

Это — основная формула теории броуновского движения. Она отличается от формулы (64.4) только обозначениями. Правда, в формуле (64.4) речь шла о смещениях *одной и той же частицы* в последовательные и равные друг другу промежутки времени. Формула же (93.3) предполагает, что происходят одновременные смещения *множества броуновских частиц*. Однако ввиду тождественности броуновских частиц и однородности жидкости между этими смещениями по существу нет разницы.

Если ввести средний квадрат полного смещения броуновской частицы, то получится

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau}. \quad (93.4)$$

3. Формулы (93.2) и (93.4), конечно, справедливы и для диффузии молекул газа или жидкости. Однако, точное вычисление коэффициента диффузии по этим формулам здесь практически невозможно. Для этого надо было бы точно знать средний квадрат смещения молекулы за время  $\tau$ . Практически возможны лишь приближенные оценки. Оценим, например, с помощью формулы (93.4) коэффициент самодиффузии молекул газа. Упрощая расчет, будем считать, что время между двумя последовательными столкновениями молекулы одно и то же. Возьмем его в качестве  $\tau$ . Кроме того, будем считать, что и смещение молекулы между двумя последовательными столкновениями одно и то же и равно  $\lambda = \bar{v}\tau$ . Подставляя в формулу (93.4)  $\langle \Delta r^2 \rangle = \lambda^2$ , получим

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau} = \frac{\lambda \bar{v} \tau}{6\tau} = \frac{1}{6} \lambda \bar{v}.$$

Этот результат отличается от ранее выведенной формулы (90.3) численным множителем  $1/2$ .

## § 94. Термическая диффузия в газах

1. Если концы прямолинейной трубы, заполненной однородной смесью двух различных газов, имеют разные температуры, то вдоль трубы возникают диффузионные потоки этих газов, направленные в противоположные стороны. Направления потоков определяются следующим правилом. Если массы молекул  $m_1$  и  $m_2$  не слишком близки, то более массивные молекулы стремятся перейти в более холодные области, а менее массивные — в более нагретые. Если же  $m_1$  и  $m_2$  почти одинаковы, но молекулы имеют разные размеры, то в холодные области устремляются более крупные молекулы, а в теплые — менее крупные. Описанное явление называется *термической диффузией* или, короче, *термодиффузией*.

С феноменологической точки зрения возникновение потока частиц под влиянием градиента температуры совершенно естественно. Термодиффузия при наличии температурного градиента возникает вследствие столкновений между разнородными молекулами. Однако более конкретное наглядное толкование этого явления весьма затруднительно. Это, по-видимому, имеет глубокие основания. Направление термодиффузионного потока существенно зависит от характера взаимодействия между молекулами. Например, если молекулы считать силовыми центрами, отталкивающимися друг от друга по закону  $F \sim 1/r^v$ , то, как показывает строгая теория,

термодиффузионные потоки меняют знак при переходе через  $\nu = 5$ . При  $\nu = 5$  термодиффузия исчезает. Интересно отметить, что закон  $F \sim 1/r^5$  был принят Максвеллом, так как в этом случае вычисления сильно упрощаются и становятся выполнимыми. Поэтому-то термодиффузия и осталась им незамеченной. Это явление теоретически было предсказано независимо друг от друга Энскогом и Чепменом в 1917 г. На опыте термодиффузия в газах наблюдалась Чепменом и Дутсоном в том же году. Строгие теории термодиффузии Энскога и Чепмена очень сложны и громоздки. Излагать их мы не имеем возможности. Попытки же элементарной трактовки явления термодиффузии малоудовлетворительны, и нет смысла на них останавливаться. Термическая диффузия в жидкостях была обнаружена экспериментально в середине прошлого века.

2. В результате термодиффузии происходит частичное разделение газовой смеси и связанное с ним возникновение градиентов концентрации каждого из компонентов. Это вызывает концентрационную диффузию, стремящуюся устранить указанное разделение. Если концы трубы поддерживаются при постоянных температурах, то в трубе в конце концов установится стационарное состояние с вполне определенным распределением температуры и концентрации. Допустим, например, что на концах трубы, заполненной однородной смесью, состоящей из 50% молекул  $O_2$  и 50% молекул  $N_2$ , поддерживаются температуры 0 и  $500^\circ C$ . Тогда, как показывает опыт, в установившемся состоянии у более нагретого конца будет 50,27%  $N_2$  и 49,73%  $O_2$ , а у более холодного 49,73%  $N_2$  и 50,27%  $O_2$ .

Пусть газовая смесь состоит из двух компонентов 1 и 2. При наличии и градиента концентрации, и градиента температуры поток частиц компонента 1 записывается в виде

$$\Gamma_1 = -nD_{12} \frac{dc_1}{dx} + n \frac{D_T}{T} \frac{dT}{dx}, \quad (94.1)$$

где  $c_1 = n_1/n = n_1/(n_1 + n_2)$  — относительная концентрация этого компонента,  $D_{12}$  — коэффициент диффузии,  $D_T$  — коэффициент термодиффузии. Поток  $\Gamma_1$  можно также записать в виде

$$\Gamma_1 = -nD_{12} \left( \frac{dc_1}{dx} - \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \right). \quad (94.2)$$

Величина  $k_T = D_T/D_{12}$  называется термодиффузионным отношением. В стационарном состоянии в закрытой трубе  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$ , а потому

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx}.$$

Если  $k_T$  считать постоянным, то интегрирование дает

$$c_1(T) - c_1(T_0) = k_T \ln \frac{T}{T_0}. \quad (94.3)$$

Разность концентраций  $c_1(T) - c_1(T_0)$  при температурах  $T$  и  $T_0$  называется *разделением*. Обычно  $k_T$  почти не зависит от температуры, однако заметно изменяется при изменении состава, а потому формула (94.3) сохраняет смысл лишь при условии, что неоднородность состава в сосуде незначительна.

3. Термическая диффузия (как и обычная концентрационная диффузия) в сочетании с тепловой конвекцией используется на практике для *разделения изотопов*. Метод этот был предложен и осуществлен Клузиусом и Дикелем в 1938 г. Принцип метода весьма прост. Представим себе закрытый высокий прямоугольный ящик, наполненный смесью двух газов и поставленный вертикально (рис. 86). Пусть противоположные стенки ящика поддерживаются при разных температурах. Вследствие термодиффузии более легкий газ будет собираться у горячей стенки, тяжелый — у холодной. Разность равновесных концентраций каждого компонента у горячей и холодной стенок определяется формулой (94.3). Обогащенный легким компонентом газ у горячей стенки будет подниматься вверх, а обогащенный тяжелым компонентом — опускаться вниз у холодной стенки (тепловая конвекция). В результате этого вверху будет преимущественно концентрироваться легкий компонент смеси, а внизу — тяжелый. На практике применяют вертикальные цилиндрические трубки длиной 5—10 м и диаметром до 10 мм. По оси трубки натягивается платиновая проволока, нагреваемая электрическим током до 1000—1700 °С. Платиновая проволока играет роль горячей, а внутренняя поверхность трубки — холодной стенок.

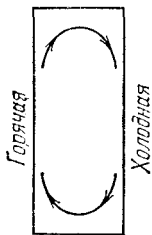


Рис. 86.

Из таких трубок, поставленных друг над другом, образуется *разделительная колонка*. Обогащенный легким компонентом газ из каждой трубки поступает в вышестоящую трубку и там обогащается дальше.

## § 95. Явления в разреженных газах

1. Если средняя длина свободного пробега  $\lambda$  того же порядка, что и характерный линейный размер сосуда  $d$ , в котором заключен газ, или больше, то состояние газа называют *вакуумом*. Воздух в комнате, например, при атмосферном давлении в состоянии вакуума не находится, так как в этом случае  $\lambda \sim 10^{-5}$  см. Однако в сосуде, линейные размеры которого меньше  $10^{-5}$  см (поры дерева и многих других пористых тел), тот же воздух уже находится в условиях вакуума.

Различают три вида вакуума: 1) *низкий*, когда  $\lambda$  меньше характерного размера сосуда  $d$ , но приближается к нему, 2) *средний*, когда  $\lambda$  сравнима с  $d$ , 3) *высокий* (или *глубокий*), когда  $\lambda$  значительно