластерной агрегации<sup>8</sup>. Если все первичные частицы присутствуют в объеме одновременно и движутся случайным образом, из них при встрече образуются сначала небольшие кластеры, потом и они соединятся, пока не получится один крупный кластер. Некоторая стадия его формирования показана на рис. 4.7.

При обоих способах агрегации получаются разреженные структуры, которые в «спрессованном» виде занимали бы гораздо меньше места. Для описания этих структур удобно понятие размерности. Естественно считать, что вытянутая цепь имеет размерность 1. Ее масса, то есть количество звеньев, пропорциональна длине в первой степени. Участок пола в виде квадрата, круга или другой плоской фигуры, выложенный квадратными плитками, будет множеством размерности 2, так как число плиток пропорционально квадрату размера. Трехмерные объекты содержат число элементов, пропорциональное кубу линейного размера. Можно аналогично ввести размерность кластеров:

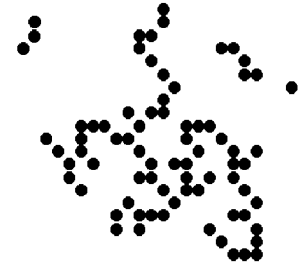


Рис. 4.7.

$$N \sim R^D .$$

Здесь  $R$  имеет смысл характерного размера кластера, а  $N$  – его массы или количества частиц в нем. Оказывается, что получающаяся размерность  $D$  меньше размерности пространства и, кроме того – дробное число! Кластеры Виттена – Сандера имеют  $D = 1,68$  на плоскости и 2,46 в трехмерном пространстве. Кластер-кластерная агрегация дает в этих случаях размерности 1,44 и 1,78. Здесь размерность меньше, так как при встрече примерно одинаковых кластеров труднее заполняются пустоты. Поскольку получаются разреженные структуры, достижение данного размера требует меньшего числа частиц, чем если бы образовывались плотные объекты.

Кластеры с дробной размерностью называют **фрактальными**, или просто фракталами<sup>9</sup>. Это слово изобретено американским математиком Б. Мандельбротом. Его заслуга – осознание того, что в природе фрактальные структуры встречаются на каждом шагу. Например, длина береговой линии явно зависит от масштаба, которым мы ее измеряем (с помощью километровых столбов или метровой линейки). Во втором случае длина будет больше, так как точнее учитывается изрезанность берега. Размерность побережья Англии оказывается около 1,2, то есть больше, чем у линии, но меньше, чем у поверхности. Длина  $L$ , измеренная меркой масштаба  $a$ , будет порядка  $X \cdot (X/a)^{0,2}$ , или

<sup>8</sup>Интересно, что независимые работы американского и трех французских авторов были выполнены практически одновременно и статьи напечатаны рядом в одном выпуске журнала Physical Review Letters.

<sup>9</sup>От fraction – доля, дробь.

$X^{1,2}/a^{0,2}$ , или  $a \cdot (X/a)^{1,2}$ , где  $X$  – расстояние, измеренное по прямой (координатное).

Например, при изображенном на рис. 4.8 преобразовании, если его много раз повторять для каждого отрезка, размерность будет равна  $D = \ln(8)/\ln(4) = 1,5$ . Можно сказать, что такой фрактал – что-то вроде толстой линии.

Множество природных объектов (и человек: легкие, кровеносная система) в некотором диапазоне размеров обнаруживают степенную зависимость того же вида. В некотором смысле фрактальности в природе больше, чем гладкости. Если вернуться к кластерам, то фрактальный рост происходит при сильно неравновесной конденсации (молекулы  $\Rightarrow$  твердые малые частицы  $\Rightarrow$  фрактальный кластер). Компактное же тело образуется при условиях вблизи равновесия фаз, например, рост капли из пара. Неравновесные процессы – скорее правило, а равновесные – исключение. Об этом полезно вспоминать, глядя на форму облаков или крону деревьев.

Абстрактная, на первый взгляд, область математики оказалась прямо созданной для нового раздела физики, который сейчас бурно развивается.

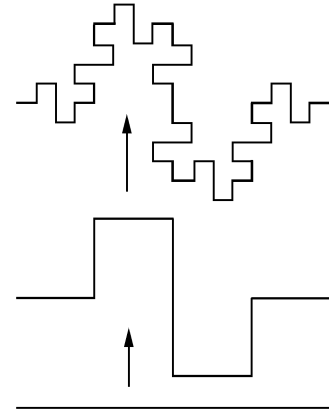


Рис. 4.8.

## Глава 5

# ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

### 5.1 Столкновения молекул. Длина свободного пробега. Случайные блуждания. Диффузия

Имея конечные размеры, молекулы должны сталкиваться. Оценим среднюю длину свободного пробега  $\lambda$ , считая молекулы твердыми шарами радиуса  $R$ . Построим цилиндр, ось которого – траектория центра молекулы, а радиус равен  $2R$ , длина цилиндра – искомое число  $\lambda$ . Если в этот цилиндр попадает центр другой молекулы, произойдет столкновение. Среднее число попавших в цилиндр посторонних центров  $\pi \cdot (2R)^2 \lambda \cdot n$  должно быть порядка 1, откуда

$$\lambda = \frac{1}{4\pi R^2 n} = \frac{1}{n\sigma}.$$

Величина  $\sigma$ , которая порядка квадрата размера молекулы, называется сечением соударения. При учете движения других молекул  $\lambda$  уменьшается в  $\sqrt{2}$  раз. Нет смысла учитывать такой коэффициент при наших оценках, тем более что реальные молекулы не похожи на твердые шары. Однако для них также имеет смысл понятие сечения и, значит, в каком-то смысле – размеров.

Для типичного размера  $R \approx 10^{-8}$  см и нормальных условий  $\lambda \approx 1/(3 \cdot 10^{19} \cdot 10 \cdot 10^{-16}) \approx 3 \cdot 10^{-5}$  см. Ближе к истине значение  $1 \cdot 10^{-5}$  см, то есть надо увеличить  $\sigma$  раза в 3:  $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. В таблице приведены измеренные газокинетические радиусы молекул и длины пробега при нормальных условиях.

Газ	He	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
R, Å	1,09	1,83	1,36	1,89	1,81	2,31	2,07
$\lambda \cdot 10^5$ , см	1,72	0,63	1,13	0,58	0,64	0,39	0,61

Молекулы могут проявлять свою индивидуальность на расстояниях порядка  $\lambda$ . Малость длины свободного пробега и позволяет рассматривать газ как сплошную среду, для

чего характерные размеры задачи должны превышать  $\lambda$ . Время между столкновениями  $\lambda/v_T \approx 3 \cdot 10^{-10}$  с.

Длина пробега растет с уменьшением плотности. При  $P \approx 10^{-5}$  атм она станет порядка 1 см. (Примерно такие условия должны быть между стенками термоса). Если  $\lambda$  становится порядка характерного размера объема, то говорят, что получен **вакуум** – молекулы летают независимо, сталкиваясь по большей части со стенками сосуда, но не друг с другом. В порах с размерами порядка  $10^{-5}$  см вакуум достигается уже при атмосферном давлении. При диффузионном разделении изотопов необходимо, чтобы молекулы независимо пролетали отверстия в пористой перегородке: если в порах они будут сталкиваться, получатся просто струи исходного состава. Поэтому размеры пор должны быть не более  $\lambda$ .

Межзвездная среда содержит около 1 атома/см<sup>3</sup>, так что длина пробега будет порядка  $10^{15}$  см, или  $10^{13}$  м. Световой год равен  $3 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^8 \approx 10^{16}$  м, то есть с точки зрения межзвездных расстояний такой газ – это сплошная среда. В нем могут распространяться волны, возникать струи и т.п. Но для космического аппарата и даже для объектов с размерами, как у звезд и планет, это, конечно, вакуум.

Движение молекулы в результате соударений будет хаотическим. Простейшая модель «пьяного моряка»: каждый следующий шаг имеет постоянную длину  $\lambda$ , но случайное направление. На шаге  $N+1$ :  $\mathbf{R}_{N+1} = \mathbf{R}_N + \lambda \mathbf{e}_{N+1}$ , где  $\mathbf{e}_{N+1}$  – единичный вектор направления данного шага. Ясно, что в среднем  $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ , так как нет выделенного направления. Но это не значит, что нет вообще никакого смещения (такое же положение, как с тепловой скоростью молекул, тоже в среднем нулевой). Запишем средний квадрат смещения:

$$\langle R_{N+1}^2 \rangle = \langle R_N^2 \rangle + \lambda^2 + 2\lambda \langle (\mathbf{R}_N \mathbf{e}_{N+1}) \rangle .$$

Последнее слагаемое при усреднении дает нуль в силу независимости (случайности) направления  $\mathbf{e}_{N+1}$ . Получаем  $\langle R_{N+1}^2 \rangle = \langle R_N^2 \rangle + \lambda^2$ , откуда

$$\langle R_N^2 \rangle = N \cdot \lambda^2 ,$$

а характерное удаление от исходной точки будет  $\lambda \cdot \sqrt{N}$ . Из  $N$  шагов только  $\sqrt{N}$  ведут в каком-то, заранее неизвестном, направлении. При большом  $N$  это малая доля всех шагов (тысяча из миллиона).

Оценим время смещения молекулы на 1 см. Это требует  $N \sim 1 \text{ см}/\lambda \approx 10^5$  шагов, если двигаться по прямой, а на самом деле квадрат этого числа, т.е.  $10^{10}$  шагов. Время на шаг  $\lambda/v_T \approx 3 \cdot 10^{-10}$  с, а всего надо около 3 с. Для смещения на метр нужно будет уже  $10^{14}$  шагов, или  $3 \cdot 10^4$  с (10 часов). При свободном пролете молекуле понадобилось бы примерно 3 мкс для 1 см и 300 мкс для 1 м. Траектория молекулы – крайне запутанная линия; как бы в клубок размера  $R = \lambda \cdot N$  свернута нить длиной  $\lambda N^2 \gg R$ . Аналогично движутся броуновские частицы, которые уже поддаются наблюдению.

Длина броуновской траектории  $N^2\lambda$  может быть записана и как  $\lambda \cdot (R/\lambda)^2$ , откуда видно, что размерность такой линии равна 2 вместо «естественной» единицы. Это тоже пример фрактального множества, хотя здесь размерность оказалась целой. Может быть, поэтому распространение идеи фрактальности задержалось примерно на 100 лет.

Такие оценки объясняют сравнительную медленность процессов диффузии (скажем, распространения запахов). Другой подход состоит в рассмотрении не отдельных молекул, а целых коллективов. Рассмотрим поток молекул через воображаемую границу в газе. Слева с расстояния  $\lambda$  летят молекулы в количестве  $j_- = (1/6)n_-v_-$  через  $\text{см}^2$  в секунду. Справа будет поток  $j_+ = -(1/6)n_+v_+$ . В результате суммарный поток  $j = (1/6) \cdot (n_-v_- - n_+v_+)$ . В равновесии, разумеется, поток нулевой. Пусть теперь равновесие нарушено, и концентрация  $n$  в газе меняется. Тепловые скорости считаем одинаковыми (температура постоянна). Тогда

$$j = \frac{1}{6} \cdot v_T(n_- - n_+) = \frac{\lambda v_T}{3} \cdot \left( \frac{n_- - n_+}{2\lambda} \right).$$

В скобках стоит производная концентрации со знаком минус. Окончательно получаем диффузионный поток в виде

$$j = -D \cdot \frac{dn}{dx}.$$

Множитель  $D$ , в нашем шестигрупповом приближении равный  $\lambda v_T/3$ , называется коэффициентом диффузии. Его величина для воздуха около  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с} = 0,15 \text{ см}^2/\text{с}$ . Заметим, что при постоянной температуре и переменном  $n$  будет меняться давление, что скоро вызовет течение газа. Наша модель применима к распространению малой примеси. Изменения давления тогда компенсируются основным газом.

Поток  $j$  стремится восстановить равновесие, он направлен в сторону уменьшения концентрации. Оценим время рассасывания неоднородности размера  $R$ . Избыточное число молекул  $N$  порядка  $\Delta n \cdot R^3$ , их поток наружу  $j \sim D\Delta n/R$ , скорость уменьшения  $N$  порядка  $R^2j \sim D\Delta nR$ . Тогда время  $t \sim \Delta nR^3/D\Delta nR = R^2/D$ . Такого результата можно было ждать из размерности  $D$  – единственного важного параметра. Расстояние, на которое распространится диффузия за время  $t$ , будет порядка  $\sqrt{Dt}$ . Это та же зависимость, которую мы получали при рассмотрении случайных блужданий. Действительно, для  $R = 1 \text{ м}$  получаем  $t \sim 6 \cdot 10^5 \text{ с}$  – примерно то же. Можно получить совпадение, с точностью до коэффициента порядка 2, и «в буквах». Собственно, размеры молекул и длины пробега получаются как раз из измерений коэффициентов диффузии, а не перемещений молекул.

Надо сказать, что диффузионное время  $R^2/D$  для метровых размеров, не говоря уже о еще больших, неправдоподобно велико. Здесь надо учесть конвекцию. Скажем, в аудитории всегда есть потоки воздуха с характерными размерами  $L \approx 30 \text{ см}$  и скоростью  $u$  около  $1 \text{ м/с}$ , вызванные шевелением студентов. Этому соответствует коэффициент «конвективной» диффузии  $Lu/3 \approx 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$ , то есть на 4 порядка больше, чем



молекулярный. Тогда на 1 м примесь распространится за 10 с, на 10 м – за 1000 с, что уже похоже на реальность. Переносятся не молекулы, а целые объемы. Лимитирующей стадией является перемешивание на самых крупных масштабах, движением больших вихрей с размером порядка характерного размера системы. Мелкие же масштабы размешиваются в результате неустойчивости движения границ крупных масс. Еще быстрее пойдет перемешивание, если есть направленная циркуляция воздуха. Видно, что для газовой атаки явно необходим попутный ветер.

Диффузия возможна во всех веществах, газ выделяется только тем, что мы можем посчитать коэффициент диффузии. В жидкостях и твердых телах смещения частиц затруднены, и коэффициенты диффузии гораздо меньше. Но независимо от коэффициента диффузия – это медленный процесс в принципе.

## 5.2 Теплопроводность и вязкость

Молекулы при движении переносят не только сами себя, а еще и свои энергию и импульс. Поток энергии через контрольную поверхность будет

$$q = \frac{1}{6} \cdot (n_- v_- \varepsilon_- - n_+ v_+ \varepsilon_+).$$

Теплоперенос принято рассматривать отдельно от диффузии, то есть считается  $n_- v_- = n_+ v_+$ . Энергия молекулы  $\varepsilon = skT/2$ . Выходит  $q = (2\lambda v_T/6) \cdot (snk/2) \cdot (T_- - T_+)/(2\lambda)$ . Аналогично задаче диффузии, получаем уравнение потока тепла:

$$q = -\frac{\lambda v_T}{3} \cdot \frac{snk}{2} \cdot \frac{dT}{dx} = -\kappa \cdot \frac{dT}{dx} \quad \text{Вт/м}^2.$$

Величина  $\kappa$  называется коэффициентом теплопроводности. Тепловая энергия идет, как и положено, от горячего места к холодному (что обеспечивается знаком минус). Произведение  $snk/2$  – это теплоемкость на единицу объема, или  $\rho c_V$  при выражении через обычную теплоемкость. Для воздуха  $\kappa \simeq D \cdot (5/2) \cdot 3 \cdot 10^{25} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  Вт/(м·К), по справочнику  $2,2 \cdot 10^{-2}$ . У водорода больше в 7,5 раз, у гелия – в 6 раз из-за большей скорости молекул.

Возьмем нагретый слой газа толщиной  $R$ . Поток тепла  $\kappa dT/dx \sim \kappa \Delta T/R$  приводит к падению температуры:  $\kappa \Delta T/R \sim \rho c R \Delta T/t$ , откуда

$$t \sim (\rho c / \kappa) \cdot R^2 = R^2 / \chi, \quad R = \sqrt{\chi t}.$$

Величина  $\chi = \kappa / \rho c$  называется коэффициентом температуропроводности, или просто температуропроводностью, и определяет скорость распространения тепловых воздействий. По виду формулы совпадают с диффузионными, с заменой  $D \rightarrow \chi$ . Для газа и коэффициент температуропроводности близок к коэффициенту диффузии (в нашем приближении точно равен). В жидкостях и твердых телах тепло распространяется (диффундирует) быстрее, чем вещество. Хорошо проводят тепло металлы, диффузии практически не подверженные. Для серебра:  $\kappa = 418$  Вт/(м·К),  $c_P = 25,49$  Дж/(моль·К),

$\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 108 \text{ г/моль}$   $\chi = 1,6 \text{ см}^2/\text{с}$ . Если серебряную ложку опустить в горячий чай, держась за нее в 1 см от поверхности, то примерно через 1 с станет горячо.

Наконец, рассмотрим перенос импульса. Пусть газ имеет горизонтальную скорость течения  $u_x$ , меняющуюся в зависимости от поперечной координаты  $y$ . Молекулы, попадающие снизу вверх, будут приносить с собой импульс  $p_{x-} = mu_{x-}$ , соответствующий «нижней» скорости. Сверху же молекулы, пролетающие через единичную площадку, принесут другой импульс  $p_{x+} = mu_{x+}$ . Тогда «нижний» газ потеряет  $(nv_T/6) \cdot mu_-$ , а приобретет  $(nv_T/6) \cdot mu_+$  импульса за секунду. Здесь  $v_T$  – тепловая скорость, не путать с  $u$ , обычно гораздо меньшей. Сила, действующая на единицу площади, будет

$$\tau = \frac{\lambda v_T}{3} \cdot nm \cdot \frac{u_+ - u_-}{2\lambda} = \frac{\lambda v_T}{3} \cdot nm \cdot \frac{du_x}{dy} = \eta \cdot \frac{du_x}{dy}.$$

Размерность  $\tau$  – как у давления, но направление – вдоль площадки. Слои в течении «тянут» друг друга. Коэффициент динамической вязкости  $\eta$  можно записать в виде  $\eta = \rho \cdot \nu$ , где  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости, все той же размерности  $\text{м}^2/\text{с}$  и для газа примерно равный коэффициентам диффузии и теплопроводности. Опять-таки время затормаживания течения будет порядка  $R^2/\nu$ , то есть в воздухе – несколько часов при расстояниях, на которых менялась скорость, порядка метра. Реально течение не будет слоистым, из-за неустойчивости слои перемешиваются и затухание будет быстрее. Подробнее это рассмотрим в следующих разделах.