

Материалы для подготовки к контрольной 26 марта 2024 г. Некоторые разделы являются «избыточными» по отношению к тому, что требуется списком вопросов к этой контрольной; они приводятся здесь для связности изложения.

Часть I. Максвелл-Больцмановский газ

Глава 1. Идеальный газ, системы координат, вероятности

1.1. Молекулярно-кинетическая теория

Установлено, что газ состоит из молекул, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения. Хаотичность движения возникает из-за столкновений молекул газа между собой, после каждого столкновения молекула изменяет направление своего движения и величину скорости. При этом все направления движения молекул в отсутствие внешнего поля (или при его малости) равновероятны. Все столкновения являются абсолютно упругими, — за исключением случаев, когда между молекулами возможны химические реакции.

В газе общий объем молекул мал по сравнению с объемом сосуда, или, другими словами, среднее расстояние между молекулами намного больше размера молекул. Энергия взаимодействия между молекулами, между их столкновениями, является малой по сравнению с кинетической энергией их движения.

Количество молекул газа очень велико, что позволяет применять для его описания вероятностно-статистический подход. Причем в рамках этого подхода необходимо учитывать такое важное свойство молекул, как их абсолютная тождественность для разных молекул одного и того же изотопного состава.

Все эти положения лежат в основе возникшей в середине XIX века так называемой *молекулярно-кинетической теории* (или *кинетической теории газа*).

В теоретическом описании газа часто используется модель *идеального газа*, в которой полностью пренебрегается взаимодействием между молекулами, — за исключением кратких моментов столкновений. Поэтому молекулы идеального газа между столкновениями находятся в состоянии равномерного и прямолинейного движения. Для решения многих задач молекулы идеального газа можно считать просто материальными точками.

Введем понятие *плотности газа* как число молекул n в единице объема. Пусть полное количество молекул в сосуде объема V будет N , тогда плотность есть

$$n = \frac{N}{V}. \quad (1.1)$$

Единицей измерения n является см^{-3} (в системе единиц СГС). В воздухе при обычных условиях n порядка $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В отсутствие внешних сил плотность газа является одинаковой для всех точек пространства внутри исследуемого сосуда — в дальнейшем мы получим строгие

подтверждения этого интуитивно понятного утверждения. Наряду с n вводится еще плотность в виде массы газа в единице объема:

$$\rho = nm,$$

где m – масса молекулы. Эта величина измеряется в г/см³.

1.2. Пространства координат и скоростей

Положение некоторой молекулы в пространстве в лабораторной декартовой системе координат определяется проекциями x , y , и z радиус-вектора \mathbf{r} на координатные оси (см. рис. 1.1a). Длина этого вектора r определяется теоремой Пифагора:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Наряду с декартовой системой координат удобно использовать также сферическую систему координат. Здесь вектор \mathbf{r} задается абсолютным его значением r и двумя углами — полярным θ и азимутальным φ . Связь с декартовой системой определяется соотношениями (см. рис. 1.1a):

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned}$$

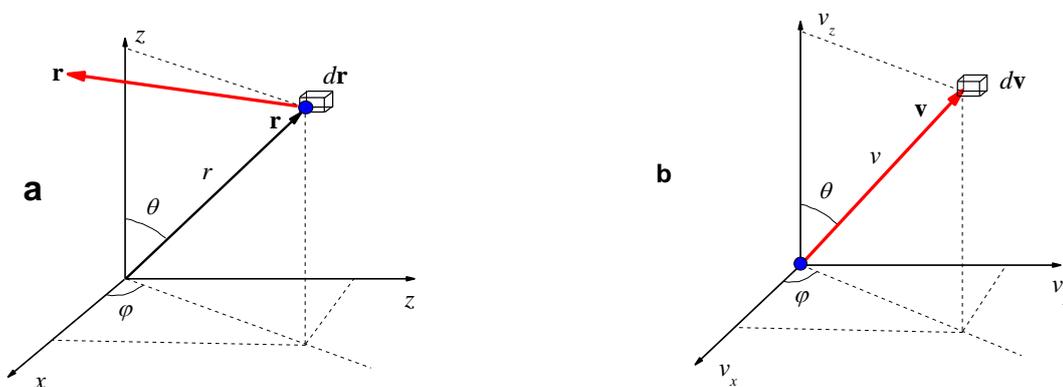


Рис. 1.1. Декартовые и сферические системы координат: в пространстве координат (a) и скоростей (b). Углы θ и φ в двух пространствах разные; использование здесь одинаковых их обозначений в дальнейшем к путанице привести не должно.

Часто полезной является цилиндрическая система координат, в которой положение точки в пространстве определяется радиусом ρ , азимутальным углом φ и совпадающей с декартовой системой координатой z . Связь с декартовой системой дается формулами:

$$x = \rho \cos \varphi,$$

$$y = \rho \sin \varphi,$$

$$z = z.$$

Так как молекула находится в состоянии непрерывного движения, для описания ее состояния необходимо также ввести вектор скорости \mathbf{v} . Этот вектор на оси используемой пространственной системы координат имеет три проекции v_x , v_y , v_z . Соответственно, можно ввести еще одну декартовую систему координат, вдоль осей которой отложены значения этих проекций скорости (см. рис. 1.1b). Говорят, что это система координат в трехмерном пространстве скоростей.

В пространстве скоростей также удобно использовать сферическую систему координат. Здесь вектор скорости \mathbf{v} задается абсолютным значением скорости v и двумя углами — полярным θ и азимутальным φ (см. рис. 1.1b). Связь с декартовой системой определяется соотношениями:

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi,$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \varphi,$$

$$v_z = v \cos \theta.$$

В трехмерном пространстве скоростей также справедлива теорема Пифагора:

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}.$$

Вместе с пространственной системой эта новая система образует воображаемую шестимерную систему координат. Поведение молекул в этом пространстве является предметом изучения статистической физики (вместо скоростей там используются импульсы). Однако везде, если это не оговорено особо, мы будем использовать системы координат для обычного пространства и для пространства скоростей по отдельности.

1.3. Малый элемент объема

Малый элемент пространственного объема будем обозначать $d\mathbf{r}$ (иногда обозначается также d^3r), в декартовой системе координат это произведение приращений трех координат:

$$d\mathbf{r} = dx dy dz,$$

то есть это объем малого параллелепипеда, показанного на рис. 1.1a.

Для перехода в сферическую систему координат, согласно общим правилам, необходимо рассмотреть якобиан преобразования, который представляет собой определитель из частных производных:

$$\frac{D(x,y,z)}{D(r,\theta,\varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & r \cos \theta \cos \varphi & -r \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & r \cos \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} = r^2 \sin \theta.$$

Тогда малый элемент объема в сферической системе координат:

$$d\mathbf{r} = \frac{D(x, y, z)}{D(r, \theta, \varphi)} dr d\theta d\varphi = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Это выражение имеет наглядный геометрический смысл (см. рис. 1.2): $r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ есть площадь криволинейного четырехугольника малой площади на сфере радиуса r с вершинами, определяемыми углами $\theta, \theta + d\theta, \varphi, \varphi + d\varphi$, при умножении на приращение dr в направлении вектора \mathbf{r} тогда получается объем опирающегося на этот четырехугольник малого параллелепипеда.

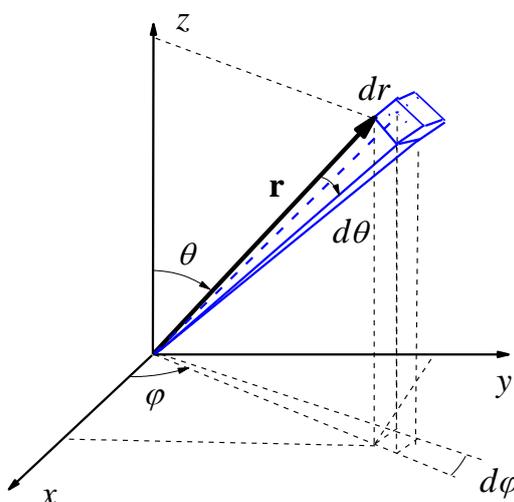


Рис. 1.2. Криволинейный четырехугольник на поверхности сферы радиуса r с вершинами, определяемыми углами $\theta, \theta + d\theta, \varphi, \varphi + d\varphi$ и опирающийся на него малый параллелепипед с высотой dr

В цилиндрической системе координат аналогично можно получить, что малый элемент объема здесь есть

$$d\mathbf{r} = \rho d\rho d\varphi dz.$$

Малый элемент объема в пространстве скоростей $d\mathbf{v}$ (обозначается также как d^3v) по аналогии с элементом $dx dy dz$ в обычной декартовой системе пространственных координат есть произведение (см. рис. 1.1b)

$$d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z.$$

Элемент объема в сферической системе пространства скоростей по аналогии тогда есть

$$d\mathbf{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Как положение молекулы в пространстве, характеризуемое ее координатами (например, x), так и ее скорость (например, вдоль оси x , т. е. v_x) меняются случайным образом от молекулы к молекуле. Для большого количества молекул вводится понятие вероятности иметь ту или иную координату x и скорость v_x . Ниже мы кратко рассмотрим необходимые для дальнейшего изложения понятия теории вероятностей.

1.4. Случайные величины, вероятности, средние значения

Понятие вероятности возникает при наблюдении какого-нибудь случайного события. Например, это может быть выпадение орла или решки при бросании монеты, выпадение той или иной грани при бросании кубика и многое другое. Случайными эти события называются потому, что на их исход влияет большое количество факторов, которые на практике учесть невозможно.



Каждому из возможных событий припишем последовательное натуральное число $i = 1, 2, 3, \dots, M$, где M есть полное число этих событий. Например, при бросании монеты $i = 1$ и 2 (орел и решка), здесь $M = 2$, при бросании кубика очевидно, что $M = 6$. Проведем N испытаний (бросаний монеты или кубика и наблюдение за результатом). Вероятность W_i случайного события i определяется как отношение числа появления этого события N_i к общему числу событий N при стремлении N к бесконечности:

$$W_i = \frac{N_i}{N} \Big|_{N \rightarrow \infty}.$$

В силу отсутствия предпочтения в появлении того или иного события в случае бросания монеты $W_i = 1/2$ и $W_i = 1/6$ при бросании кубика для всех значений i . Так как вероятность того, что хоть какое-нибудь событие произойдет, равна единице, то

$$\sum_{i=1}^M W_i = 1. \quad (1.2)$$

Припишем теперь каждому событию i некоторое числовое значение A_i . Условимся, например, что при бросании монеты пусть будет $A_1 = 0$, $A_2 = 1$, а при бросании кубика пусть будет просто $A_i \equiv i$. Для N последовательных испытаний с номером n каждого испытания ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) числовое значение для каждого из событий обозначим как $A(n)$, все они равны случайным образом одному из возможных A_i :

$$A(n) \Big|_{\text{случайным образом}} = \begin{cases} \text{либо } A_1 \\ \text{либо } A_2 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \text{либо } A_M. \end{cases}$$

Средним значением \bar{A} случайной величины $A(n)$ называется деленная на N сумма последовательных измерений при $N \rightarrow \infty$:

$$\bar{A} \equiv \overline{A(n)} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(n) \Big|_{N \rightarrow \infty}. \quad (1.3)$$

Например, при бросании монеты следует ожидать, что $\bar{A} = 1/2$. При бросании кубика соответственно $\bar{A} = 3,5$.

В дальнейшем изложении черта сверху будет всегда означать усреднение по формуле (1.3). Среднее значение случайной величины \bar{A} называется также ее *математическим ожиданием*.

Все одинаковые величины $A(n)$ в сумме (1.3) можно сгруппировать в M групп, в каждой из которых значение $A(n)$ равно одному и тому же числу A_i , а число элементов в данной группе равно N_i . В наших примерах это будет две группы для бросания монеты и шесть групп для бросания кубика. Пусть теперь известны вероятностях W_i . Тогда вместо (1.3) величину среднего \bar{A} можно найти другим способом:

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(n) \Big|_{N \rightarrow \infty} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M N_i A_i \Big|_{N \rightarrow \infty} = \sum_{i=1}^M W_i A_i. \quad (1.4)$$

Наряду со средним значением случайной величины часто используется также среднее значение ее квадрата, $\overline{A^2} \equiv \overline{A^2(n)}$. При указанном разбиении на группы оно подсчитывается как сумма:

$$\overline{A^2} = \sum_{i=1}^M W_i A_i^2. \quad (1.5)$$

Мерой разброса случайной величины служит среднее значение квадрата ее отклонения от среднего значения:

$$\overline{(A(n) - \bar{A})^2} = \overline{A^2} - 2\bar{A}\bar{A} + \bar{A}^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2. \quad (1.6)$$

Эта величина называется *дисперсией случайной величины A*.

Рассмотрим теперь случай, когда происходят два события A и B со значениями A_i и B_j для каждого ($i = 1, \dots, M_A, j = 1, \dots, M_B$) и с их вероятностями соответственно W_i^A и W_j^B . Обозначим W_{ij}^{AB} вероятность совместного осуществления двух этих событий. Условную вероятность $W_{ij}^{(B|A)}$ осуществления события B_j при условии осуществления события A_i определяют формулой (с $W_i^A > 0$):

$$W_{ij}^{(B|A)} = \frac{W_{ij}^{AB}}{W_i^A}.$$

Событие B называется независимым от события A , если для всех i и j имеет место равенство:

$$W_{ij}^{(B|A)} = W_j^B.$$

Но тогда

$$W_{ij}^{AB} = W_i^A W_j^B, \quad (1.7)$$

следовательно, вероятность осуществления двух независимых событий определяется произведением вероятности каждого из событий. Причем равенство (1.7) означает, что событие А также не зависит от события В, т. е. имеет место симметричность А и В.

Очевидными примерами двух независимых событий являются опыты с подбрасыванием двух монет, или двух кубиков, или монеты и кубика. Для двух подброшенных монет, например, набор событий АВ представляет собой четыре равновероятные комбинации: «орел — орел», «орел — решка», «решка — орел», «решка — решка». Вероятность каждой из них есть $\frac{1}{4}$. Но такой же ответ получим, если перемножим вероятности выпадания орла или решки для каждой из монет.

Из (1.7) следует, что и средние значения произведений двух независимых событий есть произведение средних:

$$\overline{AB} = \sum_{i,j} W_i^A W_j^B A_i B_j = \sum_i W_i^A A_i \sum_j W_j^B B_j = \overline{A} \overline{B}. \quad (1.8)$$

Например, в случае подбрасывания двух монет среднее значение произведений 0·0, 0·1, 1·0, 1·1 есть $\frac{1}{4}$. И такой же ответ получим при перемножении средних значений (равных $\frac{1}{2}$) для каждой из монет.

1.5. Функции распределения

Координаты и проекции скоростей молекул в газе меняются от молекулы к молекуле случайным образом, то есть надо говорить о вероятностях тех или иных их значений. При этом надо иметь в виду, что конкретные их числовые значения заключены в интервалах нулевой длины, то есть вероятности этих значений просто равны нулю. Поэтому вводятся вероятности $dW(x)$ иметь координату в интервале от x до $x + dx$ и соответственно вероятности $dW(v_x)$ иметь проекцию v_x скорости на ось x в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, где dx и dv_x есть дифференциально малые интервалы. Из-за огромного числа молекул в любом макроскопическом объеме такое определение имеет смысл несмотря на малость dx и dv_x . Для краткости, однако, можно говорить о вероятности иметь координату x и скорость v_x , понимая при этом, что речь идет все-таки об указанных дифференциально малых интервалах.

Для определенности будем говорить о вероятностях для проекций скоростей v_x , для координаты x все будет аналогично. Так как при малом интервале dv_x вероятность $dW(v_x)$ пропорциональна величине этого интервала, то можно написать

$$dW(v_x) = f(v_x) dv_x, \quad (1.9)$$

где $f(v_x)$ — зависящий от скорости v_x коэффициент пропорциональности. Причем

$$f(v_x) = \frac{dW(v_x)}{dv_x}. \quad (1.10)$$

Функция $f(v_x)$ имеет смысл плотности распределения вероятности найти молекулу со скоростью v_x во всем интервале доступных ей значений. Она называется функцией статистического распределения по скоростям движения, или просто *функцией распределения*. Схематически функция $f(v_x)$ показана на рис. 1.3а. Площадь заштрихованной области на этом рисунке соответствует вероятности $dW(v_x)$, а вся площадь под кривой равна единице, что соответствует сумме (1.2) для дискретных вероятностей.

Функция $W(v_x)$ определяется интегралом:

$$W(v_x) = \int_{-\infty}^{v_x} f(v'_x) dv'_x,$$

который определяет вероятность для молекулы иметь проекцию скорости в интервале от $-\infty$ до v_x . Она называется *интегральной функцией распределения*. Схематически функция $W(v_x)$ показана на рис. 1.3б.

А полная вероятность иметь хоть какую-нибудь скорость равна единице (ср. с (1.2)):

$$\int_0^1 dW(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1. \quad (1.11)$$

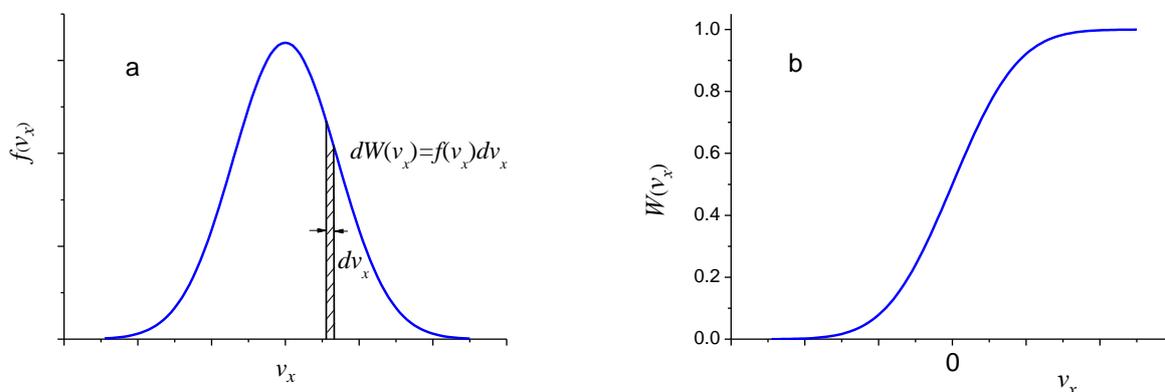


Рис. 1.3. Схематическое представление функции распределения $f(v_x)$ (а) и интегральной функции распределения $W(v_x)$ (б)

Про свойства функции распределения $f(v_x)$ пока можно утверждать только следующее: положительные и отрицательные направления движения в газе равновероятны, поэтому $f(v_x)$ является четной, $f(-v_x) = f(v_x)$, и что при стремлении v_x к $\pm\infty$ $f(v_x)$ в силу очевидных причин стремится к нулю. Функции распределения на рис. 1.3 изображены пока только схематически, исходя из этих общих свойств, точный их вид будет установлен в дальнейшем.

Если надо найти среднюю скорость v_x , нужно также вычислять сумму типа (1.4), в которой величиной A_i будет являться скорость некоторой молекулы v_x , вместо

вероятности W_i будет вероятность $dW(v_x)$, а вместо суммирования надо перейти к интегрированию:

$$\bar{v}_x = \int v_x dW(v_x) = \int v_x f(v_x) dv_x \quad (=0). \quad (1.12)$$

Этот интеграл равен нулю из-за четности $f(v_x)$. Аналогично для среднего значения квадрата скорости вместо (1.5) имеем:

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 f(v_x) dv_x. \quad (1.13)$$

Эта величина строго положительная.

Аналогично можно говорить о вероятности $dW(v_y)$ иметь скорость v_y вдоль направления y и о вероятности $dW(v_z)$ иметь скорость v_z вдоль направления z .

1.6. Распределение по направлениям движения

Выберем некоторое направление скорости \mathbf{v} , характеризуемое углами θ и φ сферической системы координат (см. рис. 1.1b). Нас интересует доля молекул, движущихся именно в этом направлении. Опять-таки, несмотря на огромное количество молекул, вероятность найти молекулу, движущуюся строго в данном направлении, равна нулю, так как направление задается бесконечно узкой линией, а число молекул все-таки конечно. Можно говорить только о вероятности иметь направление в малых интервалах углов, от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$. На сфере радиуса v задаваемые этими направлениями граничные линии определяют вершины криволинейного четырехугольника (см. рис. 1.2, с заменой пространственных координат на проекции скоростей) малой площади:

$$dS = v^2 \sin\theta d\theta d\varphi = v^2 d\Omega,$$

где Ω есть малый элемент так называемого телесного угла. Телесный угол Ω определяется как часть пространства, ограниченная некоторой конической поверхностью. Измеряется он как отношение площади той части сферы с центром в вершине конической поверхности, которая выделяется этим телесным углом, к квадрату радиуса сферы. Примером может быть показанная на рис. 1.2 четырехугольная пирамида. Меняется Ω от 0 до 4π (площадь поверхности единичной сферы).

Тогда вероятность $dW(\theta, \varphi)$ попадания единичного вектора, направленного вдоль вектора скорости \mathbf{v} молекулы, именно в данный элемент поверхности есть отношение dS к $4\pi v^2$:

$$dW(\theta, \varphi) = \frac{dS}{4\pi v^2} = \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} d\Omega. \quad (1.14)$$

Функцией распределения направлений в пространстве является здесь константа $1/(4\pi)$. Тот факт, что эта функция не зависит от θ и φ , и означает равновероятность всех направлений. Отметим, что для краткости здесь также можно говорить о вероятности иметь направление, характеризуемое углами θ и φ , т. е. опуская упоминание об интервалах от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$.

Разумеется, при интегрировании (1.14) по единичной сфере суммарная вероятность иметь все возможные направления равна единице:

$$\int dW(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1.$$

Часто бывает так, что от угла φ ничего не зависит (случай так называемой аксиальной симметрии), и тогда (1.14) по этому углу можно проинтегрировать:

$$dW_{axial}(\theta) = \int_0^{2\pi} d\varphi dW(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta. \quad (1.15)$$

Глава 2. Температура, распределение Максвелла

2.1. Упругое столкновение тел, подвижный поршень в сосуде с газом

Столкновения молекул друг с другом в отсутствие химических превращений являются абсолютно упругими. В этой связи вспомним задачу классической механики об упругом центральном столкновении двух шаров массами m_1 и m_2 , движущихся вдоль одной прямой со скоростями v_1 и v_2 (рис. 2.1), где $v_1 > v_2$.

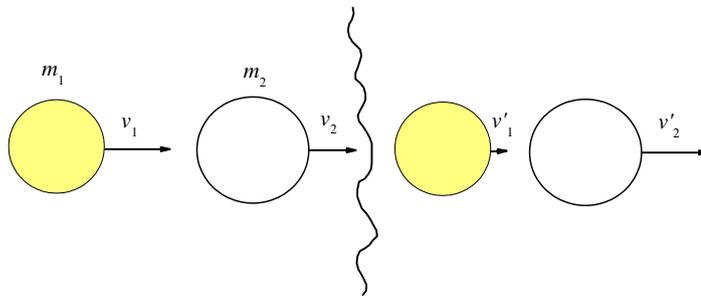


Рис. 2.1. Столкновение двух упругих шаров

Нас интересуют скорости после столкновения v'_1 и v'_2 . Эта задача решается с помощью законов сохранения энергии и импульса:

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2,$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2.$$

Для решения этой системы уравнений удобно перейти в систему координат, связанную с движением центра масс. Скорость центра масс равна

$$V_{\text{цм}} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}.$$

Вводим скорости u_1, u_2, u'_1, u'_2 движения молекул в системе центра масс:

$$\begin{aligned} v_1 &= V_{\text{цм}} + u_1 & v'_1 &= V_{\text{цм}} + u'_1, \\ v_2 &= V_{\text{цм}} + u_2 & v'_2 &= V_{\text{цм}} + u'_2. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В результате получим уравнения:

$$\begin{aligned} m_1 u'_1 + m_2 u'_2 &= 0, \\ \frac{1}{2} m_1 u'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 u'^2_2 &= \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 - v_2)^2. \end{aligned}$$

Решение этой системы имеет вид:

$$\begin{aligned} u'_1 &= -\frac{m_2}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2), \\ u'_2 &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2). \end{aligned}$$

Перейдем обратно в лабораторную систему. Из (2.1) получим:

$$\begin{aligned} v'_1 &= \frac{(m_1 - m_2)v_1 + 2m_2 v_2}{m_1 + m_2}, \\ v'_2 &= \frac{2m_1 v_1 - (m_1 - m_2)v_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Теперь рассмотрим цилиндрический сосуд с газом, разделенный подвижной упругой перегородкой (поршнем). Поршень способен без трения перемещаться в направлении x (рис. 2.2). Он находится в состоянии постоянного движения из-за столкновений с молекулами. Так как поршень не может перемещаться в других направлениях, задача его столкновениях с молекулами становится одномерной и к ней применимы полученные выше формулы.

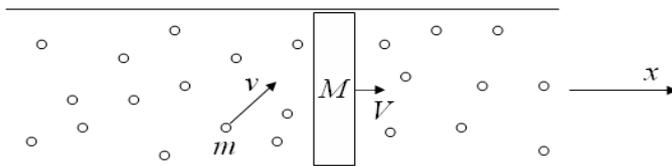


Рис. 2.2. Цилиндр с поршнем в равновесии с заполняющим его газом

Массу молекулы газа обозначим через m , массу поршня — через M , скорость вдоль направления x некоторой выбранной молекулы обозначим через v_x , скорость поршня — через V . Во втором уравнении (2.2) заменим m_1 на m , m_2 на M , v_1 на v_x , v_2 на V . Скорости после соударения с некоторой выбранной молекулой, как и в предыдущем случае, будем обозначать соответствующими величинами со штрихами. После замены возведем обе части этого уравнения в квадрат:

$$V'^2 = \frac{4m^2v_x^2 + 4m(M-m)v_xV + (M-m)^2V^2}{(m+M)^2}. \quad (2.3)$$

Усредним обе части этого равенства по всем молекулам в системе. При этом учтем, что в условиях установившегося равновесия средние значения квадрата скорости поршня до соударения и после должны быть одинаковы, $\overline{V'^2} = \overline{V^2}$. Действительно, моменты времени до соударения с некоторой конкретной молекулой и после него ничем не выделены. Далее, будем считать, что движение поршня и движение налетающей на него данной конкретной молекулы не коррелируют между собой. Тогда v_x и V являются независимыми величинами и среднее значение произведения $\overline{v_x V}$ согласно (1.8) распадается на произведение средних значений, т. е. $\overline{v_x V} = \overline{v_x} \overline{V}$. В равновесии же средняя скорость поршня \overline{V} равна нулю, тогда будет и $\overline{v_x V} = 0$.

С учетом всего этого из (2.3) получаем:

$$(m + M)^2 \overline{V^2} = 4m^2 \overline{v_x^2} + (M - m)^2 \overline{V^2}.$$

Сокращая подобные члены, отсюда получаем, что

$$M \overline{V^2} = m \overline{v_x^2}. \quad (2.4)$$

Этот результат означает равенство средней кинетической энергии поршня и части средней кинетической энергии молекулы для ее движения вдоль оси x .

2.2. Кинетическая энергия и температура

Так как все направления в газе равноправны, то должно быть:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

С учетом также теоремы Пифагора, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, то из (2.4) следует, что

$$\frac{1}{2} M \overline{V^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \frac{m \overline{v^2}}{2}.$$

Пусть теперь поршень разделяет смесь двух газов слева и справа; массы молекул одного и другого газа m_1 и m_2 соответственно. Для этой системы справедливы все

проведенные выше рассуждения, но сделанные для каждого из типов молекул по отдельности. Тогда

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = 3 \frac{M \overline{V^2}}{2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}. \quad (2.5)$$

Таким образом, средние энергии молекул обоих типов в смеси равны между собой.

Рассмотрим другой случай: слева и справа у нас разные газы. Для левой и правой частей сосудов по отдельности все проведенные выше рассуждения остаются опять справедливыми. Действительно, в равновесии средняя скорость поршня \overline{V} опять равна нулю, движение поршня и налетающей на него молекулы независимы, и поэтому скорости v_x и V в произведении $v_x V$ можно также усреднять по отдельности. Тогда опять придем к равенству (2.5), в котором теперь индексом 1 обозначены скорость и масса молекул слева, а индексом 2 — соответственно скорость и масса молекул справа.

Таким образом, при контакте (посредством свободно движущегося поршня) двух одинаковых или разных газов средние кинетические энергии их молекул оказываются одинаковыми. Из опыта известно, что при контакте тел выравнивается их температура. Поэтому введем температуру T следующим образом:

$$\frac{3}{2} kT = \frac{m \overline{v^2}}{2}, \quad (2.6)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — *постоянная Больцмана*. Температура в (2.6) измеряется в кельвинах (сокращенно К), а численное значение k выбрано таким, чтобы при контакте сосуда с газом с кипящей и замерзающей водой разница температур равнялась 100 К.

Связанная с уравнением (2.6) шкала температур называется шкалой Кельвина. В известной шкале Цельсия температура измеряется в градусах Цельсия (сокращенно °С), связь между двумя шкалами дается соотношением:

$$K = ^\circ C + 273,15.$$

Из (2.6) следует, что полный нуль температуры в шкале Кельвина соответствует полному вымораживанию движений.

Отметим, что для одномерного движения из (2.6) следует, что

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (2.7)$$

Сделаем еще одно важное замечание. Оказывается, что макроскопическое тело (в приведенном выше примере — поршень), помещенное в среду с газом, ведет себя как одна гигантская «молекула». При движении тела во всех трех направлениях (см. рис. 2.3) для него тогда справедливо равенство:

$$\frac{M \overline{V^2}}{2} = \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (2.8)$$

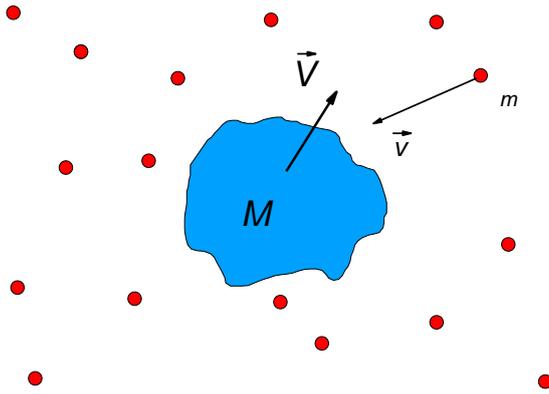


Рис. 2.3. Макроскопическая частица в молекулярной среде

Причем в рассмотренной задаче использовались только законы механики об упругом соударении тел и представления о молекулярном хаосе. Об отсутствии взаимодействия между молекулами нигде не говорилось, т. е. данный газ не обязательно должен быть идеальным. Поэтому такое поведение макроскопических тел должно иметь место и для среды из реальных газов, в том числе и достаточно плотных, а также и для жидкой среды. Именно таким поведением гигантских «молекул» должны обладать взвешенные в газах и жидкостях частицы. О них пойдет речь ниже в разделах, посвященных броуновскому движению.

2.3. Распределение по скоростям движения: общий функциональный вид

По аналогии с (1.9) теперь напишем:

$$dW(v_x) = f(v_x)dv_x,$$

$$dW(v_y) = f(v_y)dv_y,$$

$$dW(v_z) = f(v_z)dv_z,$$

здесь $f(v_x)$, $f(v_y)$ и $f(v_z)$ — соответствующие функции распределения. В силу хаотичности молекулярного движения каждая из этих функций зависит только от «своей» компоненты скорости и не зависит от других. Кроме того, из-за равноправности направлений вид этих функций один и тот же, независимо от выбора аргумента v_x , v_y или v_z . Поэтому для функциональной зависимости от проекций скоростей используется одно и то же обозначение f . Также выполняются нормировки вида (1.11):

$$\int f(v_x)dv_x = \int f(v_y)dv_y = \int f(v_z)dv_z = 1. \quad (2.9)$$

Введем вероятность $dW(\mathbf{v})$ иметь определенное значение вектора скорости \mathbf{v} . В декартовых координатах пространства скоростей она пропорциональна величине элемента объема $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ и функции распределения $g(\mathbf{v})$:

$$dW(\mathbf{v}) = g(\mathbf{v})d\mathbf{v}.$$

Здесь условие нормировки имеет вид:

$$\int dW(\mathbf{v}) = \iiint g(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 1.$$

Из равновероятности направлений движения следует, что $g(\mathbf{v})$ должна быть функцией лишь абсолютного значения скорости:

$$g(\mathbf{v}) = g(v).$$

Движение относительно разных направлений системы координат в силу принципа молекулярного хаоса происходит независимо. Тогда в соответствии с принципом умножения вероятностей для независимых событий (см. (1.7)) имеем:

$$dW(\mathbf{v}) = dW(v_x)dW(v_y)dW(v_z).$$

Тогда получаем равенство:

$$g(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z). \quad (2.10)$$

Возьмем логарифмы от обеих частей этого равенства и полученное новое равенство продифференцируем по v_x :

$$\frac{d \ln(g(v))}{dv} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x}.$$

Далее, так как $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, то

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{2} \frac{2v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}.$$

Отсюда имеем:

$$\frac{1}{v} \frac{d \ln(g(v))}{dv} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x}$$

или

$$\frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2}.$$

Аналогичные выкладки приводят к аналогичным выражениям и для проекций v_y и v_z . Тогда получаем группу равенств:

$$\frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2} = \frac{d \ln f(v_y)}{dv_y^2} = \frac{d \ln f(v_z)}{dv_z^2}. \quad (2.11)$$

Величина $\frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2}$ зависит только от v_x , $\frac{d \ln f(v_y)}{dv_y^2}$ — только от v_y , а $\frac{d \ln f(v_z)}{dv_z^2}$ —

только от v_z . Но так как переменные v_x , v_y , и v_z являются независимыми друг от друга, равенство этих величин друг другу может иметь место тогда и только тогда, когда все они равны одинаковой для всех константе:

$$\frac{d \ln f(v_{x(y,z)})}{dv_{x(y,z)}^2} = \frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \text{const}.$$

Как ниже станет понятно, эту константу удобно взять отрицательной. Обозначим ее $-\alpha$. Интегрирование (2.11) приводит тогда к результатам:

$$\ln g(v) = -\alpha v^2 + \text{const1}; \quad \ln f(v_{x(y,z)}) = -\alpha v_{x(y,z)}^2 + \text{const2},$$

где появляются постоянные интегрирования const1 и const2 . После потенцирования тогда имеем:

$$g(v) = \frac{1}{Z'} \exp(-\alpha v^2); \quad f(v_{x(y,z)}) = \frac{1}{Z} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2),$$

где $Z' = \exp(-\text{const1})$ и $Z = \exp(-\text{const2})$. Так как функции распределения должны с ростом аргумента убывать, то отсюда видно, что $\alpha > 0$.

Причем из (2.10) следует, что

$$Z' = Z^3.$$

Постоянная Z может быть найдена, если воспользоваться условием нормировки (2.9):

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dv_{x(y,z)} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2) \quad \left(= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right).$$

Это так называемый *интеграл Эйлера — Пуассона* (или *гауссов интеграл*). Он вычисляется в приложении к настоящей главе, его значение дано здесь в скобках. Окончательно

$$dW(v_{x(y,z)}) = f(v_{x(y,z)}) dv_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2) dv_{x(y,z)}, \quad (2.12)$$

$$dW(\mathbf{v}) = g(v) d\mathbf{v} = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\alpha v^2) d\mathbf{v}.$$

Полученные функциональные зависимости имеют гауссову форму.

2.4. Связь с температурой, распределение Максвелла

Из (2.12) для среднеквадратичной скорости вдоль оси x следует:

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}.$$

(Использован математический прием вычисления определенных интегралов путем дифференцирования по параметру.) Сравниваем полученное выражение с (2.7) и получаем, что

$$\alpha = \frac{m}{2kT}.$$

Тогда вместо (2.12) имеем:

$$dW(v_{x(y,z)}) = f(v_{x(y,z)}) dv_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_{x(y,z)}^2}{2kT}\right) dv_{x(y,z)}. \quad (2.13)$$

Для вектора скорости при этом получаем:

$$dW(\mathbf{v}) = g(v) d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\mathbf{v} \quad (2.14)$$

(здесь опять использована теорема Пифагора в пространстве скоростей, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$).

Напомним, что в декартовой системе координат в пространстве скоростей $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ и формула (2.14) представляет собой вероятность нахождения вектора скорости внутри малого параллелепипеда, показанного на рис. 1.1b. В сферической системе координат элемент объема в пространстве скоростей $d\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi$ (см. рис. 1.2). Тогда

$$dW(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (2.15)$$

Если направление движения нас не интересует, это выражение по углам θ и φ можно проинтегрировать, тогда получим распределение по модулю скорости v . Так как

$$\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi,$$

то получаем:

$$dW(v) = \int_{\theta} \int_{\varphi} dW(\vec{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv. \quad (2.16)$$

Это вероятность попадания вектора скорости внутрь шарового слоя, ограниченного радиусами v и $v + dv$.

Распределения (2.13–16) называются *распределениями Максвелла*. Вид функций $f(v_x)$ и $dW(v)/dv$ показан на рис. 2.4 для разных температур. При повышении температуры доля быстрых молекул возрастает. В соответствии с условиями нормировки площадь под кривой остается постоянной и равной единице.

Заметим, что распределение (2.15) разбивается на произведение распределения по модулю скорости $dW(v)$ (2.16) и по направлениям движения (1.14):

$$dW(\mathbf{v}) = dW(v)dW(\theta, \varphi) = dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}. \quad (2.17)$$

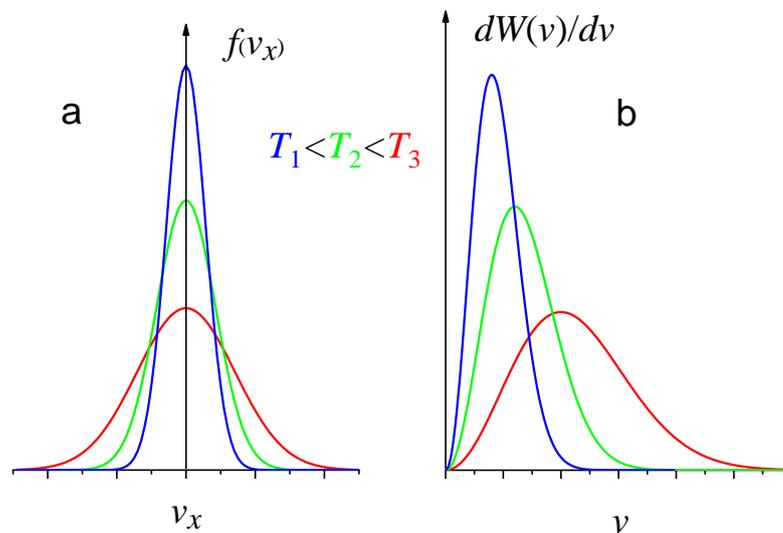


Рис. 2.4. Схематическое изображение функций $f(v_x)$ (a) и $dW(v)/dv$ (b)

2.5. Средние, среднеквадратичные и наиболее вероятные скорости молекул

Средняя скорость движения вдоль одной из координат, как уже говорилось, равна нулю из-за четности $f(v_{x(y, z)})$, среднеквадратичная же скорость согласно (2.7) есть

$$\overline{v_{x(y, z)}^2} = \frac{kT}{m}.$$

Эта величина очевидным образом совпадает с дисперсией (1.6):

$$\overline{(v_{x(y, z)} - \bar{v}_{x(y, z)})^2} = \frac{kT}{m}.$$

Наконец, наиболее вероятная скорость движения вдоль одной из осей, соответствующая максимуму $f(v_{x(y, z)})$, равна нулю.

Теперь перейдем к распределению по величине абсолютного значения скорости (2.16). Функция $dW(v)/dv$ (см. рис. 2.4b) имеет максимум. Положение максимума находится из условия $\frac{d}{dv} \frac{dW(v)}{dv} = 0$, откуда определяется наиболее вероятная скорость v_m :

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.18)$$

Проведем расчет средней скорости молекул (для краткости опять воспользуемся параметром $\alpha = m/2kT$):

$$\begin{aligned} \bar{v} &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp(-\alpha v^2) dv = -4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} v \exp(-\alpha v^2) dv = \\ &= -4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2\alpha} = \frac{2}{\sqrt{\pi\alpha}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Среднеквадратичная скорость $\sqrt{\overline{v^2}}$ с учетом (2.7) и равенств $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$ есть

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Эти результаты соберем в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Средние, среднеквадратичные и наиболее вероятные скорости

Скорость движения вдоль одной оси	Наиболее вероятное значение $v_{mx(y,z)}$	0
	Среднее значение $\bar{v}_{x(y,z)}$	0
	Среднеквадратичное значение $\sqrt{\overline{v_{x(y,z)}^2}}$	$\sqrt{\frac{kT}{m}}$
Абсолютная скорость трехмерного движения	Наиболее вероятное значение v_m	$\sqrt{2 \frac{kT}{m}}$
	Среднее значение \bar{v}	$\sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$
	Среднеквадратичное значение $\sqrt{\overline{v^2}}$	$\sqrt{3 \frac{kT}{m}}$

Скорости v_m , \bar{v} и $\sqrt{\overline{v^2}}$ одного порядка и отличаются только близким к единице коэффициентом. Как мы убедимся впоследствии (п. 15.9), также они близки по порядку

значений к скорости звука в газе. Для кислорода при комнатной температуре $\bar{v} = 4,4 \cdot 10^4$ см/с (скорость звука в кислороде $3,16 \cdot 10^4$ см/с).

2.6. Приложение: гауссов интеграл (интеграл Эйлера — Пуассона)

Гауссовым интегралом (или интегралом Эйлера — Пуассона) называется определенный интеграл вида:

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx. \quad (2.20)$$

Он рассчитывается с помощью следующего приема. Рассмотрим произведение двух одинаковых таких интегралов:

$$[I(\alpha)]^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha y^2) dy.$$

Перепишем это произведение в виде двойного интеграла:

$$[I(\alpha)]^2 = \iint \exp(-\alpha x^2 + \alpha y^2) dx dy,$$

с помощью замены переменных

$$\begin{aligned} x &= r \cos \varphi, \\ r &= r \sin \varphi \end{aligned}$$

этот двойной интеграл приводится к виду, который позволяет сразу получить ответ:

$$[I(\alpha)]^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \exp(-\alpha r^2) r dr = 2\pi \frac{1}{2\alpha}.$$

Таким образом,

$$I(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

2.7. Приложение: гамма-функция

Многие расчеты для идеального газа сводятся к интегралам вида

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} e^{-x} dx,$$

где a — действительное положительное число. Такой интеграл называется *гамма-функцией* (в общем случае величина a в гамма-функции может быть и комплексной с

положительной действительной частью). Также этот интеграл называется еще гамма-функцией Эйлера и эйлеровым интегралом второго рода.

Если a является целым положительным числом, $a \equiv n$, то

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

Для гамма-функции известны соотношения:

$$\Gamma(a+1) = a\Gamma(a) \text{ (функциональное уравнение),}$$

$$\Gamma(a)\Gamma(1-a) = \frac{\pi}{\sin(\pi a)} \text{ (формула дополнения).}$$

Из формулы дополнения следует, что

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},$$

откуда также получается интеграл Эйлера — Пуассона (2.20).

Глава 3. Молекулярные потоки, давление и уравнение состояния

3.1. Молекулярные потоки

Рассчитаем количество молекул, падающих на стенку сосуда, на некоторый ее плоский элемент площадью S (который может быть и сколь угодно малым — таким, чтобы возможная кривизна поверхности на наше рассмотрение не влияла). Ось z используемой системы координат пусть будет перпендикулярна этому элементу. Выберем только те молекулы, которые имеют близкие вектора скорости \mathbf{v} , т. е. близкие направления и абсолютные значения скорости (см. рис. 3.1); вероятность найти таковые есть $dW(\mathbf{v})$. На выделенный элемент S в течение времени T упадут молекулы с величиной проекции скорости, близкие к v_z , т. е. молекулы из показанного на рис. 2.1 наклонного параллелепипеда объемом STv_z . Умножение этого объема на произведение плотности n и вероятности иметь такую скорость $dW(\mathbf{v})$ дает искомое количество таких молекул:

$$dN(\mathbf{v}, S, T) = STv_z n dW(\mathbf{v}).$$

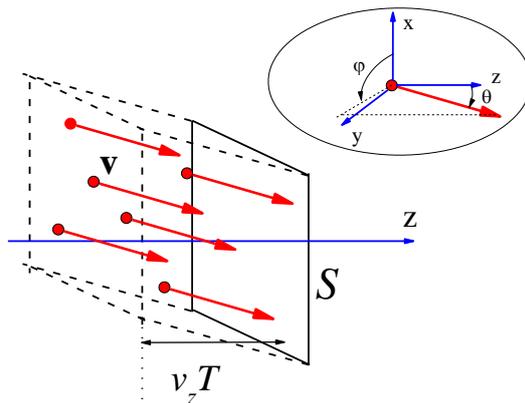


Рис. 3.1. Молекулы, падающие со скоростью \mathbf{v} на элемент поверхности площади S за время T

Если это количество $dN(\mathbf{v}, S, T)$ разделить на S и T , получится количество $dJ(\mathbf{v})$ молекул, падающих в единицу времени на единицу площади:

$$dJ(\mathbf{v}) \equiv dN(\mathbf{v}, S, T)/S/T = v_z n dW(\mathbf{v}). \quad (3.1)$$

Эта величина называется *дифференциальной плотностью потока молекул*. С учетом (2.17) и (1.14) ее можно представить также в виде:

$$dJ(\mathbf{v}) = v dW(v) n \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}. \quad (3.2)$$

В декартовой системе координат (3.1) записывается как

$$dJ(\mathbf{v}) = v_z n dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z).$$

Если движение вдоль осей x и y значения не имеет, то тогда это выражение можно проинтегрировать по $W(v_x)$ и $W(v_y)$. Оба интеграла дадут единицу, и вместо $dJ(\mathbf{v})$ появится $dJ(v_z)$:

$$dJ(v_z) = n v_z dW(v_z) \int_0^1 dW(v_x) \int_0^1 dW(v_y) = n v_z dW(v_z) \quad (3.3)$$

(еще одно выражение для дифференциальной плотности потока).

Полным потоком или просто потоком молекул на некоторую поверхность называется их количество, падающее за единицу времени на единицу площади этой поверхности. Эта величина получается после интегрирования дифференциальной плотности (3.3) по положительным значениям v_z :

$$J = n \int_{v_z > 0} v_z dW(v_z) = n \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}, \quad (3.4)$$

где использовано распределение Максвелла в виде (2.13), а \bar{v} определяется (2.19).

Из полученной формулы (3.4) для потока молекул, в частности, следует, что в равновесных условиях плотность молекул n во всех точках сосуда одинакова. Действительно, если бы это было не так, тогда из-за нескомпенсированности потоков в некоторых точках она бы уменьшалась, а в других увеличивалась.

3.2. Молекулярные пучки

Истекающие через малое отверстие в сосуде в вакуум молекулы называются *молекулярным пучком* (см. рис. 3.2). Малые размеры отверстия означают, что проходящие через него молекулы не сталкиваются между собой. Тогда движущиеся через отверстие молекулы являются просто потоком молекул на это отверстие, и после выхода из сосуда

молекулы сохраняют те скорости и направления движения, какие они имели в момент прохождения отверстия, малость которого также означает, что истечение молекул из сосуда не нарушает в нем состояния равновесия.

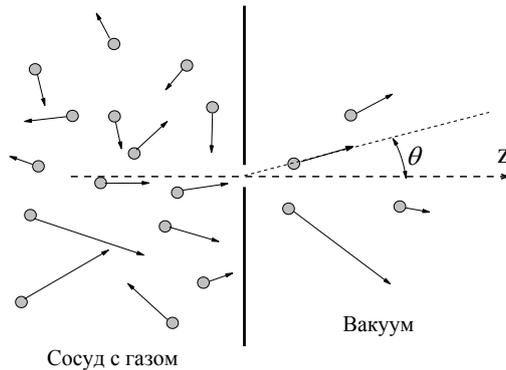


Рис. 3.2. Молекулярный пучок, истекающий из сосуда с газом в вакуум через малое отверстие

В отличие от молекулярных потоков для молекулярных пучков важным является также движение в перпендикулярных оси отверстия направлениях. То есть возникает вопрос о вероятности $dW_J(\mathbf{v})$ найти после выхода из сосуда молекулу, летящую с данной скоростью и в данном направлении. Пусть углы θ и φ — углы обычной сферической системы координат (см. рис. 3.1). Учитывая, что $v_z = v \cos \theta$, и используя (2.17), тогда имеем дифференциальную плотность потока в сферической системе координат как

$$dJ(\mathbf{v}) = v \cos \theta n dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}. \quad (3.5)$$

Отметим, что при интегрировании этого выражения по углам в пределах полусферы (угол θ меняется от 0 до $\pi/2$, угол φ — от 0 до 2π) получается плотность потока молекул с данной величиной скорости в интервале от v до $v + dv$:

$$dJ(v) = \frac{1}{4} n v dW(v). \quad (3.6)$$

Полная плотность потока при этом получается после усреднения (3.6) по всем скоростям частиц, она совпадает с (3.4).

Для нахождения вероятности $dW_J(\mathbf{v})$ иметь в пучке скорость вблизи вектора \mathbf{v} необходимо дифференциальную плотность потока (3.5) разделить на полную плотность потока (3.4):

$$dW_J(\mathbf{v}) = \frac{dJ(\mathbf{v})}{J} = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) \frac{\cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{\pi}. \quad (3.7)$$

Полученное выражение можно представить в виде двух сомножителей, один из которых зависит только от абсолютной скорости v , а другой — только от углов θ и φ :

$$dW_J(\mathbf{v}) = dW_J(v) dW_J(\Omega),$$

где

$$dW_J(v) = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv, \quad (3.8)$$

$$dW_J(\Omega) = \frac{1}{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.9)$$

Причем каждое из этих распределений нормировано по отдельности на единицу, т. е.

$$\int_{v>0} dW_J(v) = 1, \quad \int_{0<\theta<\pi/2, 0<\varphi<2\pi} dW_J(\Omega) = 1.$$

Распределение (3.8) отличается от максвелловского распределения по абсолютным значениям скоростей (2.16) нормировочным множителем и дополнительным множителем v . Происхождение последнего связано с тем, что быстрые молекулы вылетают чаще. Поэтому и средняя скорость, и средняя энергия молекул в пучке больше средних в сосуде:

$$\bar{v}_J = \int v dW_J(v) = 3 \sqrt{\frac{\pi kT}{8m}} = \frac{3\pi}{8} \bar{v}, \quad \bar{\varepsilon}_J = \frac{1}{2} m \int v^2 dW_J(v) = 2kT. \quad (3.10)$$

Видно, что разница средних значений энергии молекулы в пучке и сосуде составляет $kT/2$.

Отметим, что распределение по направлениям движения в пучке (3.9) уже не является равновероятным.

3.3. Давление идеального газа

Давление в сосуде с газом создается ударами молекул о его стенку. Заметим, что на молекулярном уровне надо говорить о взаимодействии молекулы газа с некоторой молекулой (атомом) стенки, с которой непосредственно происходит столкновение. При столкновении имеет место отталкивание электронных оболочек молекул газа и стенки. Здесь, однако, мы от этих деталей отвлекаемся (они в данной задаче несущественны) и будем считать, что молекула сталкивается с идеально равной бесструктурной стенкой, как это показано на рис. 3.3. Будем считать удары молекул о стенку абсолютно упругими. Ось, перпендикулярную стенке, обозначим за z . Сначала рассмотрим удар одной молекулы, налетающей на стенку под углом θ со скоростью v (рис. 3.3).

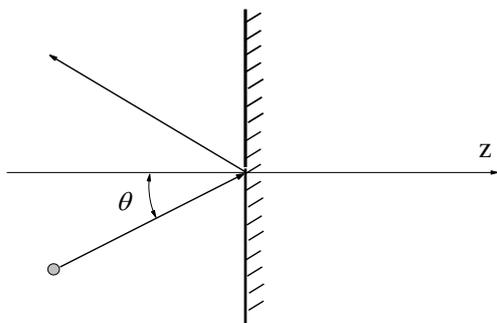


Рис. 3.3. Удар молекулы о стенку

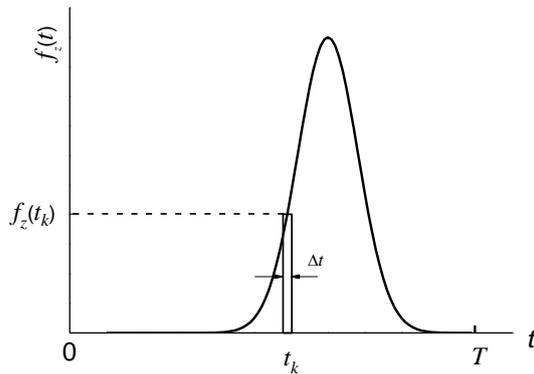


Рис. 3.4. Действующая на стенку при ударе молекулы сила в зависимости от времени

Стенка при ударе молекулы испытывает в направлении оси z зависящую от времени силу $f_z(t)$, которая изменяется от нуля до некоторой максимальной величины в момент наиболее сильного контакта молекулы со стенкой и спадает опять до нуля после столкновения (рис. 3.4). Выберем некоторый интервал времени T , который превышает длительность столкновения, и рассчитаем среднюю действующую на данную молекулу в интервале от 0 до T силу. Если разбить интервал T на N малых отрезков времени $\Delta t = T/N$, в каждом из которых силу можно считать постоянной, то средняя сила будет определяться суммой типа (1.3), переходящей при бесконечном разбиении в интеграл:

$$\langle f_z(t) \rangle_T = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f_z(t_k) = \frac{1}{N\Delta t} \sum_{k=1}^N f_z(t_k)\Delta t \cong \frac{1}{T} \int_0^T f_z(t) dt. \quad (3.11)$$

Здесь вычисляется среднее по времени для одной конкретной молекулы (оно обозначено угловыми скобками), в этом отличие от усреднения вида (1.3), в котором вычислялось среднее по всем молекулам. Записав второй закон Ньютона для движения молекулы в виде $mdv_z(t) = -f_z(t)dt$ (импульс изменяется из-за силы противодействия со стороны стенки на молекулу, равной $-f_z(t)$), для среднего значения $\langle f_z(t) \rangle$ получим:

$$\langle f_z(t) \rangle_T = -\frac{1}{T} m \int_{v_z(0)}^{v_z(T)} dv_z = \frac{2mv_z}{T}, \quad (3.12)$$

так как при упругом ударе $v_z(T) = -v_z(0)$; в дальнейшем $v_z(0)$ будем обозначать просто как v_z .

Выберем теперь на стенке сосуда некоторый элемент площади S . Согласно (3.3), на него за время T падают молекулы с данной скоростью v_z в количестве, равном

$$dN(v_z, S, T) = dJ(v_z)ST = STnv_z dW(v_z).$$

Эти молекулы в совокупности действуют на данный элемент поверхности с учетом (3.12) с силой

$$dF_z(v_z) = \langle f_z(t) \rangle dN(v_z, S, T) = 2mv_z^2 S n dW(v_z).$$

Полная действующая на стенку сила получается путем суммирования (т. е. интегрирования) по всем молекулам:

$$F_z = \int_{v_z > 0} dF_z(v_z) = 2mnS \int_{v_z > 0} v_z^2 dW(v_z) = mn\overline{v_z^2}S$$

(коэффициент 2 исчезает, потому что интегрирование по проекциям скорости производится не от $-\infty$, а от нуля). Отсюда давление равно

$$p = F_z/S = mn\overline{v_z^2}. \quad (3.13)$$

Далее, по теореме Пифагора в пространстве скоростей $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ и из равновероятности разных направлений следует, что

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}.$$

Поэтому для давления можно написать

$$p = \frac{2}{3}n \frac{\overline{mv^2}}{2}. \quad (3.14)$$

Таким образом, давление пропорционально плотности газа и средней кинетической энергии молекул.

3.4. Уравнение состояния идеального газа

Вспомним (2.7)

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}kT$$

и подставим эту формулу в уравнение для давления (3.13). Получим:

$$p = nkT. \quad (3.15)$$

Это уравнение называется *уравнением состояния идеального газа*.

В практических применениях удобно молекулы считать в молях. Введем так называемую *универсальную газовую постоянную* $R = N_A k$ ($R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг/(моль К) = 8,31 Дж/(моль К)). Заменяя полное число молекул соотношением $N = \frac{M}{\mu} N_A$, где M — вес в граммах рассматриваемого объема газа, μ — молекулярный вес в граммах (грамм-моль), и используя выражение для плотности (1.1) вместо (3.15), получим:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (3.16a)$$

или в эквивалентной форме

$$pV = \nu RT, \quad (3.16b)$$

где ν — число молей. Это уравнение называется *уравнением Клапейрона — Менделеева*.

Отметим, что давление измеряется в системе СГС в $\text{дин}/\text{см}^2$, в системе СИ — в $\text{ньютон}/\text{м}^2$. Последняя единица называется также паскалем (Па). Есть внесистемные единицы: 1 бар = $10^6 \text{ дин}/\text{см}^2 = 10^5 \text{ Па}$ (0,1 МПа). Численно бар близок к нормальному атмосферному давлению. Давление в 760 мм рт. ст. (стандартная или техническая атмосфера) соответствует 1,013 бар. Есть еще техническая атмосфера, соответствующая давлению в $1 \text{ кгс}/\text{см}^2$, она равна 0,98 бар.

Различные частные случаи уравнения (3.16) также имеют свои названия. Это связано с тем, что исторически они были открыты чисто экспериментальным путем раньше. Перечислим их.

При постоянной температуре имеет место *закон Бойля — Мариотта*:

$$pV = \text{const.}$$

При постоянном объеме — *закон Шарля*:

$$p = \text{const} \cdot T.$$

При постоянном давлении — *закон Гей-Люссака*:

$$V = \text{const} \cdot T.$$

Также имеет место *закон Авогадро*:

$$n = \frac{p}{kT}$$

(число частиц в единице объема зависит от давления и температуры, но не зависит от природы самих частиц). Согласно этому закону 1 моль газа заполняет объем 22,4 л при атмосферном давлении и $T = 300 \text{ К}$.

Глава 4. Распределение Больцмана

4.1. Барометрическая формула

Рассмотрим газ, находящийся в поле сил тяжести с ускорением g . Пусть ось z системы координат направлена вертикально вверх, параллельно полю (рис. 4.1). Выберем некоторый горизонтальный слой с площадью S и малой толщиной dz . Разность сил, действующих на этот слой снизу и сверху, определяется разностью величин давления, которое является функцией z :

$$dF = (p(z) - p(z + dz))S = -Sdp(z).$$

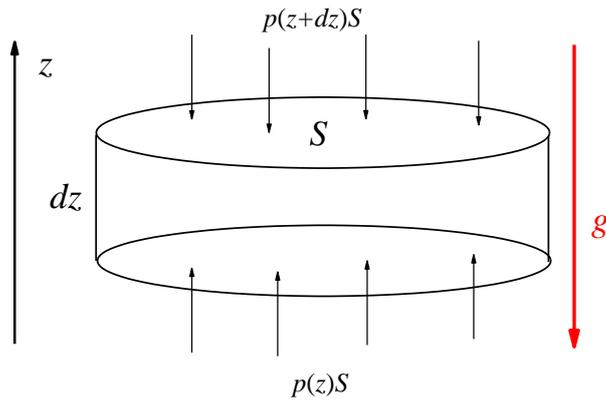


Рис. 4.1. Горизонтальный слой газа в поле сил тяжести

Эта разность компенсирует вес dG этого слоя. Введем плотность газа $n(z)$, которая может зависеть от z . Если слой тонкий, можно пренебречь изменением $n(z)$ в его пределах. Тогда

$$dG = mn(z)gSdz.$$

Приравнявая dF и dG , получим:

$$dp(z) = -mn(z)g dz.$$

Если газ идеальный, то $p(z) = n(z)kT$, и это выражение приводится к виду:

$$\frac{dn(z)}{n(z)} = -\frac{mg}{kT} dz.$$

Интегрируя, получим зависимость плотности от высоты:

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (4.1)$$

Отсюда следует так называемая *барометрическая формула*:

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (4.2)$$

4.2. Газ в сосуде в поле сил тяжести

В качестве примера рассмотрим следующую задачу. Пусть газ находится внутри сосуда с постоянным сечением S и высотой h (см. рис. 4.2). Из (4.1) следует, что полное число молекул N в этом сосуде есть

$$N = \int_0^h n(z)Sdz = n(0)S \frac{kT}{mg} \left(1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)\right).$$

Отсюда определяется $n(0)$ как

$$n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)}. \quad (4.3)$$

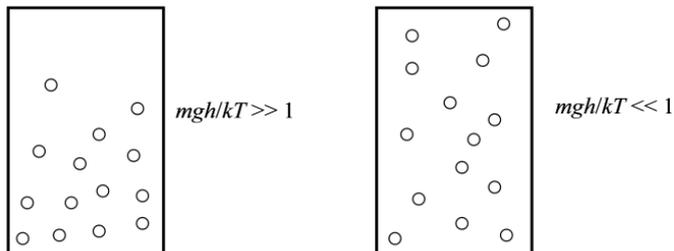


Рис. 4.2. Иллюстрация к формуле (4.3)

Рассмотрим два предельных случая. При $mgh/kT \gg 1$ получается, что $n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT}$, и из (4.1) следует, что $n(z) \approx \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$, т. е. плотность молекул экспоненциально убывает с высотой (см. рис. 4.2, слева). При обратном неравенстве $mgh/kT \ll 1$ имеем $n(0) \approx \frac{N}{Sh}$, и тогда $n(z) \approx n(0) \approx \frac{N}{Sh}$. Это означает, что распределение молекул по высоте в сосуде близко к однородному (см. рис. 4.2, справа).

Равенство $mgh = kT$ имеет место при высоте $h_0 = kT/mg$. При комнатной температуре для молекул воздуха $h_0 \approx 10$ км. Это означает, что в обычных лабораторных исследованиях эффектами зависимости плотности и давления газа от высоты содержащего его сосуда можно пренебречь.

Необходимо подчеркнуть, что формулы (4.1) и (4.2) применимы только к изотермическим условиям. В земной атмосфере с высотой температура сильно падает. Далее, воздух представляет собой смесь газов, молекулы которых имеют различную массу. В соответствии с формулой (4.1) состав атмосферы должен резко изменяться с высотой: относительная концентрация легких газов должна увеличиваться. Измерения состава воздуха на разных высотах, однако, показали, что относительные концентрации не меняются. Причиной этого является интенсивная конвекция, которая в пределах тропосферы приводит к выравниванию состава воздуха по высоте.

4.3. Распределение Больцмана (как обобщение барометрической формулы)

Формулу (4.1) для изменения концентрации газа с высотой представим в виде:

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{U(z)}{kT}\right), \quad (4.4)$$

где

$$U(z) = mgz$$

есть потенциальная энергия молекулы в поле сил тяжести. Формула (4.4) имеет смысл распределения плотности газа с изменением координаты z .

Для газа с числом молекул N внутри вертикального сосуда с постоянным сечением S вероятность обнаружить молекулу в слое толщиной dz на высоте z определяется долей $dW(z)$ таких молекул от общего числа:

$$dW(z) = \frac{n(z)Sdz}{N}. \quad (4.5)$$

Отсюда, используя (4.4), можно написать, что

$$dW(\mathbf{r}) = \frac{n(0)}{N} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}, \quad (4.6)$$

где $d\mathbf{r} = Sdz$ есть элемент объема, вместо $U(z)$ используется зависимость $U(\mathbf{r})$, а $1/Z \equiv n(0)/N$ — нормировочный множитель.

Формула (4.6) определяет вероятность нахождения молекул в точке пространства \mathbf{r} в поле сил тяжести внутри малого объема $d\mathbf{r}$. Ее можно обобщить для произвольного типа взаимодействия (т. е. необязательно гравитационного) и любого вида пространственной зависимости потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ (т. е. необязательно приводящей к однородному внешнему полю). Действительно, для использованного выше условия механического равновесия характер взаимодействия неважен, а для любого неоднородного поля можно рассмотреть такой малый объем газа, в котором это поле является однородным. Ограничением здесь является только консервативный характер действующих сил, т. е. таких сил, для которых их работа при движении по замкнутому контуру равняется нулю, только для них можно ввести потенциальную энергию, зависящую от положения в пространстве.

Распределение (4.6) для молекул идеального газа называется *распределением Больцмана*. Нормировочная постоянная Z в (4.6) находится из условия, что полная вероятность обнаружить молекулу $\int dW(\mathbf{r})$ равна единице, т. е.

$$Z = \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}. \quad (4.7)$$

Величина Z называется *статистической суммой (статсуммой)*.

Отметим, что формулу (4.5) можно понимать и как «одномерное» распределение вероятностей, в котором используется только координата z (именно такую ситуацию мы имели в виду, рассматривая вертикальный сосуд с постоянным сечением S). В таком распределении малый элемент одномерного «объема» в (4.6) есть $d\mathbf{r} = dz$, а соответствующая величина статсуммы Z' связана с величиной Z трехмерного распределения (4.6) соотношением $Z' = Z/S$.

4.4. Центрифугирование, разделение изотопов

Центрифугирование нашло широкое применение в промышленности для фракционирования жидкостей, разделения изотопов и др. Также оно используется в научных исследованиях как эффективный способ разделения близких по молекулярному

весу или плотности веществ. Рассмотрим этот процесс количественно. На рис. 4.3 схематически показан цилиндрический сосуд с газом, вращающийся с угловой скоростью ω .

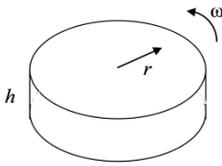


Рис. 4.3. Схематическое изображение центрифуги

В системе отсчета, связанной с центрифугой, объект исследования находится в равновесии, и к нему можно применить распределение Больцмана. В этой системе отсчета на частицы действует направленная в сторону радиус-вектора \mathbf{r} (см. рис. 4.4) центробежная сила $F(r) = m\omega^2 r$, где ω — угловая скорость вращения. Потенциальная энергия частицы в поле действия этой силы равна

$$U(r) = -\int_0^r F(r') dr' = -\int_0^r m\omega^2 r' dr' = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2.$$

Для цилиндрической симметрии элемент объема $d\mathbf{r}$ равен $2\pi r h dr$, где h — высота цилиндра центрифуги, и распределение Больцмана (4.6) имеет вид:

$$dW(r) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) 2\pi r h dr.$$

С другой стороны, так как $dW(r) = \frac{1}{N} n(r) 2\pi r h dr$, где $n(r)$ — плотность (концентрация) частиц на расстоянии r , N — полное число частиц, то отсюда имеем:

$$n(r) = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right).$$

(Величины Z и соответственно $n(0)$ для сосуда некоего радиуса R находятся из условия равенства величине N полного числа частиц в сосуде.)

Полученное соотношение для $n(r)$ указывает на возможность использования центрифугирования для разделения смесей, состоящих из частиц с разной массой. Из этого соотношения следует, что у боковой стенки центрифуги концентрация тяжелых частиц относительно выше, а в ее центре — выше концентрация легких частиц.

Центрифугирование было использовано для обогащения урана. Уран состоит в основном из двух изотопов — ^{238}U (99,28 % природного содержания) и ^{235}U (0,71 %). Способностью к ядерным реакциям деления обладает только изотоп ^{235}U . Обогащение урана этим изотопом осуществлялось путем его фторирования с образованием газообразного UF_6 и последующего многократного центрифугирования.

4.6. Диэлектрическая поляризация газа

Молекулы являются полярными, если они состоят из несимметрично расположенных атомов с разной электроотрицательностью. Примерами являются молекулы HCl , CH_3Cl , H_2O . На каждом атоме в таких молекулах может находиться некоторый положительный или отрицательный заряд. В целом же молекулы электронейтральны (если не рассматривать заряженные ионы), т. е. в сумме для всей молекулы заряд равен нулю.

При наложении электрического поля на состоящие из полярных молекул вещества возникает макроскопический дипольный момент, это явление называется *электрической поляризацией*. (Так как молекулярные системы являются диэлектриками, т. е. не проводят электрический ток, то это явление называется также *диэлектрической поляризацией*.) Макроскопический дипольный момент обусловлен тем, что ориентация диполей по полю и против поля осуществляется с разной вероятностью. Эта вероятность описывается распределением Больцмана. Рассмотрим этот эффект количественно.

Для электронейтральной системы зарядов e_i в электростатике вводится понятие вектора дипольного момента (или просто вектора диполя):

$$\mathbf{q} = \sum e_i \mathbf{r}_i$$

Легко убедиться, что при условии $\sum e_i = 0$ (условие электронейтральности) дипольный момент не зависит от выбора начала системы координат.

Если заряда всего два, $+e$ и $-e$ (как, например, в HCl), то тогда вектор \mathbf{q} направлен от отрицательного заряда к положительному, для него $\mathbf{q} = e\mathbf{d}$ (принимаям, что $e > 0$), где \mathbf{d} — вектор, соединяющий два заряда, как это показано на рис. 4.5.

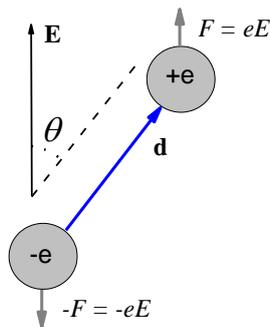


Рис. 4.5. Электрический диполь во внешнем электрическом поле

Легко получить выражение для потенциальной энергии диполя во внешнем электрическом поле. Энергия одиночного заряда определяется его произведением на потенциал электрического поля $\varphi(\mathbf{r})$ в точке расположения заряда \mathbf{r} . В однородном поле с напряженностью \mathbf{E} потенциал $\varphi(\mathbf{r}) = -\mathbf{r}\mathbf{E}$. Тогда потенциальная энергия диполя

$$U = \sum_i e_i \varphi(\mathbf{r}_i) = -\sum_i e_i \mathbf{r}_i \mathbf{E} = -\mathbf{q}\mathbf{E} = -qE \cos \theta, \quad (4.8)$$

где θ — угол между векторами \mathbf{q} и \mathbf{E} (см. рис. 4.5 для случая диполя из двух атомов). Таким образом, потенциальная энергия зависит от ориентации диполя относительно электрического поля. Заметим, что в однородном электрическом поле действующая на электронейтральную систему суммарная сила равна нулю, т. е. потенциальная энергия диполя от трансляционного его перемещения не зависит.

Тогда для газа, состоящего из дипольных молекул, в направленном вдоль оси z электрическом поле вероятность нахождения дипольной молекулы с данной ориентацией θ в сферической системе координат согласно распределению Больцмана (4.6) дается выражением:

$$dW(\mathbf{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{qE}{kT} \cos \theta\right) d\mathbf{r}. \quad (4.9)$$

Положение дипольной молекулы в пространстве определяется пятью координатами: тремя для положения молекулы и двумя для полярного и азимутального углов θ и φ , определяющих направление вектора \mathbf{q} . В настоящей задаче энергия молекулы зависит только от угла θ . По остальным координатам формулу (4.9) можно проинтегрировать; интеграл же по каждой из них в силу их независимости равен единице. (То же самое относится к распределению по скоростям движения молекулы.) В таком случае элемент пространства $d\mathbf{r}$ можно понимать как элемент пространства пониженной размерности (см. конец п. 4.3), в котором элементарный объем $d\mathbf{r}$ определяется (1.15):

$$d\mathbf{r} = dW_{axial}(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta.$$

(Интеграл по θ от 0 до π здесь также равен единице.) Вместо нормировочной константы Z в (4.9) тогда появится некая константа Z' . Введем для краткости еще параметр $\alpha = \frac{qE}{kT}$, тогда вместо (4.9) имеем:

$$dW(\theta) = \frac{1}{Z'} \exp(\alpha \cos \theta) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta.$$

Константа Z' находится из условия нормировки:

$$Z' = \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta = -\frac{1}{2} \int_1^{-1} \exp(\alpha \cos \theta) d \cos \theta = \frac{1}{2\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}).$$

И в итоге получаем распределение по углам θ в виде

$$dW(\theta) = \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (4.10)$$

Все молекулы газа дают суммарный дипольный момент \mathbf{Q} . Для газа, занимающего объем V , нас интересует удельный дипольный момент \mathbf{Q}/V . Так как проекции дипольных моментов разных молекул на оси x и y лабораторной системы координат взаимно

компенсируются, вклад в \mathbf{Q} дают только проекции дипольных моментов на ось z ; они равны $q \cos \theta$. Соответственно вектор \mathbf{Q}/V имеет только составляющую вдоль оси z :

$$Q_z/V = \frac{N}{V} \int q \cos \theta dW(\theta) = qn \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta = nqL(\alpha), \quad (4.11)$$

где N — число молекул, n — плотность, а

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$$

есть так называемая *функция Ланжевена*.

Таким образом, хотя разные молекулы газа имеют по-разному направленные дипольные моменты (см. рис. 4.6а), их направления имеют разные вероятности, что и приводит к появлению ненулевого суммарного дипольного момента \mathbf{Q} .

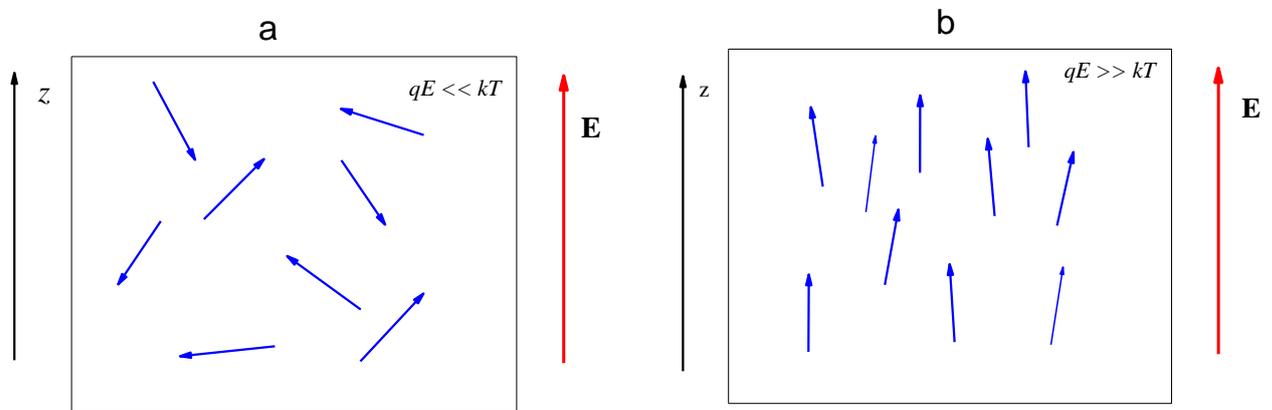


Рис. 4.6. Электрические диполи в газе в слабом (а) и сильном (б) электрических полях

Так как $L(\alpha) > 0$, равновесная поляризация газа направлена вдоль поля. Ее величина, согласно этой формуле, является функцией напряженности и температуры. Предельные значения функции $L(\alpha)$ равны

$$L(\alpha) = \begin{cases} 1 & \alpha \gg 1, \\ \frac{\alpha}{3} = \frac{q}{3kT} E & \alpha \ll 1. \end{cases}$$

Отсюда следует, что если $\alpha \gg 1$, то тогда $Q_z/V = qn$. В этом случае все индивидуальные дипольные моменты направлены приблизительно вдоль электрического поля (см. рис. 4.6b).

Дипольный момент многих молекул (HCl , H_2O и др.) имеет порядок 10^{-18} эл.-ст. ед. Для этих значений величина α мала при всех температурах, при которых газы еще не конденсируются, и во всех практически достижимых полях. Таким образом, в реальных условиях ориентирующее действие поля является слабым, т. е. $\alpha \ll 1$. Тогда

$$Q_z N = \chi E, \quad (4.12)$$

где

$$\chi = \frac{nq^2}{3kT}$$

есть диэлектрическая восприимчивость, или поляризуемость, газа.

Выражение (4.12) соответствует линейному росту поляризации с напряженностью поля E . Обратная пропорциональность температуре для восприимчивости χ называется *законом Кюри*. При повышении температуры газа степень ориентированности его дипольных молекул уменьшается за счет теплового движения.

Глава 5. Распределение Максвелла — Больцмана

5.1. Распределение Больцмана как следствие распределения Максвелла

Распределение Больцмана (4.6) и Максвелла (2.13–16) имеют схожий вид: в обоих случаях функция распределения экспоненциально зависит от отношения энергии молекулы к kT . Только в первом случае речь идет о потенциальной энергии, а во втором — о кинетической. Из закона сохранения энергии следует, что одна форма энергии переходит в другую. Тогда можно предположить, что эти два распределения взаимосвязаны и что из одного распределения можно вывести другое.

Следуя этому предположению, выведем из распределения Максвелла распределение Больцмана. Рассмотрим столб газа, находящийся в поле силы тяжести с ускорением g , при постоянной температуре T (см. рис. 5.1). Вертикальную координату обозначим за z . Распределение молекул по скоростям, как мы видели выше, появляется из-за возникающего при столкновениях молекулярного хаоса. Так как силы взаимодействий между молекулами при их столкновении на несколько порядков больше силы тяжести ($e^2/r_{atom}^2 \gg mg$), наличие последней на скорости молекул после столкновений никак не влияет. Поэтому функция распределения по скоростям на разных высотах при одинаковой температуре должна иметь одинаковый вид.

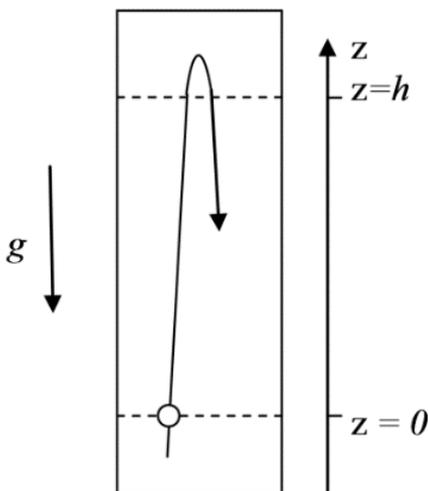


Рис. 5.1. Движение молекулы в поле сил тяжести

Будем считать, что молекулы, стартующие с плоскости $z = 0$ вверх, летят до высоты $z = h$, не испытывая столкновений. (Это ограничение не находится в противоречии с тем, что распределение по скоростям устанавливается из-за столкновений — см. по этому поводу обсуждение ниже). Однако до этой высоты смогут долететь не все молекулы, а только те, у которых достаточен запас кинетической энергии, т. е. скорости которых v_z удовлетворяют условию $\frac{mv_z^2}{2} > mgh$. Обозначим за u минимальную такую скорость, она определяется из условия $\frac{mu^2}{2} = mgh$. Через $J(z)$ обозначим поток молекул, летящих через плоскость с координатой z со скоростями, указываемыми с помощью подстрочного индекса. Тогда $J(z)_{v_z > 0}$ будет поток молекул, летящих через плоскость $z = h$ вверх. Так как $J(z)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u}$, то этот поток согласно (3.1) и с учетом распределения Максвелла (2.13) есть

$$J(h)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u} = n(0) \int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = n(0) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right).$$

Обратный же поток через эту плоскость вниз есть

$$J(h)_{v_z < 0} = n(h) \int_{-\infty}^0 v_z f(v_z) dv_z = -n(h) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Тогда из условия равенства в равновесии полного потока нулю

$$J(h)_{v_z > 0} + J(h)_{v_z < 0} = 0$$

(иначе на высоте h молекулы накапливались бы или их количество уменьшалось) получаем связь между $n(h)$ и $n(0)$ в виде:

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right),$$

что при замене h на z действительно воспроизводит формулу распределения по высотам (4.1).

Отметим, что сделанное предположение об отсутствии столкновений при движении молекулы не имеет принципиального характера. Действительно, мы могли рассматривать бесконечно малые высоты h , для которых это предположение выполнялось бы наверняка. При этом экспоненциальный характер зависимости от h позволяет рассматривать задачу последовательно с малыми приращениями h , а все результаты перемножать.

5.3. Распределение Максвелла — Больцмана

Выше мы уже использовали представление о том, что распределения молекул по координатам и скоростям не зависят друг от друга. Этот принцип, вообще говоря, является следствием того, что при выводе распределения Максвелла в гл. 2 мы использовали лишь понятие молекулярного хаоса, который устанавливается в результате столкновений молекул, а наличие внешних силовых полей на эти столкновения не влияет. Поэтому в силу принципа перемножения вероятностей независимых событий вероятность $dW(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ того, что молекула находится в данном положении в пространстве \mathbf{r} и одновременно имеет данную скорость \mathbf{v} , определяется умножением вероятностей, определяемых соответственно распределениями Больцмана и Максвелла. Обозначим первую вероятность как $dW_B(\mathbf{r})$, вторую как $dW_M(\mathbf{v})$. Тогда

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = dW_B(\mathbf{r})dW_M(\mathbf{v}) = \frac{1}{Z_B} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r} \frac{1}{Z_M} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\mathbf{v},$$

где Z_B и Z_M — соответствующие нормировочные постоянные (статсуммы) для обоих распределений.

Распределение $dW(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ называется *распределением Максвелла — Больцмана*. В статистической физике принято записывать его не для пространства скоростей, а для пространства импульсов, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Введем полную энергию молекулы $E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$. Тогда записанное через импульсы распределение Максвелла — Больцмана будет иметь вид:

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (5.5)$$

где $Z = m^3 Z_B Z_M$ и

$$Z = \int \exp\left(-U(\mathbf{r})/kT\right) d\mathbf{r} \int \exp\left(-p^2/2mkT\right) d\mathbf{p}.$$

Распределением Максвелла — Больцмана (5.5) полностью определяется вероятность данного состояния молекулы, т. е. вероятность ее положения в шестимерном пространстве координат и скоростей. Причем каждое из распределений — Больцмана для координат и Максвелла для скоростей — является частными случаями этого распределения:

$$dW_B(\mathbf{r}) = \int dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad dW_M(\mathbf{p}) = \int dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}.$$

Если речь идет о двух- и многоатомных молекулах, то необходимы распределения, которые учитывали бы также вращения и колебания молекулы. Как показывается в курсах аналитической механики и статистической физики, более общее распределение, применимое и к другим движениям молекулярной системы, имеет такой же, как и (5.5) вид:

$$dW = 1/Z \exp(-E/kT)d\Gamma, \quad (5.6)$$

где $d\Gamma$ есть элемент пространства так называемых обобщенных координат и импульсов. В частном случае одноатомной молекулы, когда имеются только поступательные степени свободы

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Статсумма Z находится, как обычно, из условия, что полная вероятность равна

$$\int dW = 1,$$

откуда следует:

$$Z = \int \exp(-E/kT)d\Gamma. \quad (5.7)$$

5.4. Нахождение средней энергии с помощью статсуммы

Средняя полная энергия системы (сумма кинетической и потенциальной ее составляющих) определяется выражением:

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int E \exp(-E/kT)d\Gamma = \frac{1}{Z} \int E \exp(-\beta E)d\Gamma.$$

Здесь для удобства дальнейших вычислений введен параметр $\beta \equiv 1/kT$. При дифференцировании этого выражения по β получаем:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \int \exp(-\beta E)d\Gamma = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (5.8)$$

(Частные производные потому, что постоянными остаются неявно фигурирующие объем V и полное число частиц N .) Таким образом, зная зависимость статсуммы Z от температуры, можно найти среднюю энергию системы.

5.5. Примеры определения средней энергии

Проведем с помощью общей формулы (5.8) расчет средней кинетической энергии молекулы для некоторых частных случаев. В первом примере потенциальную энергию принимаем везде равной нулю, распределение Максвелла — Больцмана (5.5) сводится тогда к распределению Максвелла, которое в пространстве импульсов имеет вид:

$$dW(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi m kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\mathbf{p}.$$

То есть

$$Z_M = (2\pi kTm)^{3/2}.$$

По формуле (5.8) тогда находим

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_M}{\partial T} = \frac{3}{2} kT,$$

что совпадает с известным нам результатом.

Еще один пример: одноатомный газ в сосуде высотой h , находящийся в поле тяжести (см. п. 4.2). Здесь

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp(-mgz / kT) S dz \exp(-p^2 / 2mkT) d\mathbf{p}$$

и статистическая сумма:

$$Z = (2\pi mkT)^{3/2} \int_0^h \exp(-mgz / kT) S dz = (2\pi mkT)^{3/2} S \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgh}{kT}}\right).$$

Для средней энергии молекулы (используем для энергии одной молекулы обозначение ε) из (5.8) тогда получаем:

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{5}{2} kT - mgh \frac{1}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1}.$$

При высоких температурах, когда $mgh \ll kT$, имеем $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$, что опять воспроизводит известный нам результат. Газ в этом случае равномерно распределен по объему сосуда, и потенциальная энергия значения не имеет. При низких температурах показатель экспоненты $mgh/kT \gg 1$ и тогда $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$. Дополнительное слагаемое kT здесь появляется из-за потенциальной энергии молекул в поле силы тяжести, которая теперь оказывает существенное влияние на распределение молекул по объему сосуда.

Глава 6. Многоатомные молекулы: закон равнораспределения энергии

6.1. Движение центра масс молекулы

Поступательное движение многоатомных молекул определяется движением их центра масс. Напомним, что для системы точечных тел с массами m_i и находящимися в точках пространства с радиус-векторами \mathbf{r}_i центром масс называется вектор

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i \mathbf{r}_i.$$

Скорость движения центра масс есть вектор

$$\mathbf{V} = \frac{d}{dt} \mathbf{R},$$

а для второй производной по времени имеем:

$$\frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = \frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i \mathbf{F}_i,$$

где \mathbf{F}_i — действующая на i -ю массу сила. Если внешних сил нет, то тогда все силы \mathbf{F}_i только внутренние и по третьему закону Ньютона взаимно уничтожаются, т. е. их сумма равна нулю. Отсюда следует, что в отсутствие внешних сил вектор скорости центра масс \mathbf{V} является постоянной величиной.

Рассмотрим газ двухатомных молекул **a...b**. Скорости составляющих молекулу атомов обозначим соответственно \mathbf{v}_a и \mathbf{v}_b . Скорость движения центра масс молекулы:

$$\mathbf{V} = \frac{m_a \mathbf{v}_a + m_b \mathbf{v}_b}{m_a + m_b}.$$

Или в покомпонентной записи

$$V_{x(y,z)} = \frac{m_a v_{ax(y,z)} + m_b v_{bx(y,z)}}{m_a + m_b}.$$

Для среднего значения квадрата этих компонент:

$$\overline{V_{x(y,z)}^2} = \frac{m_a^2 \overline{v_{ax(y,z)}^2} + 2m_a m_b \overline{v_{ax(y,z)} v_{bx(y,z)}} + m_b^2 \overline{v_{bx(y,z)}^2}}{(m_a + m_b)^2}. \quad (6.1)$$

Соударения молекул происходят во временном масштабе намного меньшем, чем характерные времена движения атомов в молекуле друг относительно друга. Действительно, атомы в молекуле движутся относительно положения их равновесия в полой потенциальной яме, столкновения же происходят с появлением сил отталкивания, с крутой зависимостью потенциала взаимодействия от расстояния (см. рис. 6.1a). Тогда и силы взаимодействия при столкновении будут намного больше внутримолекулярных сил. Приблизительно зависимость потенциальной энергии от расстояния при столкновении можно даже считать близкой к ступенчатой функции (рис. 6.1b). При таком столкновении атомы a и b ведут себя друг от друга независимо, как в одноатомном газе. Аналогично столкновениям молекул между собой будет происходить и их столкновение со стенкой сосуда (стенки тоже образованы молекулами или атомами).

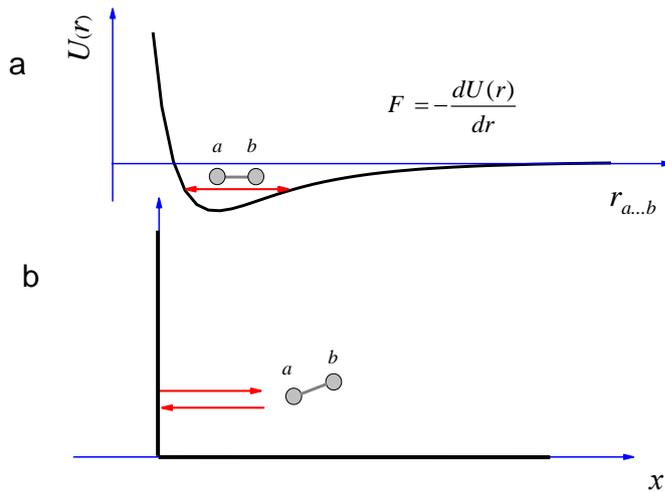


Рис. 6.1. Движение двух атомов в молекуле в ее потенциальной яме (а); движение молекулы при ее соударении с другой молекулой аппроксимируется соударением с отвесной стенкой (b).

Направим ось x лабораторной системы координат перпендикулярно стенке (см. рис. 6.1b). Для молекулы, налетающей на стенку атомом a , рассмотрим моменты времени непосредственно до ($t = -0$) и сразу после ($t = +0$) столкновения. Имеем $v_{ax}(+0) = -v_{ax}(-0)$, скорость же v_{bx} останется неизменной. При усреднении по этим двум моментам времени получим тогда, что $\overline{v_{ax}v_{bx}} = \overline{v_{ax}} \cdot \overline{v_{bx}} = 0$. Для каждого же из атомов по отдельности усреднение квадратов скоростей v_{ax}^2 и v_{bx}^2 должно привести так же, как и в формуле (2.7) для газа одноатомных молекул, к результату:

$$\frac{1}{2} m_a \overline{v_{ax}^2} = \frac{1}{2} m_b \overline{v_{bx}^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Тогда из (6.1) получаем, что

$$\overline{V_x^2} = \frac{m_a kT + m_b kT}{(m_a + m_b)^2} = \frac{kT}{m_a + m_b}.$$

Отсюда сразу следует, что средняя по молекулам поступательная энергия для движения вдоль оси x

$$\overline{\varepsilon}_{\text{ном}(x)} = \frac{1}{2} (m_a + m_b) \overline{V_x^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (6.2)$$

То есть движение центра масс молекулы вдоль направления x происходит таким образом, как будто это поступательное движение одноатомной молекулы массы $m_a + m_b$. Так как скорость движения центра масс между столкновениями не изменяется, данный результат будет справедлив и для всех остальных моментов времени (не только до и сразу после столкновения).

Из-за изотропии движения молекул газа аналогичный результат должен иметь место и для проекций скоростей вдоль осей y и z . Тогда в итоге получим, что средняя энергия поступательного движения молекулы как целого есть

$$\bar{\varepsilon}_{\text{пост}} = \frac{(m_a + m_b)\overline{V^2}}{2} = \frac{(m_a + m_b)(\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2})}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

как это должно быть для поступательного движения одноатомной молекулы массы $m_a + m_b$.

6.2. Степени свободы молекулы

Степенями свободы механической системы называется совокупность независимых координат перемещений, описывающих ее движение. Например, движение одноатомной молекулы происходит независимо вдоль трех координатных осей: говорят, что такое движение характеризуется тремя поступательными степенями свободы. Для молекулы из N атомов тогда имеется всего $3N$ степеней свободы. Если $N \geq 2$, появляется возможность вращений и колебаний. Тогда из $3N$ степеней свободы 3 поступательных степени для движения центра масс, 3 вращательных степени для вращения вокруг связанных с молекулой трех перпендикулярных осей (для нелинейной молекулы) — см. рис. 6.2 для молекулы воды, остальные $3N - 6$ (для нелинейной молекулы) относятся к колебательным степеням свободы.

Для линейной молекулы законы квантовой механики (см. об этом ниже в п. 6.5) запрещают вращение вокруг оси молекулы, и число вращательных степеней сокращается до двух, при этом число колебательных степеней свободы увеличивается на одну, до $3N - 5$.

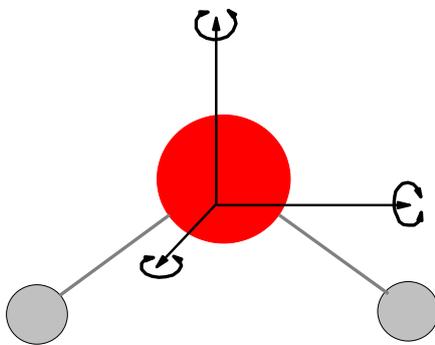


Рис. 6.2. Вращение молекулы H_2O относительно трех взаимно перпендикулярных осей в системе центра масс

В качестве примера на рис. 6.3 приводятся колебания трехатомных молекул — нелинейной (H_2O) и линейной (CO_2). В первом случае независимых колебаний три, они называются симметричным валентным, антисимметричным валентным и деформационным (или ножничным) колебанием. Во втором случае колебаний четыре: симметричное валентное, антисимметричное валентное и два деформационных колебания относительно двух перпендикулярных осей.

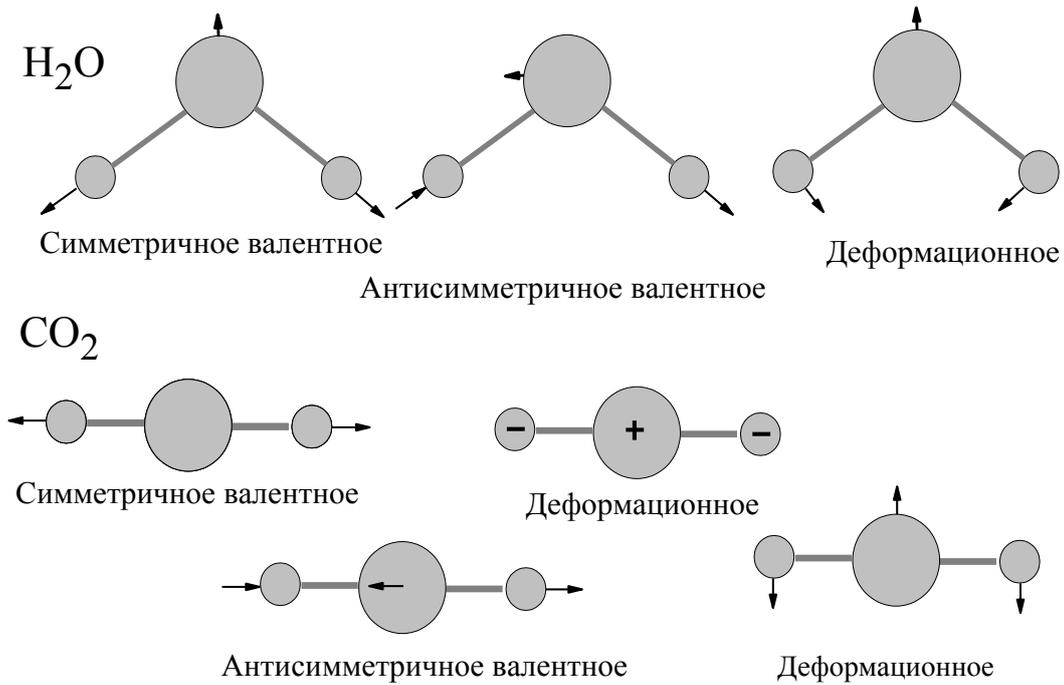


Рис. 6.3. Колебания трехатомных молекул — нелинейной H_2O и линейной CO_2

Формула (6.2) показывает, что для поступательного движения центра масс многоатомной молекулы на каждую из трех степеней свободы в среднем приходится одинаковая энергия $kT/2$. Возникает теперь вопрос: каковы средние значения энергий движений для вращательных и колебательных степеней свободы?

6.3. Двухатомные молекулы: равномерное распределение энергии по степеням свободы

Для некоторой выбранной двухатомной молекулы будем использовать связанную с ее центром масс «мгновенную» — сразу после столкновения — систему координат. Пусть ось z этой системы направлена вдоль оси молекулы, как это показано на рис. 6.4. В системе центра масс полученные в результате столкновения импульсы у двух атомов одинаковы по величине и противоположно направлены. В системе центра масс скорости двух атомов в молекуле:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_a &= \mathbf{v}_a - \mathbf{V} = -\frac{m_b}{m_a + m_b}(\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b), \\ \mathbf{u}_b &= \mathbf{v}_b - \mathbf{V} = \frac{m_a}{m_a + m_b}(\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b). \end{aligned} \quad (6.3)$$

Отметим, что суммарный импульс в системе центра масс $m_a \mathbf{u}_a + m_b \mathbf{u}_b = 0$.

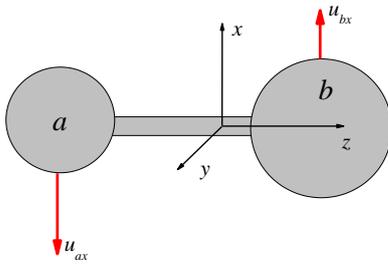


Рис. 6.4. Двухатомная молекула и связанная с ней «мгновенная» система координат с началом в центре масс. Показаны скорости для движения вдоль оси x .

Рассмотрим теперь движение двух атомов вдоль оси x используемой системы координат, что означает вращение молекулы относительно оси y этой системы. В первом из уравнений (6.3) возьмем только проекции всех векторов на ось x , возведем обе части в квадрат и усредним по всем молекулам. Из (2.7) следует, что

$$\frac{m_a \overline{v_{ax}^2}}{2} = \frac{m_b \overline{v_{bx}^2}}{2} = \frac{1}{2} kT.$$

Усреднение $\overline{v_{ax} v_{bx}}$ в используемой системе координат по тем же причинам, что и в проведенном выше в п. 6.1 рассмотрении, даст нуль. Тогда процедура усреднения будет выглядеть следующим образом:

$$\overline{u_{ax}^2} = \frac{m_b^2 (\overline{v_{ax}^2} - 2\overline{v_{ax} v_{bx}} + \overline{v_{bx}^2})}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b^2 (kT / m_a + kT / m_b)}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b}{m_a (m_a + m_b)} kT. \quad (6.4)$$

Таким же путем затем получим, что

$$\overline{u_{bx}^2} = \frac{m_a}{m_b (m_a + m_b)} kT.$$

Тогда

$$\frac{m_a \overline{u_{ax}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bx}^2}}{2} = \overline{\varepsilon_{ep(y)}} = \frac{1}{2} kT.$$

Полученное выражение есть средняя кинетическая энергия вращения $\overline{\varepsilon_{ep(y)}}$ вокруг оси y , и она оказалась равной $\frac{1}{2} kT$. Его можно переписать так же, как

$$\overline{\varepsilon_{ep(y)}} = \frac{\overline{p_x^2}}{2\mu},$$

где $p_x = m_a u_{ax} (= -m_b u_{bx})$ есть проекция импульса, $\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$ есть приведенная масса.

Вращение вокруг оси x должно дать такой же результат. Таким образом, на каждую вращательную степень свободы так же, как и в случае поступательного движения, приходится средняя энергия $\frac{1}{2}kT$:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{вр}(x)} = \bar{\varepsilon}_{\text{вр}(y)} = \frac{1}{2}kT. \quad (6.5)$$

Колебания двухатомной молекулы в системе центра масс происходят вдоль оси z нашей мгновенной системы координат (см. рис. 6.5). Скорость атома a в системе центра масс в некоторый момент времени есть u_{az} . Здесь также можно применять формулу вида (6.4), в которой индекс x надо только заменить на z . В итоге получим аналогичное (6.5) соотношение:

$$\frac{m_a \overline{u_{az}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bz}^2}}{2} = \frac{1}{2}kT.$$

Стоящая слева сумма двух слагаемых есть не что иное, как кинетическая энергия колеблющейся молекулы. То есть кинетическая энергия колебаний вдоль оси молекулы также получается равной $\frac{1}{2}kT$.

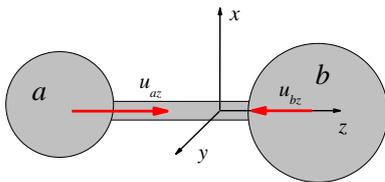


Рис. 6.5. То же, что и на рис. 6.4, для движения вдоль оси z

Кроме кинетической энергии, колебания обладают также и потенциальной энергией, и полное выражение энергии осциллятора имеет вид:

$$E_{\text{осц}} = \frac{p_z^2}{2\mu} + \chi \frac{(z - z_0)^2}{2},$$

где χ — коэффициент жесткости связи в молекуле, z_0 — равновесное значение координаты z . Так как при колебаниях кинетическая и потенциальная энергии переходят друг в друга, средние их значения равны, и тогда

$$\chi \frac{\overline{(z - z_0)^2}}{2} = \frac{1}{2}kT.$$

То есть в итоге на колебания приходится средняя энергия, равная kT :

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} = kT. \quad (6.6)$$

Таким образом, на каждую из поступательных и вращательных степеней свободы молекулы приходится одинаковая энергия величиной $kT/2$, на колебания — удвоенное ее значение kT . Данное утверждение называется *законом равномерного распределения энергии* по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы молекулы.

Если газ изначально находился в неравновесном состоянии (например, после быстрого объемного повышения температуры лазерным излучением или импульсным микроволновым нагревом), для установления равновесия по поступательным степеням свободы достаточно, чтобы каждая молекула испытала всего одно-два столкновения. Эксперимент также показывает, что для установления равновесия по вращательным степеням свободы необходимы десятки таких столкновений. И значительно больше требуется столкновений для установления равновесия для колебательного движения молекул.

6.4. Равнораспределение из метода статсумм

Среднюю энергию, приходящуюся на внутренние степени свободы в равновесном состоянии, можно получить в общем виде также методом статсумм. Метод статсумм позволяет получать среднюю энергию для вращательных и колебательных степеней свободы также и для многоатомных молекул.

Для описания вращений и колебаний многоатомных молекул необходимо использование таких координат, для которых имеет место независимость разных движений друг от друга. Как уже говорилось выше, таким свойством обладают так называемые обобщенные координаты и импульсы и для них справедливо распределение Максвелла — Больцмана вида (5.5). Отметим, что для молекул H_2O и CO_2 показанные выше на рис. 6.3 колебания как раз соответствуют обобщенным координатам и импульсам. Для каждой обобщенной координаты и импульса статсумму можно рассматривать отдельно, полной же статсуммой будет их произведение.

Оказывается, что для двухатомной молекулы обобщенные координаты и импульсы соответствуют показанным на рис. 6.4 и 6.5 вращениям и колебаниям. Энергию вращения вокруг оси y в системе центра масс (см. рис. 6.4) можно представить как

$$\varepsilon_{sp(x)} = \frac{p_x^2}{2\mu}.$$

Импульс p_x может меняться от $-\infty$ до ∞ . Будем считать, что распределение p_x описывается функцией распределения Максвелла вида (2.13), в котором скорость заменена на импульс. Заменяя по аналогии с (5.7) нормировочный множитель в этом распределении на статсумму, имеем:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2\mu kT}\right) dp_x = \sqrt{2\pi\mu kT}.$$

Отсюда средняя энергия для вращения вокруг оси y :

$$\bar{\varepsilon}_{sp(y)} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{kT}{2}.$$

Такой же результат получится и для вращения вокруг оси x .

Для колебаний также можно получить аналогичный результат. Как указано выше, энергия осциллятора есть

$$E_{\text{осц}} = \frac{p_z^2}{2\mu} + \chi \frac{(z - z_0)^2}{2}.$$

Тогда статсумма Z определяется как интеграл по всем возможным p и z :

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\chi(z - z_0)^2}{2kT}\right) dz = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{\chi}} kT.$$

(Пределы во втором интеграле формально указаны как бесконечные, на результат это не повлияет из-за резкого спада подынтегрального выражения при отклонении z от z_0 .) Отсюда получаем, что

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT.$$

То есть на колебание приходится энергия kT .

Таким образом, опять получаем, что на каждую из поступательных и вращательных степеней свободы молекулы приходится одинаковая энергия величиной $kT/2$, на колебания — удвоенное ее значение kT .

Для молекул с числом атомов три и больше функциональные зависимости кинетической энергии вращательного и колебательного движений и потенциальной энергии колебательного движения от обобщенных координат и импульсов (этот вопрос рассматривается в курсе аналитической механики) оказываются такими, что и для них должно получиться $kT/2$ на каждую поступательную степень свободы движения центра масс, $kT/2$ на каждую вращательную степень свободы и kT на каждую колебательную степень свободы.

Отдельно отметим, что полная средняя энергия двухатомной молекулы есть

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT + kT + kT = \frac{7}{2} kT \quad (6.7)$$

(для моля газа энергия равна $7/2 RT$).

6.5. Теплоемкость, вымораживание степеней свободы

Введем понятие теплоемкости тела c как количество энергии, которое надо подвести для его нагревания на один кельвин. Будем пока для определенности говорить о теплоемкости при постоянном объеме c_v , т. е. будем считать, что размер тела (сосуда с газом в нашем случае) при нагревании изменяется пренебрежимо мало. Для количества вещества из N молекул его энергия $U = N\bar{\varepsilon}$. Тогда

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V. \quad (6.8)$$

Если речь идет об одном моле (т. е. $N = N_A$), говорят о молярной теплоемкости. Ниже везде под теплоемкостью c_V будет подразумеваться именно молярное ее значение.

Из изложенного в предыдущем разделе следует, что для моля идеального одноатомного газа $c_V = 3/2R$, для моля двухатомного газа $c_V = 7/2R$. Для одноатомного газа эксперимент показывает хорошее согласие с теоретической величиной $3/2R$. Однако экспериментально измеренная теплоемкость двухатомного газа оказывается меньше, чем $7/2R$. Более того, c_V двухатомного газа зависит от температуры. Типичное поведение c_V в зависимости от температуры показано на рис. 6.6.

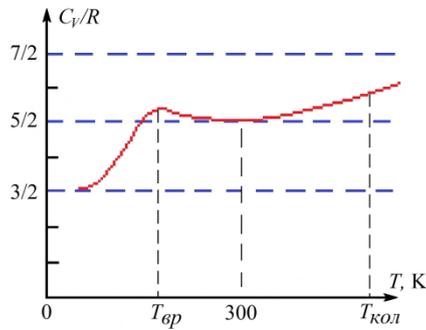


Рис. 6.6. Типичная полученная экспериментально температурная зависимость теплоемкости двухатомного газа

Видно, что при высоких температурах (верхний предел температуры определяется термической диссоциацией молекул) теплоемкость, хотя и не достигает теоретического значения $7/2R$, но стремится к нему. При промежуточных температурах теплоемкость близка к значению $5/2R$. При низких температурах теплоемкость может упасть до значения $3/2R$.

Это несоответствие с теорией получает свое объяснение только при использовании представлений квантовой механики. Энергия линейного гармонического осциллятора согласно законам квантовой механики принимает дискретный ряд значений (см. рис. 6.7):

$$\varepsilon_{\text{кол}}(n) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.9)$$

Здесь ω — частота колебаний осциллятора, \hbar — постоянная Планка (равна $1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с). Каждому значению n отвечает одно квантовое состояние.

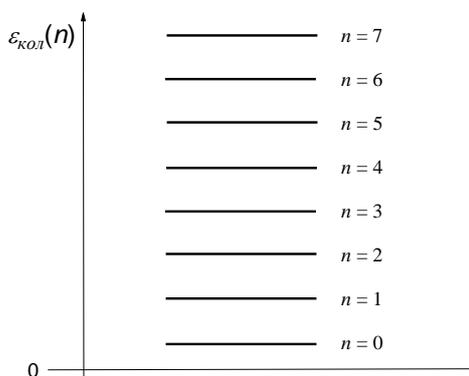


Рис. 6.7. Квантование энергии гармонического осциллятора

Как будет показано в последующем п. 19.5, вероятность обнаружения осциллятора на дискретном уровне W_n также определяется распределением Больцмана, которое из-за квантового характера задачи имеет теперь вид:

$$W_n = \frac{1}{Z_{\text{кол}}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega(n + \frac{1}{2})}{kT}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \left(\sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1\right). \quad (6.10)$$

Тогда статистическая сумма осциллятора $Z_{\text{кол}}$ есть сумма бесконечной убывающей геометрической прогрессии:

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)}.$$

Для средней энергии осциллятора по формуле (5.8) получается выражение:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{кол}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)}. \quad (6.11)$$

При высокой температуре системы, когда $kT > \hbar\omega$, имеем, что $\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} \approx kT$, соответственно вклад колебаний в энергию моля газа $N_A \bar{\varepsilon}_{\text{кол}}$ равен RT , и теплоемкость для колебательных степеней свободы принимает свое классическое значение $c_V = R$. При низких температурах, когда $kT < \hbar\omega$, $\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} \approx \hbar\omega/2$ и $c_V \rightarrow 0$. Говорят, что колебательное движение при таких температурах выморожено.

Переход от классического предела к квантовому для колебаний происходит при так называемой характеристической температуре $T_{\text{кол}} = \hbar\omega/k$. Для водорода $T_{\text{кол}}$ равна 6 100 К, для кислорода — 2 250 К, для азота — 3 340 К, у HCl — 4 200 К. Комнатные температуры на порядок ниже характеристических, поэтому при них колебательное движение молекул двухатомных газов в теплоемкости себя не проявляет.

Аналогичное объяснение имеет температурная зависимость составляющей теплоемкости, связанной с вращательным движением молекул. Энергия вращения тоже меняется по законам квантовой механики дискретно как

$$\varepsilon_{\text{вр}}(J) = BJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

где $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ есть вращательная постоянная, в которой $I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r_e^2$ — момент инерции,

где r_e есть равновесное межъядерное расстояние. Каждому значению J соответствует $2J + 1$ состояний (говорят о вырождении вращательных уровней).

Здесь также можно определить характеристические температуры для вращений $T_{ep} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$. Тогда статсумма для вращательных состояний будет иметь вид:

$$Z_{ep} = \sum_{n=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{T_{ep} J(J+1)}{T}\right).$$

Этот ряд в конечном виде не суммируется. При низких температурах, $T \ll T_{ep}$, достаточно ограничиться только первыми двумя его членами:

$$Z_{ep} \cong 1 + 3 \exp(-2T_{ep} / T).$$

Тогда

$$\bar{\varepsilon}_{ep} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{ep} \approx 6kT_{ep} \exp(-2T_{ep} / T)$$

и

$$c_V = 12k \left(\frac{T_{ep}}{T}\right)^2 \exp(-2T_{ep} / T). \quad (6.12)$$

Таким образом, при $T \ll T_{ep}$ вращательные степени свободы полностью вымерзают.

Значения T_{ep} для большинства газов имеют порядок от 1 К до 10 К, т. е. оказываются значительно ниже комнатной температуры. Исключением является только водород: для изотопной молекулы HD $T_{ep} = 64$ К (для молекулы H_2 из-за одинаковости ядер для расчета T_{ep} необходимо учитывать дополнительные квантовомеханические эффекты). Поэтому при комнатной температуре вращательное движение молекул полностью возбуждено и вклад его в теплоемкость полностью определяется в соответствии с законом равнораспределения, лишь водород остается газообразным при температурах ниже характеристической температуры.

Так как для линейных молекул момент инерции I очень мал, вращение вокруг их оси не может появиться ни при каких температурах.

Заметим, что поступательное движение для заключенной в сосуд молекулы также является квантованным. Однако размер кванта для макроскопических сосудов столь мал, что поступательное движение всегда можно считать классическим.

Появление вклада в теплоемкость многоатомных газов от вращательных и колебательных степеней свободы происходит вблизи характеристических температур соответственно T_{ep} и $T_{кол}$, как это показано на рис. 6.6. Причем теплоемкость c_V для большинства газов определяется отсутствием возбуждения колебательных степеней свободы и полным возбуждением вращательных степеней свободы и в обычно используемых диапазонах температур равняется постоянной величине $5/2R$ для линейных молекул и $3R$ для нелинейных.

Глава 7. Столкновения молекул

7.1. Относительное движение

Молекулы имеют вполне определенный ненулевой размер, поэтому они между собой сталкиваются. Именно благодаря столкновениям в газе устанавливается равновесие и возникает хаотичность движения. Сделаем оценки того, как соотносятся в газе размер молекул и среднее расстояние между ними. Для азота при нормальных условиях (давление — $1,013 \cdot 10^6$ дин/см², температура — 273 К) из уравнения состояния идеального газа $p = nkT$ получаем плотность $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Отсюда можно оценить среднее расстояние между молекулами как $n^{-1/3} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см = 30 ангстрем. Диаметр молекул азота $d = 3,8$ ангстрем, т. е. расстояние между молекулами больше их диаметра менее чем в 10 раз.

Для количественного рассмотрения столкновений некоторых двух выбранных молекул с номерами 1 и 2 (рис. 7.1) необходимо разделить их движение на движение их центра масс

$$\mathbf{V} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2},$$

и относительное их движение

$$\mathbf{v}_0 = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1.$$

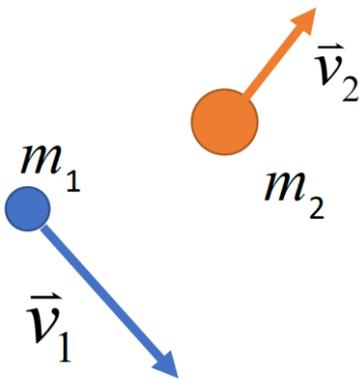


Рис. 7.1. Две произвольные молекулы

Здесь \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 — скорости движения каждой из молекул (их центров масс, если молекулы многоатомные). Вероятность для этой пары иметь определенные скорости каждой из молекул определяется произведением двух распределений Максвелла:

$$dW(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2}{2kT} \right) d\mathbf{v}_1 \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_2 v_2^2}{2kT} \right) d\mathbf{v}_2.$$

Сделаем замену переменных: скорости \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 заменим на скорость движения центра масс пары \mathbf{V} и относительную скорость \mathbf{v}_0 :

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0,$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0.$$

Тогда

$$m_1 v_1^2 = m_1 V^2 - 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{V} \mathbf{v}_0 + \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2,$$

$$m_2 v_2^2 = m_2 V^2 + 2 \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{V} \mathbf{v}_0 + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2.$$

Отсюда

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = M V^2 + \mu v_0^2,$$

где $M = m_1 + m_2$ есть суммарная масса, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса.

Переход к новым переменным осуществляется через преобразование

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = \frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0)} d\mathbf{V} d\mathbf{v}_0,$$

где

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{V}} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{V}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{v}_0} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{v}_0} \end{vmatrix}$$

есть якобиан преобразования (формально можно писать производные по векторам). Так как

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{V}} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{V}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{v}_0} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{v}_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{m_2}{m_1 + m_2} & \frac{m_1}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = 1,$$

то получаем:

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{V} d\mathbf{v}_0.$$

Наконец, так как

$$m_1 m_2 = M \mu,$$

то в итоге получаем распределение вида:

$$dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0) = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{MV^2}{2kT}\right) d\mathbf{V} \times \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v_0^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}_0 =$$

$$= dW(\mathbf{V}) \times dW(\mathbf{v}_0).$$
(7.1)

Отсюда следует, что движение двух молекул разбивается на независимые друг от друга движение центра масс этой пары и относительное движение. Каждое из этих движений описывается своим распределением Максвелла.

Скорость относительного движения \mathbf{v}_0 можно интерпретировать как скорость молекулы 2, которую будет измерять «наблюдатель», находящийся на молекуле 1, и наоборот (см. рис. 7.2). Распределение по этим скоростям определяется вторым сомножителем в (7.1).

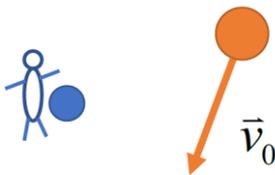


Рис. 7.2. Относительное движение в системе координат, связанной с одной из молекул

Средняя скорость этого относительного движения есть

$$\bar{v}_0 = \int v_0 dW(v_0) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}.$$
(7.2)

Для одинаковых молекул $\mu = m/2$ в этом случае $\bar{v}_0 = \sqrt{2}\bar{v}$, т. е. средняя скорость относительного движения двух произвольных молекул в $\sqrt{2}$ больше средней скорости движения молекул.

7.2. Частота соударений, длина свободного пробега молекул, эффективное сечение

Будем считать, что все столкновения только парные, т. е. столкновениями одновременно более чем двух молекул можно пренебречь. Расчет средней частоты столкновений проведем для сферических молекул радиуса r_A и r_B , где индекс A относится к малой примеси молекул в основном газе молекул B . Расчет проведем двумя разными способами.

В первом способе рассматривается поток молекул B на поверхность некоторой одной молекулы A . Столкновение происходит, если центр налетающей молекулы B находится на расстоянии, меньшем расстояния $r_{AB} = r_A + r_B$ от центра этой молекулы A (см. рис. 7.3). Для «наблюдателя» на молекуле A эта молекула покоится, а все остальные молекулы движутся со скоростями относительного движения \mathbf{v}_0 . Далее, столкновения молекул B можно рассматривать как поток материальных точек на сферу вокруг молекулы A радиуса r_{AB} и площади $4\pi r_{AB}^2$; обозначим этот поток $J_{B \rightarrow A}$. Этот поток определяется формулой

(3.4), в которой вместо \bar{v} надо использовать среднюю скорость относительного движения \bar{v}_0 :

$$J_{B \rightarrow A} = \frac{1}{4} n \bar{v}_0.$$

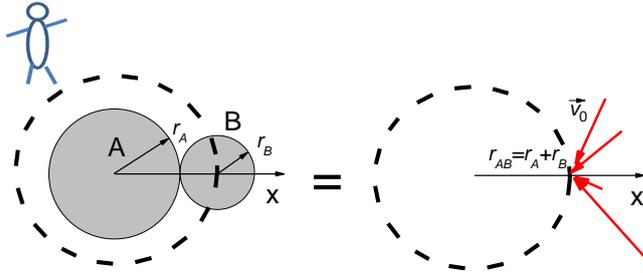


Рис. 7.3. Столкновение двух сферических молекул (слева), которое представляется как поток материальных точек на сферу суммарного радиуса (справа)

После умножения плотности потока $J_{B \rightarrow A}$ на площадь сферы $4\pi r_{AB}^2$ получим число столкновений в единицу времени:

$$f_{B \rightarrow A} = J_{B \rightarrow A} \times 4\pi r_{AB}^2 = n \bar{v}_0 \pi r_{AB}^2 = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma, \quad (7.3)$$

где введено так называемое сечение столкновения $\sigma = \pi r_{AB}^2$.

Отметим, что эта формула очевидно справедлива также и для однокомпонентного газа (здесь $r_A = r_B$).

Второй способ расчета средней частоты столкновений основан на геометрических соображениях. Теперь будем считать, что одна выбранная молекула A примеси движется со скоростью относительного движения v_0 , а все молекулы B покоятся. За время t молекула A проходит зигзагообразный путь, схематически представленный на рис. 7.4. Так как в газе характерное расстояние между молекулами намного больше их размера (см. оценки выше), искривлением пути в момент столкновения можно пренебречь и считать, что молекула сталкивается с молекулами, находящимися в цилиндре объемом $v_0 t \sigma$. Число таких молекул — и соответственно число столкновений — есть $n v_0 t \sigma$. Усредняя по скоростям, для числа столкновений в единицу времени выделенной молекулы A опять получаем выражение (7.3):

$$f_{B \rightarrow A} = \frac{n v_0 \sigma t}{t} = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma.$$

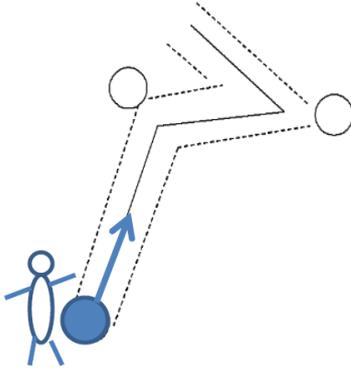


Рис. 7.4. Движение некоей выбранной молекулы между столкновениями

Теперь найдем среднюю длину свободного пробега в лабораторной системе координат. За время t молекула в этой системе пройдет в среднем путь $\bar{v}t$ и испытает при этом $f_{B \rightarrow A}t$ столкновений. Тогда средняя длина пробега данной молекулы есть

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{f_{B \rightarrow A}t} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (7.4)$$

Из (7.3) и (7.4) видно, что число столкновений и средняя длина свободного пробега зависят от плотности газа и эффективного сечения столкновения. Оценка для азота при нормальных условиях ($n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\bar{v} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$) дает $f = 8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и $\lambda = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

В действительности молекулы взаимодействуют на некотором расстоянии друг от друга. Также молекулы могут иметь форму, отличающуюся от сферической. Оба эти обстоятельства учитываются посредством введения вместо σ эффективного сечения столкновения $\sigma_{\text{эфф}}$, которое обычно можно определить только опытным путем.

7.3. Распределение по длинам пробега

Каждая конкретная молекула из-за молекулярного хаоса от столкновения к столкновению пробегает разный путь, который, таким образом, также является случайной величиной. Поставим задачу найти вид функции, характеризующей распределение молекул по длинам свободного пробега.

Рассмотрим некоторую молекулу, движущуюся в направлении своего вектора скорости \mathbf{v} . Введем ось координат x в направлении этого движения (см. рис. 7.5).

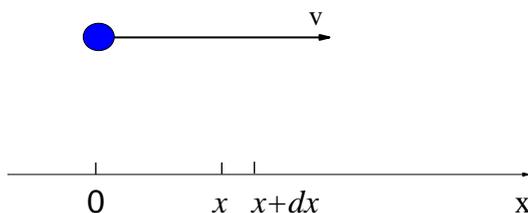


Рис. 7.5. Движение молекулы вдоль оси x

Будем наблюдать за молекулой, начиная с некоторого положения, это положение примем за начало координат ($x = 0$). Пусть $W(x)$ есть вероятность того, что молекула пролетит расстояние x , не испытав при этом столкновения. Движение без столкновения на расстояние от 0 до $x + dx$ из-за молекулярного хаоса состоит из двух независимых событий: движения без столкновения последовательно на расстояние x и затем дополнительного движения без столкновения на расстояние dx . Вероятность $W(x + dx)$ по принципу произведения вероятностей равна $W(x)W(dx)$. Вероятность же столкновения $1 - W(dx)$ на малом отрезке пути dx можно считать пропорциональной его длине, т. е. равной adx , где a — некий коэффициент, который от x уже не зависит, значит, $1 - W(dx) = adx$, и тогда $W(dx) = 1 - adx$. В итоге имеем:

$$W(x + dx) = W(x)W(dx) = W(x)(1 - adx) = W(x) - W(x)adx.$$

Отсюда

$$\frac{W(x + dx) - W(x)}{W(x)} = \frac{dW(x)}{W(x)} = -adx.$$

Интегрируя, находим:

$$\ln W(x) = -ax + const.$$

Причем из условия $W(0) = 1$ следует, что $const = 0$. Тогда получим ответ в виде:

$$W(x) = \exp(-ax). \quad (7.5)$$

Заметим, что это интегральная функция распределения (см. п. 1.5) для длин пробега без столкновений (свободного пробега). Она меняется от 1 при $x = 0$ до 0 при $x \rightarrow \infty$. Величина же $1 - W(x)$ является интегральной функцией распределения вероятности того, что столкновение произойдет. Тогда

$$d(1 - W(x)) = h(x)dx,$$

где $h(x) = a \exp(-ax)$ есть функция распределения по длинам пробега.

Ее можно получить еще и из того, что произведение adx и $W(x)$, т. е. величина $a \exp(-ax)dx$, есть вероятность того, что столкновение произойдет именно на интервале от x до $x + dx$ (но не до него).

Средняя длина свободного пробега вычисляется тогда как

$$\lambda = a \int_0^{\infty} x \exp(-ax) dx = 1/a.$$

Таким образом, величина a является величиной, обратной средней длине свободного пробега, так что вместо (7.5) имеем:

$$W(x) = \exp(-x/\lambda) \quad (7.6)$$

и

$$h(x) = \frac{1}{\lambda} \exp(-x / \lambda). \quad (7.7)$$

Следует отметить, что в нашем рассмотрении x отсчитывается от произвольной точки, а не от места последнего соударения.

Глава 8. Химические реакции в газе

8.1. Столкновения и химические реакции

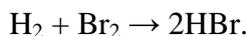
При столкновениях молекул могут происходить химические реакции. В данном случае эти столкновения неупругие, так как меняется внутренняя энергия взаимодействующих частиц.

Химическая реакция сопровождается обычно понижением общей потенциальной энергии взаимодействия составляющих молекулу атомов. Но тогда оказывается необходимым отдать куда-то избыток энергии. При столкновении двух одноатомных молекул (т. е. двух атомов) избыток кинетической энергии отдать некуда, поэтому такое столкновение всегда только упругое. Реакция между ними может происходить только с участием третьей частицы, на которую этот избыток может передаться.

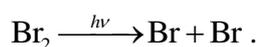
При столкновениях двух- и многоатомных молекул избыток кинетической энергии может уходить на возбуждение вращательных и колебательных степеней свободы. В этом случае парные столкновения могут приводить к химическим реакциям. Например:



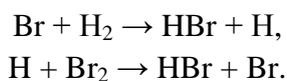
Следует также учитывать, что многие хорошо известные парные реакции происходят не непосредственно путем столкновения двух молекул, а через несколько элементарных стадий. Например, в газообразной смеси водорода и брома происходят реакции, приводящие к образованию бромистого водорода:



Реакции в данной системе инициируются диссоциацией при облучении светом молекулы брома (в темноте ничего не происходит):



Затем происходят превращения:

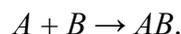


В дальнейшем все повторяется, т. е. процесс развивается цепным путем.

8.2. Столкновительная модель, энергия активации

Бимолекулярные химические реакции происходят не при каждом столкновении молекул: необходимо преодоление некоторого потенциального барьера, связанного с перегруппировкой атомов в новой молекуле и с образованием новых химических связей. Такой энергетический барьер называется *активационным барьером*, его величина называется *энергией активации* химической реакции.

Пусть имеется два сорта молекул A и B , которые при столкновении могут вступать в реакцию и давать продукт AB :



(По крайней мере, одна из молекул A и B не является одноатомной.)

Рассмотрим простую модель химической реакции, основанную на развитой выше теории столкновений. Здесь молекулы приближенно рассматриваются в виде шариков и предполагается, что реакция происходит, если часть кинетической энергии налетающей молекулы B , связанная с движением по нормали к поверхности молекулы A в ее системе координат, больше некоторого порогового значения E_{act} . Часть энергии, связанная с движением параллельно поверхности, считается при этом для реакции несущественной. Тогда реакция будет происходить при выполнении условия:

$$\frac{\mu v_{0x}^2}{2} > E_{act}, \quad (8.1)$$

где ось x направлена вдоль оси, соединяющей центры двух молекул при столкновении (см. рис. 7.3).

Столкновения будем опять рассчитывать для материальных точек, налетающих на сферу с радиусом, равным суммарному радиусу двух молекул (рис. 7.3). Отличием теперь является то, что надо рассчитать поток $J_{B \rightarrow A}^*$ только таких молекул B на молекулы A , столкновения которых приводят к реакции с получением продукта AB ; такие столкновения называем активными. Вычисления здесь удобно проводить с использованием выражения для потока (3.3) в декартовой системе координат. Для такого потока молекул B на выбранную молекулу A тогда имеем (с заменой оси z в (3.3) на ось x здесь):

$$\begin{aligned} J_{B \rightarrow A}^* &= n_B \int_{v_{0x} > \sqrt{2E_{act}/\mu}} v_{0x} dW(v_{0x}) = n_B \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2E_{act}/\mu}}^{\infty} v_{0x} \exp\left(-\frac{\mu v_{0x}^2}{2kT}\right) dv_{0x} = \\ &= \frac{n_B \bar{v}_0}{4} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right). \end{aligned}$$

Частота активных столкновений $f_{B \rightarrow A}^*$ получается умножением этого потока на площадь поверхности сферы $4\pi r_{AB}^2$. То есть

$$f_{B \rightarrow A}^* = 4\pi r_{AB}^2 J_{B \rightarrow A}^* = \sigma n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right), \quad (8.2)$$

где $\sigma = \pi r_{AB}^2$ есть опять площадь сечения столкновения.

8.3. Закон действующих масс, стерический фактор, константа скорости

Для определения полного числа приводящих к реакции столкновений F_{AB} в единице объема за единицу времени необходимо это выражение умножить на концентрацию n_A частиц A :

$$F_{AB} = n_A f_{B \rightarrow A}^* = \sigma n_A n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

Как отсюда видно, скорость превращения пропорциональна концентрациям реагирующих частиц. Такая пропорциональность называется *законом действующих масс*.

Для реакции между несферическими молекулами надо ввести так называемый *стерический фактор* реакции χ , который определяет вероятность благоприятной для реакции относительной ориентации частиц при соударении, так как для частиц из нескольких атомов не при всякой их взаимной ориентации реакция может происходить. Пример такой реакции показан на рис. 8.1.

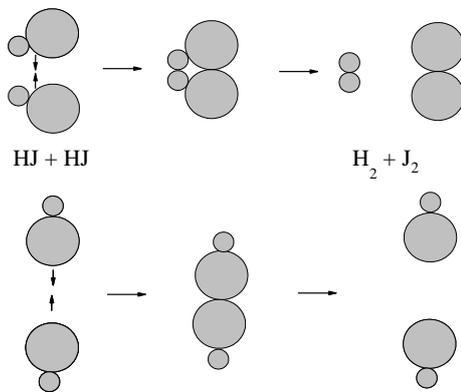


Рис. 8.1. Примеры благоприятного для химической реакции (сверху) и неблагоприятного (снизу) взаимного расположения молекул HJ при их столкновении

Стерический фактор χ является безразмерной величиной, и $\chi < 1$. Величина χ измеряется экспериментально, она может сильно отличаться от реакции к реакции. Некоторые примеры приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Величины стерического фактора χ для некоторых химических реакций

Реакция	χ
$2\text{ClNO} \rightarrow 2\text{Cl} + 2\text{NO}$	0,16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

Тогда число приводящих к реакции столкновений есть

$$F_{AB} = n_A n_B K, \quad (8.3)$$

где

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (8.4)$$

есть так называемая *константа скорости химической реакции*, а предэкспоненциальный множитель

$$K_0 = \chi \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}. \quad (8.5)$$

Как видно из (8.4), константа скорости экспоненциальным образом зависит от обратной температуры. Такая зависимость называется *законом Аррениуса*. Значение предэкспоненциального множителя K_0 легко оценивается для типичных молекул и температуры, оно порядка 10^{-10} см³/с. Эта величина близка к экспериментальным значениям для многих бимолекулярных реакций в газе.

Часть II. Диффузия, теплопроводность, вязкость

Глава 9. Перенос вещества, тепла, макроскопической скорости

9.1. Принцип локального равновесия

В веществе (газ, жидкость или твердое тело) может иметь место пространственная неоднородность концентрации составляющих вещество компонентов, из-за чего возникает пространственный перенос вещества. Перенос вещества, осуществляемый перемещением молекул, называется *диффузией*. Заметим, что для газов и жидкостей молекулярную диффузию следует отличать от процессов *конвекции* — перемещения макроскопических объемов вещества из-за градиентов давления. Процессы конвекции приводят обычно к гораздо более быстрому переносу вещества в объеме.

Если имеется пространственная неоднородность температуры, то тогда возникает перенос энергии. Этот процесс, когда он происходит на молекулярном уровне, называется *теплопроводностью*. Для газов и жидкостей может быть пространственная неоднородность скорости движения макроскопических масс вещества, и тогда возникает перенос импульса. Если этот перенос осуществляется перемещением молекул, то он приводит к явлению, называемому *вязкостью*. Происходящие на молекулярном уровне явления теплопроводности и вязкости так же, как и в случае диффузии, следует отличать от перемещения макроскопических объемов вещества.

Все эти процессы возникают из-за движения молекул, которые могут перемещаться из одной части вещества в другие, они объединяются общим названием явлений переноса. Явления переноса можно рассматривать на основе так называемого *принципа локального равновесия*, который состоит в следующем. Принимается, что в достаточно малом объеме вещества — по сравнению с размером упомянутых неоднородностей — устанавливается локальное равновесие с некоторой плотностью, температурой, скоростью перемещения макроскопических масс вещества. В соседнем подобном объеме также устанавливается равновесное состояние, но уже немного с другими значениями этих параметров. Таким образом, каждой точке пространства можно приписать свою плотность, температуру и т. д.

Принцип локального равновесия можно применять как для газов, так и для конденсированных сред — жидкостей и твердых тел. Для идеального газа возможно количественное описание явлений. Так как достаточно, чтобы для установления равновесия каждая из молекул испытала одно-два соударения, можно считать, что размер области газа, для которой применим принцип локального равновесия, порядка длины свободного пробега λ .

Сразу, однако, отметим приближенный характер такого представления. Действительно, объем газа размером λ^3 макроскопическим не является и для него введение локальных концентрации, температуры и макроскопической скорости не представляется вполне обоснованным. Кроме того, размеры области локального равновесия могут немного различаться для переноса вещества, энергии и импульса. Тем не менее опыт показывает, что если указанные параметры между соседними областями отличаются несильно (малы соответствующие градиенты), то принцип локального равновесия дает хорошее приближение.

9.2. Диффузия, закон Фика

Диффузию будем рассматривать для случая, когда в составе молекул вещества имеется примесь молекул другого типа, и эта примесь в объеме распределена неоднородно (например, примесь вводится искусственно в какой-то точке объема). Когда смешиваемые вещества близки (например, отличаются лишь изотопным составом) или когда можно следить за самими молекулами вещества (такие экспериментальные методы сейчас существуют), говорят о самодиффузии.

Будем считать, что конвекция отсутствует, давление и температура везде одинаковы, и рассмотрим в газе случай одномерной диффузии: когда примесь другого вещества распределена неравномерно вдоль некоторой оси x с концентрацией $n(x)$ — рис. 9.1. Далее, пусть имеет место стационарная ситуация, когда распределение $n(x)$ от времени не зависит. Это означает, что справа имеется источник примесного вещества, а слева — его сток.

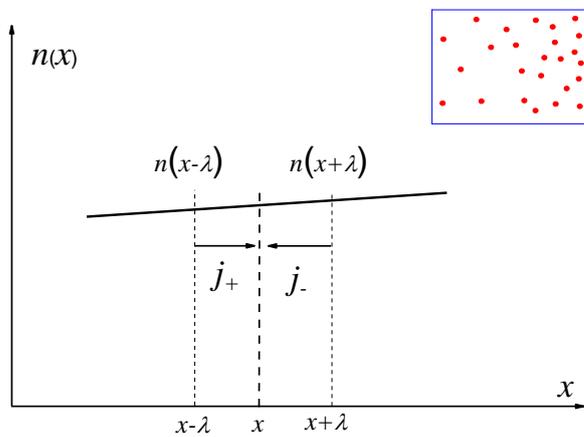


Рис. 9.1. Зависимость от координаты x концентрации примеси $n(x)$

Выделим перпендикулярную оси x единичную площадку с некоторой координатой x . Найдем поток молекул через эту площадку. Как уже отмечалось, для газа размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега λ . Тогда можно говорить о локальных плотностях примеси в точках с координатами $x - \lambda$ и $x + \lambda$: соответственно о $n(x - \lambda)$ и $n(x + \lambda)$. Поток через площадку в газе определяется произведением средней скорости \bar{v} и локальной плотности (см. (3.4)), потоки j_+ слева в положительном направлении оси x и справа j_- в отрицательном направлении этой оси соответственно будут (для потоков используем обозначения в виде строчных букв, чтобы подчеркнуть, что речь идет о движении молекул малых примесей):

$$j_+ \approx \bar{v}n(x - \lambda), \quad j_- \approx -\bar{v}n(x + \lambda).$$

Здесь мы пока пренебрегаем численным коэффициентом порядка единицы, возникающим из-за того, что молекулы могут достигать площадку под разными углами (см. п. 3.1). Это связано с тем, что для разных углов будет разное значение локальной плотности, что также необходимо учитывать; более точный расчет будет представлен ниже в п. 9.5.

Результирующий поток j в направлении оси x есть сумма этих двух потоков:

$$j = j_+ + j_- \approx \bar{v}n(x - \lambda) - \bar{v}n(x + \lambda) \approx \bar{v}(n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda - n(x) + \frac{dn(x)}{dx}\lambda) \approx -\bar{v}\lambda \frac{dn(x)}{dx} \quad (9.1)$$

(появляющийся численный коэффициент в виде двойки также здесь опускаем). Мы видим, что диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации dn/dx :

$$j = -D \frac{dn(x)}{dx}, \quad (9.2)$$

где $D \approx \bar{v}\lambda$ есть коэффициент пропорциональности. Этот коэффициент называется *коэффициентом диффузии*. Его размерность — $\text{см}^2/\text{с}$. Знак минус в (9.2) означает, что поток возникает в направлении убывания концентрации.

Многочисленные экспериментальные исследования и различные теоретические модели (см., например, ниже п. 12.3) показывают, что пропорциональность диффузионного потока градиенту концентрации вида (9.2) оказывается общим законом, справедливым как для газов, так и для жидкостей, и для твердых тел. Закон (9.2) называется *законом Фика*.

Коэффициент диффузии D в газе с учетом (7.9) можно представить так же, как

$$D \approx \bar{v}\lambda \approx \lambda^2 / \tau, \quad (9.3)$$

где τ — среднее время между столкновениями.

Отметим, что в случае самодиффузии диффундирующие молекулы могут присутствовать не в виде примеси, а в полностью гомогенной среде.

Закон диффузии Фика (9.2) используется в многочисленных приложениях при расчетах транспорта вещества — в физикохимии полимеров и биополимеров, в фармацевтике, при допировании полупроводников и др.

9.3. Теплопроводность, закон Фурье

Если между двумя стенками, имеющими разные температуры, находится слой вещества, то через него осуществляется перенос тепла от горячей стенки к холодной (рис. 9.2, здесь $T_2 > T_1$). Будем считать, что в данном случае также применима гипотеза локального равновесия. Для газа это означает, что длина свободного пробега λ много меньше расстояния l между стенками. Найдем поток тепла q через единичную площадку с координатой x в сечении, параллельном стенкам.

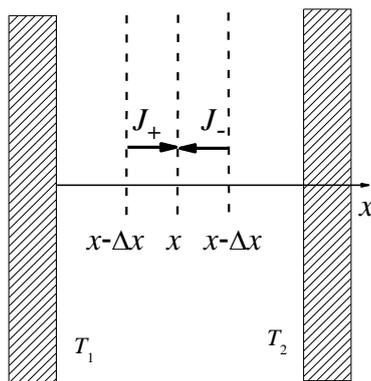


Рис. 9.2. Вещество между двумя стенками с разными температурами

Слева и справа через это сечение проходят потоки частиц J_+ и J_- соответственно. В замкнутом пространстве имеет место равновесие, поэтому суммарный поток равен нулю, иначе бы количество молекул где-то увеличивалось, а где-то уменьшалось; в этом отличие данной ситуации от рассмотренного выше случая диффузии:

$$J_+ = -J_- \equiv J.$$

Частицы, пересекающие сечение справа, имеют более высокую температуру, чем частицы, пересекающие сечение слева, в результате чего через сечение осуществляется перенос энергии справа налево.

Для одномерной задачи, как и в предыдущем случае, будем считать размер области локального равновесия порядка длины свободного пробега λ . Тогда можно говорить о локальной температуре на расстояниях $x \pm \lambda$:

$$T(x \pm \lambda) \cong T(x) \pm \frac{dT}{dx} \lambda.$$

Каждая молекула переносит среднее количество энергии, равное величине $\bar{\varepsilon} = \frac{c_V}{N_A} T(x)$, где c_V есть введенная в п. 6.5 теплоемкость при постоянном объеме (в рассматриваемой задаче объем постоянен). Напомним, что для одноатомного газа $c_V = \frac{3}{2} N_A k = \frac{3}{2} R$. Количество переносимой кинетической энергии в направлении оси x через единицу площади сечения за единицу времени (т. е. есть поток энергии) по аналогии с (9.1) для координаты x равен

$$q = q_+ + q_- = J \frac{c_V}{N_A} T(x - \lambda) - J \frac{c_V}{N_A} T(x + \lambda) \approx -J \lambda \frac{c_V}{N_A} \frac{dT}{dx}.$$

Так как $J \approx \bar{v} n$ (опять пренебрегая тем, что молекулы могут достигать площадку под разными углами), то

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (9.4)$$

где вводится коэффициент теплопроводности:

$$\kappa \approx \bar{v} \lambda n \frac{c_V}{N_A}. \quad (9.5)$$

Поток тепла в (9.4) положительный в направлении уменьшения температуры.

Отметим, что в условиях равновесия в замкнутом объеме давление вдоль оси x является постоянным, поэтому плотность газа n также зависит от x вследствие уравнения состояния $p = nkT$. Однако это обстоятельство в (9.5) несущественно, так как $\lambda \sim \frac{1}{n\sigma}$ и n сокращается, то есть от плотности n формула (9.5) не зависит.

Как и в случае с диффузией, эксперимент показывает, что формула (9.4) для потока тепла оказывается справедливой для самых разных сред (газы, жидкости, твердые тела). Коэффициент теплопроводности κ в этих случаях измеряется экспериментально. Формула (9.4) называется *законом Фурье*. Она используется в самых разных ситуациях, для которых важны расчеты теплопроводности материалов.

Изменение температуры тела в каком-либо его участке равно количеству получаемого тепла, деленному на теплоемкость этого участка. Поэтому скорость выравнивания температур в разных участках тела определяется коэффициентом теплопроводности, деленным на теплоемкость единицы объема тела, равной $n \frac{c_v}{N_A}$. Полученный новый

коэффициент

$$\chi = \kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c_v}$$

называется *коэффициентом температуропроводности*. Из (9.4) получается тогда уравнение

$$q \frac{N_A}{n c_v} = -\kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c_v} \frac{dT}{dx} = -\chi \frac{dT}{dx}, \quad (9.6)$$

которое называется *уравнением температуропроводности*.

Отметим, что

$$\chi \approx \bar{v} \lambda,$$

и это совпадает с оценкой для коэффициента диффузии D (ср. с (9.3)). Сходство двух коэффициентов естественно, так как (9.6) формально есть как бы уравнение для «диффузии энергии»: слева стоит величина потока энергии, а справа — ее градиент.

9.4. Вязкость, закон вязкости Ньютона

При движении твердого тела в газе или жидкости или при обтекании тела газом или жидкостью возникают макроскопические градиенты скорости, обусловленные наличием взаимодействия с твердыми поверхностями. На рис. 9.3 показан пример такого течения. Газ или жидкость здесь находится между двумя пластинами, нижняя пластина покоится, а верхняя движется под действием силы F с некоторой скоростью. Из-за сил молекулярного взаимодействия между веществом и пластинами в непосредственной близости от нижней пластины вещество тоже не движется (имеется в виду макроскопическое перемещение, а не тепловое молекулярное движение), в то время как вблизи верхней пластины оно перемещается со скоростью пластины. Тогда возникает зависимость скорости движения в направлении действующей силы (ось y) от расстояния от нижней пластины (координата x), $u_y(x)$.

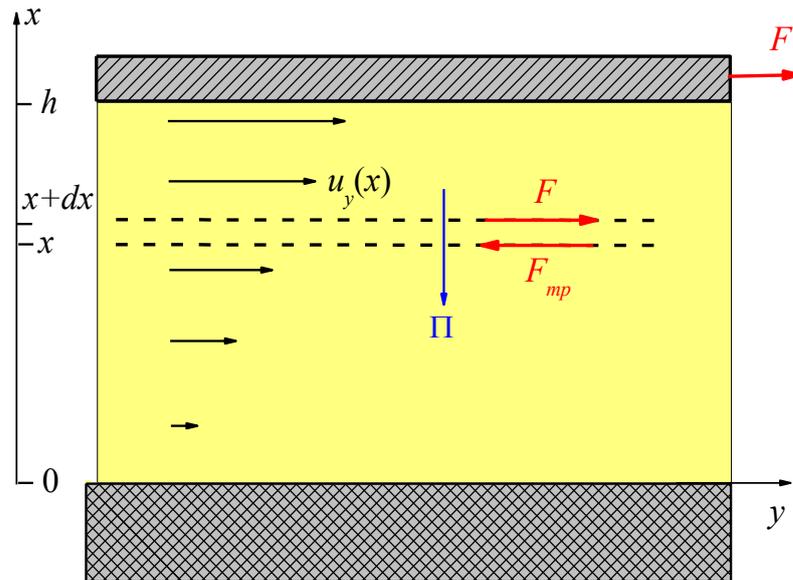


Рис. 9.3. Газ или жидкость между движущейся и неподвижной пластинами

Между движущимися с различными скоростями слоями вещества из-за молекулярного теплового движения происходит перенос направленного вдоль оси y макроскопического импульса, для молекул массы m равного $mu_y(x)$. Тогда через всякую параллельную пластинам воображаемую плоскость возникает поток импульса Π , который по определению есть поток молекул через эту плоскость, умноженный на переносимый каждой молекулой импульс $mu_y(x)$.

Для газов можно провести рассуждения, полностью аналогичные представленным выше для диффузионного потока и потока тепла. Вместо плотности $n(x)$ в первом случае и энергии единицы объема $\frac{c_v}{N_A}nT(x)$ во втором теперь надо использовать импульс единицы объема $mu_y(x)$. Тогда получим, что поток импульса пропорционален градиенту скорости $u_y(x)/dx$:

$$\Pi = -\eta \frac{du_y(x)}{dx}, \quad (9.7)$$

где вводится коэффициент вязкости:

$$\eta \approx mn\bar{v}\lambda. \quad (9.8)$$

Коэффициент вязкости η называется еще *динамической вязкостью*.

Если разделить уравнение (9.7) на плотность вещества mn , то получится уравнение для «потока скорости», точнее потока молекул, приносящих изменение скорости $u_y(x)$:

$$\Pi / mn = -\nu \frac{du_y(x)}{dx}, \quad (9.9)$$

где ν есть кинематический коэффициент вязкости:

$$v = \eta/mn \approx \bar{v}\lambda. \quad (9.10)$$

Коэффициент ν оказывается примерно равным коэффициенту диффузии D . Это неудивительно, так как можно говорить, что уравнение (9.9) определяет как бы «диффузию скорости», или диффузию молекул, «помеченных» макроскопической скоростью $u_y(x)$. Для газов уравнение (9.9) полностью аналогично уравнению (9.2) для диффузии вещества и уравнению (9.6) для «диффузии температуры».

Поток импульса приводит к появлению касательных к поверхности сил. Действительно, всякое изменение импульса вызывается действием силы, в данном случае это сила сцепления между движущимися слоями газа. В нижний слой жидкости на рис. 9.3 за единицу времени через единицу площади переходят сверху молекулы с большим импульсом $mn u_y(x)$; за время dt они создают для этого слоя избыток импульса dp . По второму закону Ньютона тогда этот избыток импульса при площади соприкосновения S приводит к появлению силы F , увлекающей его в направлении y :

$$dp = Fdt = \tau Sdt,$$

где $\tau = F/S$. (Для силы трения F_{mp} на рис. 9.3 знак противоположный, $F_{mp} = -F$.) Появившаяся здесь новая величина τ называется *вязким касательным напряжением*. Это напряжение имеет такую же размерность, что и давление. (Давление тоже является силой в расчете на единицу площади, но только эта сила перпендикулярна поверхности соприкосновения.)

Так как

$$\frac{dp}{Sdt} = \Pi,$$

то получается, что $\tau = -\Pi$. Тогда

$$\tau = \eta \frac{du_y(x)}{dx}. \quad (9.11)$$

Формула (9.11) называется *законом вязкости Ньютона*. Эксперимент показывает, что этот закон также справедлив и для реальных газов, и для большинства жидкостей. Только в этих случаях коэффициент вязкости η находится из эксперимента.

9.5. Уточнение расчетов для диффузии в газе

Для идеального газа возможен также и более точный расчет коэффициента диффузии. Для удобства перехода в сферическую систему координат будем использовать систему координат с осью z вдоль градиента концентрации. Выберем в газе некоторое перпендикулярное этой оси сечение (см. рис. 9.4). Из общего потока молекул, пролетающих сквозь это сечение, выделим те, которые движутся к нему с абсолютной скоростью v и в заданном углами θ и φ направлении, согласно (3.5) это есть дифференциальный поток

$$dj(\mathbf{v}) = v n \cos \theta dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}.$$

Из этих молекул выделим дополнительно только такие, которые испытали последнее столкновение на расстоянии r от начала координат, вероятность чего есть $h(r)dr$, где $h(r)$ — распределение по длинам пробега (7.7):

$$h(r) = \frac{1}{\lambda} \exp(-r / \lambda).$$

Плотность молекул в точке последнего столкновения при этом есть $n(z - r \cos \theta)$. Дифференциальную плотность потока выбранных таким образом молекул обозначим как $dj(\mathbf{v}, r)$:

$$dj(\mathbf{v}, r) = v \cos \theta n(z - r \cos \theta) dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} h(r) dr.$$

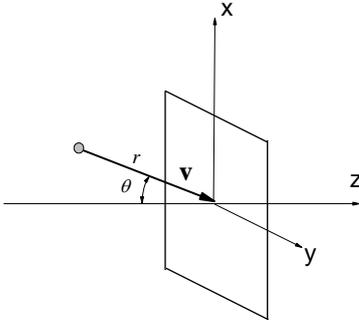


Рис. 9.4. К расчету коэффициента диффузии

Так как величина свободного пробега λ мала по сравнению с макроскопическими масштабами, справедливо разложение

$$n(z - r \cos \theta) = n(z) - \frac{dn}{dz} r \cos \theta,$$

то тогда имеем:

$$dj(\mathbf{v}, r) = v \cos \theta dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \left[n(z) - \frac{dn}{dz} \cos \theta r \right] h(r) dr.$$

Для вычисления полного потока необходимо теперь провести все необходимые интегрирования — по распределению $W(v)$, углам θ и φ , расстояниям r . Так как

$$\int v dW(v) = \bar{v}, \quad \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = 0, \quad \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi, \quad \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 2/3, \quad \int_0^\infty r h(r) dr = \lambda,$$

то после вычислений в итоге получаем:

$$j = -\frac{1}{3} \frac{dn}{dz} \bar{v} \lambda.$$

Отсюда видим, что поток определяется выражением вида (9.2) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (9.12)$$

От сделанной выше приближительной оценки (9.3) точный результат (9.12) отличается множителем $\frac{1}{3}$.

Сделаем численные оценки коэффициента диффузии для азота при нормальных условиях. Здесь длина свободного пробега $0,6 \cdot 10^{-5}$ см, средняя скорость $4,5 \cdot 10^4$ см/с. Отсюда $D = 0,09$ см²/с. Эта величина близка к определенной экспериментально.

Для коэффициента теплопроводности идеального газа аналогично получим:

$$\kappa = \frac{nc_V}{N_A} D = \frac{1}{3} \frac{nc_V}{N_A} \bar{v} \lambda. \quad (9.13)$$

При этом коэффициент температуропроводности

$$\chi = \kappa \frac{1}{n} \frac{N_A}{c} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

совпадает с коэффициентом диффузии D .

Для вязкости в идеальном газе из (9.10) так же имеем:

$$\eta = \frac{1}{3} mn \bar{v} \lambda. \quad (9.14)$$

При этом динамическая вязкость есть

$$\nu = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda = D.$$

9.6. Замечания о взаимосвязи диффузии, теплопроводности и вязкости

Найденное здесь для идеального газа соответствие коэффициентов диффузии, температуропроводности и кинематической вязкости объясняется тем, что в основе всех этих явлений лежит тепловое перемещение молекул, из-за которого молекулы переносят либо самих себя (диффузия), либо тепло и температуру (теплопроводность), либо макроскопическую скорость (вязкость). Эксперименты в газах в целом подтверждает это соответствие. Например, для воздуха при 0 °С температуропроводность $\chi = 0,19$ см²/с, кинематическая вязкость $\nu = 0,13$ см²/с, а коэффициент самодиффузии азота и кислорода

$D = 0,18 \text{ см}^2/\text{с}$. С учетом сделанных в расчетах приближений все это довольно близкие между собой величины.

В некоторых случаях, однако, расхождение с теорией могут быть больше. Например, эксперимент для благородных газов показывает, что отношение χ/ν может достигать 2,5. Причинами такого расхождения является различие размеров области установления локального равновесия для процессов теплопроводности и вязкости. Таким образом, точность полученных формул (9.12–14) переоценивать не надо.

Точными остаются законы Фика для диффузии, Фурье для теплопроводности и Ньютона для вязкости. Эти законы оказываются справедливыми не только для идеальных газов: первые два также для реальных газов, жидкостей и твердых тел, последний для реальных газов и жидкостей. Напомним еще раз, что фигурирующие в этих законах коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости измеряются экспериментально.

Отметим, что в жидкостях простой взаимосвязи между коэффициентами диффузии, теплопроводности и вязкости нет. Кинематическая вязкость, например, может для разных жидкостей сильно отличаться: при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ для воды $\nu = 0,010 \text{ см}^2/\text{с}$, а для глицерина — $12,0 \text{ см}^2/\text{с}$. Причина таких значительных различий состоит в том, что явления переноса в жидкостях (и в твердых телах) определяются наличием для молекул некоторого потенциального барьера, появление которого связано со взаимодействием с молекулами ближайшего окружения. В результате зависимости коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости от температуры здесь близки к аррениусовскому закону (ср. с п. 8.2). О диффузии в твердом теле подробнее речь пойдет ниже, в п. 14.3.

Глава 10. Разреженный газ

10.1. Теплопроводность разреженного газа

Как было отмечено при обсуждении формулы (9.5), коэффициент теплопроводности не зависит от плотности газа. В результате поток тепла в газе не должен зависеть от его давления. Однако ясно, что при полном отсутствии газа между стенками потока тепла не будет. Это противоречие объясняется неприменимостью используемой модели, основным предположением которой было существование локального равновесия в объемах газа размерами порядка длины свободного пробега λ . Такое возможно лишь при выполнении условия $\lambda \ll l$, где l — характерный линейный размер системы. В сильно разреженном же газе, определяемом как раз условием $\lambda \gg l$, именно это условие выполняться уже не будет, молекулы будут сталкиваться в основном со стенками сосуда, а не друг с другом.

Для сильно разреженного газа будем использовать модель, в которой равновесие достигается именно при отражении от стенок, а столкновения молекул друг с другом полностью отсутствуют (см. рис. 10.1). В рамках этой модели пусть молекулы обладают средними энергиями, соответствующими температурам стенок, от которых они отскочили. Такое возможно, если отражение от стенок проходит в три этапа: сначала захват молекулы стенкой (адсорбция), затем установление равновесия с атомами стенки с температурой T и, наконец, последующий вылет молекулы (десорбция). На рис. 10.1 слева вверху показаны эти три этапа, голубым цветом обозначен пристеночный слой адсорбированных молекул.

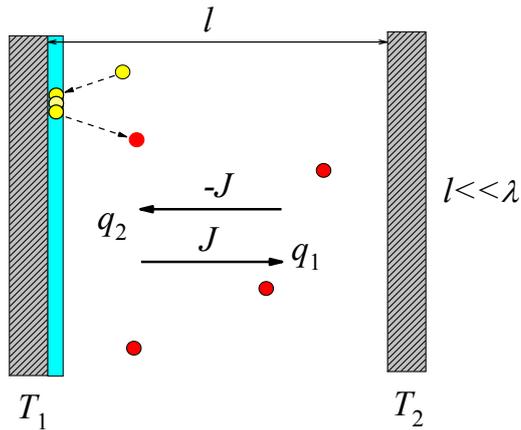


Рис. 10.1. Разреженный газ между двумя стенками с разными температурами

В нашей модели десорбированные с поверхности стенок молекулы обладают средней энергией, равной

$$\bar{\varepsilon} = \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) T,$$

где c_V — молярная теплоемкость газа (при постоянном объеме). Здесь использован полученный в п. 3.2 результат о том, что средняя энергия вылетающих в вакуум молекул на величину $kT/2$ больше средней энергии молекул в газе (пристеночном слое), который они покинули. Сразу отметим, что здесь идет речь лишь об одной из возможных моделей реального явления — молекулы, например, могут не захватываться стенкой, а упруго от нее отражаться, и тогда средняя энергия отраженных молекул будет определяться температурой стенки и средней энергией падающих молекул. Возможность упругого отражения или захвата молекул стенкой определяется конкретным материалом стенок и типом молекул газа. Для наших целей точного учета таких эффектов, однако, не требуется — основной задачей является объяснение наблюдаемого на эксперименте уменьшения теплопроводности при уменьшении давления газа.

Разность температур на рис. 10.1 будем считать небольшой, $|T_1 - T_2| \ll (T_1 + T_2)/2$. В стационарных условиях поток молекул вправо в равновесии должен равняться потоку влево, абсолютную величину потока обозначим J . Тогда для потока энергии q_1 и q_2 от первой стенки ко второй и соответственно наоборот можно написать равенства:

$$q_1 = J \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) T_1,$$

$$q_2 = -J \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) T_2.$$

Тогда на поверхность 2 в единицу времени на единицу площади попадает энергия

$$q = q_1 + q_2 = J \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) (T_1 - T_2) \approx -\frac{1}{4} n \bar{v} \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) (T_2 - T_1). \quad (10.1)$$

Здесь использовано выражение для общего потока $J = \frac{1}{4} n \bar{v}$. При этом мы пренебрегаем отличием в средних скоростях молекул, движущихся направо и налево, — соответственно и отличием их плотностей. То есть скорость \bar{v} в (10.1) определяется средней температурой $(T_1 + T_2)/2$, $\bar{v} \approx \sqrt{\frac{4k(T_1 + T_2)}{\pi m}}$, а плотность n соответственно есть просто полная плотность молекул. Так можно поступать в силу указанной выше малой разности температур: учет этих отличий приведет к поправкам второго порядка малости по этой разности.

Для поверхности 1 все то же самое, только меняются индексы. Из (10.1) видно, что поток тепла в сильно разреженном газе линейным образом зависит от плотности газа n . Таким образом, указанное выше противоречие полностью снимается: при малой плотности теплопередача от стенки к стенке прекращается.

10.2. Переход от обычного газа к разреженному

Теперь рассмотрим вопрос о «сшивке» результатов двух теорий — для обычного (плотного) и для разреженного газа. Для малой разницы температур в (10.1) можно приближенно написать:

$$T_2 - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{l} l \approx \frac{dT}{dx} l,$$

и затем (10.1) представить в виде:

$$q_{\text{разреж}} = \kappa_{\text{разреж}} \frac{dT}{dx},$$

где

$$\kappa_{\text{разреж}} \approx \frac{1}{4} n \bar{v} \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) l.$$

Сравним эту формулу с формулой (9.13) для обычного газа:

$$\kappa_{\text{обычн}} = \frac{1}{3} \frac{n c_V}{N_A} \bar{v} \lambda.$$

Для определенности будем рассматривать одноатомный газ; для него $c_V/N_A = 3k/2$. Тогда $\kappa_{\text{разреж}}$ и $\kappa_{\text{обычн}}$ в точности совпадают при $l = \lambda$.

Разумеется, формула (10.1) справедлива только при $\lambda \gg l$ (т. е. при малых концентрациях газа), а формула (9.13) — только в противоположном случае $\lambda \ll l$. В переходной области $\lambda \approx l$ обе они, конечно, уже не работают.

Безразмерное отношение λ/l называется *числом Кнудсена* (обозначается Kn).

10.3. Эффузия, разделение изотопов

Выше, в п. 3.2, мы рассматривали молекулярный пучок, возникающий при истечении газа из сосуда в вакуум через малое отверстие. Отверстие для пучка считается малым,

когда его диаметр и толщина малы по сравнению с длиной свободного пробега, так что молекулы между собой при прохождении отверстия не сталкиваются. Истечение газа через перегородку, содержащую набор отверстий или каналов малого диаметра, причем не обязательно в вакуум, называют *эффузией*. Эффузия на практике реализуется при протекании газа через пористые материалы, с размером пор меньшим длины свободного пробега (напомним, что в воздухе $\lambda \approx 6 \cdot 10^{-6}$ см).

Скорость эффузии через набор отверстий общей площади S определяется его произведением на поток (эффузионный поток или *кнудсеновский поток*) по формуле (3.4):

$$Q_{\text{effusion}} = J \cdot S = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot S = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} S. \quad (10.3)$$

Из (10.3) видно, что величина эффузионного потока обратно пропорциональна массе молекулы. Если есть смесь газов с разными массами молекул, m_1 и m_2 , тогда будут разными и эффузионные потоки каждого из них:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Данное соотношение известно как *закон Грэма* для эффузии. На основе использования этого закона возможно разделение изотопов. Материалом для пористых перегородок в этих процессах может служить порошок какого-нибудь электроосажденного металла (например, никеля).

10.4. Эффект Кнудсена

Рассмотрим опыт, в котором два сосуда с газом с разными температурами в каждом, T_1 и T_2 , разделены каналом диаметром d (см. рис. 10.2), и пусть реализуются две ситуации: когда канал является широким, $d \gg \lambda$ (на рис. 10.2, слева), и когда он узкий, $d \ll \lambda$ (на рис. 10.2, справа). В первом случае в канале происходят столкновения молекул и условием равновесия является одинаковая величина давления — и в канале, и в сосудах. То есть здесь $p_1 = p_2$, что при разных температурах обеспечивается соответствующей разницей в плотностях газа n_1 и n_2 (площадь отверстия считается малой по сравнению с общей площадью поверхности сосуда, вблизи отверстия будет градиент температуры и плотности). Во втором же случае в канале столкновений не происходит, и условием равновесия является равенство молекулярных (эффузионных) потоков из левого сосуда в правый и наоборот.

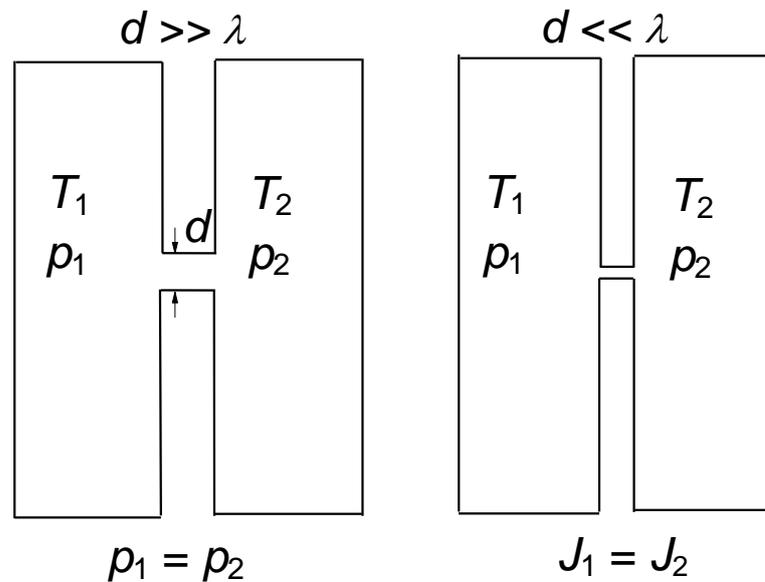


Рис. 10.2. Равновесие между двумя сосудами с газом, соединенными широким (слева) и узким (справа) каналами

Так как из (10.3) следует, что

$$J_{1,2} = n_{1,2} \sqrt{\frac{kT_{1,2}}{2\pi m}} = \frac{p_{1,2}}{\sqrt{2\pi m k T_{1,2}}},$$

то из равенства $J_1 = J_2$ следует, что

$$p_1 / p_2 = \sqrt{T_1 / T_2}.$$

То есть давление в сосудах в равновесии теперь оказывается разным.

Теперь рассмотрим, что произойдет, если слева и справа давления поддерживаются одинаковыми, $p_1 = p_2 \equiv p$, а температуры разные (см. рис. 10.3). Эта ситуация неравновесная, потоки слева и справа будут разные. Из (10.3) сразу следует, что из холодного сосуда в горячий поток больше, чем в обратном направлении.

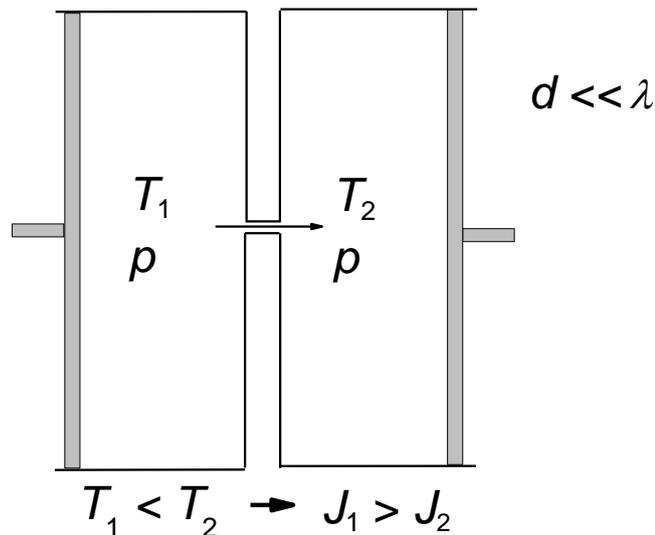


Рис. 10.3. Возникающий при одинаковых давлениях в сосудах эффект Кнудсена

Явление перетекания газа через малые поры при равенстве давлений из холодного объема к горячему называется *эффектом Кнудсена*.

В природе с эффектом Кнудсена связан обмен воздуха в почве, который необходим для «дыхания» корней растений. Почвенный грунт является пористым, с малым размером пор. В дневное время воздух на солнце прогревается, и его температура выше, чем температура почвы. В ночное время воздух быстро охлаждается, его температура становится ниже, чем у почвы. Давление же воздуха в атмосфере и в почве из-за наличия крупных пор всегда одинаково. Тогда разница температур по эффекту Кнудсена вызывает потоки воздуха в двух разных направлениях днем и ночью, что и обеспечивает поступление воздуха к корням растений.

Глава 11. Вязкие жидкости: механика движения

11.1. Ньютоновские жидкости

Для целей последующего изложения необходимо обратиться к механике движения в вязких жидкостях макроскопических тел. Будем рассматривать жидкости, для которых касательное вязкое напряжение между соседними движущимися слоями пропорционально градиенту скорости (см. (9.11)).

$$\tau = \eta \frac{du_y(x)}{dx}. \quad (11.1.)$$

Такие жидкости называются *ньютоновскими*. Формула (11.1) означает, что жидкость будет течь, сколь малые силы к ней бы не прикладывались. Также данное определение подразумевает, что вязкость η от приложенных сил не зависит.

Ньютоновскими жидкостями являются вода, легкие моторные масла и многие другие жидкости, обычно состоящие из легких молекул. Примерами неньютоновских жидкостей являются высоковязкие вещества (тяжелые моторные масла, полимеры, концентрированные растворы солей и др.).

11.2. Движение пластины

Пусть между двумя параллельными твердыми пластинами с расстоянием h между ними находится жидкость с вязкостью η (рис. 11.1), причем нижняя пластина покоится, а верхняя движется со скоростью u_0 (см. также п. 9.4). Пластина предполагается невесомой с тем, чтобы под действием силы тяжести она не погружалась в жидкость. Примыкающая к стенкам жидкость движется вместе с пластинами, так что скорость течения жидкости у нижней и верхней стенок равна соответственно нулю и u_0 .

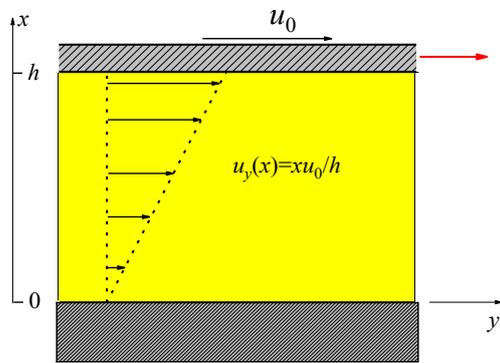


Рис. 11.1. Вязкая жидкость между покоящейся и движущейся пластинами

В равновесии силы, действующие на любой выбранный слой сверху и снизу, должны быть равны. Это означает, что напряжение τ является постоянной величиной, т. е. от x не зависит. Тогда из (11.1) следует, что

$$\frac{du_y(x)}{dx} = \text{const.} \quad (11.2)$$

Решением этого уравнения с указанными начальными условиями ($u(0) = 0$, $u(h) = u_0$) является линейное изменение скорости $u_y(x)$ с координатой x :

$$u_y(x) = \frac{u_0}{h} x. \quad (11.3)$$

При этом

$$\tau = \frac{\eta u_0}{h}.$$

Отсюда следует, что сила F , с которой надо тянуть верхнюю пластину площадью S , есть

$$F = \tau S = \eta \frac{S}{h} u_0. \quad (11.4)$$

И обратно, скорость, с которой под действием силы F (невесомая) пластина будет скользить по поверхности жидкости, есть

$$u_0 = \frac{h}{S\eta} F. \quad (11.5)$$

Формулы (11.4) и (11.5) применимы также к случаю движения невесомой пластины в окружающей ее с обеих сторон вязкой жидкости: при этом значение силы в (11.4) надо удвоить, а значение скорости в (11.4) уменьшить в 2 раза. Отметим, что при таком движении скорость пропорциональна силе и обратно пропорциональна вязкости.

11.3. Течение по трубе, формула Пуазейля

Рассмотрим течение вязкой жидкости по цилиндрической трубе радиусом R и длиной L (рис. 11.2). На концах трубы поддерживаются различные давления p_1 и p_2 , за счет перепада которых $\Delta p = p_1 - p_2$ и происходит движение жидкости. Скорость $u(r)$ течения жидкости направлена везде вдоль оси трубы и зависит от расстояния r от оси. Напряжение движущей силы τ здесь в соответствии с (11.1) определяется как

$$\tau = -\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (11.6)$$

Появление знака минус связано с тем, что, в противоположность предыдущему случаю движения пластины, координата — в данном случае это r — отсчитывается в сторону уменьшения скорости движения.

Рассмотрим воображаемый объем жидкости, ограниченный проведенной внутри трубы коаксиальной с ней цилиндрической поверхностью некоторого радиуса r (рис. 11.2, указанный воображаемый объем показан пунктиром).

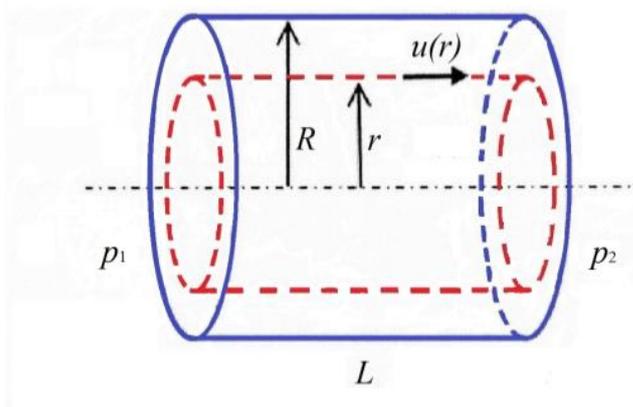


Рис. 11.2. Течение вязкой жидкости по трубе

Сила трения, действующая на рассматриваемый объем жидкости, равна $-S\tau$, где площадь поверхности $S = 2\pi rL$:

$$F_{mp} = -2\pi rL\tau = 2\pi rL\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (11.7)$$

На этот объем действует также возникающая из-за перепада давлений внешняя сила:

$$F_{\text{внешн}} = \pi r^2 \Delta p.$$

В равновесии $F_{\text{внешн}} + F_{\text{тр}} = 0$, откуда выводим уравнение:

$$\frac{du(r)}{dr} = -\frac{r}{2\eta} \frac{\Delta p}{L}.$$

Интегрируя, получаем:

$$u(r) = -\frac{r^2}{4\eta} \frac{\Delta p}{L} + \text{const.}$$

Постоянная в этом решении определяется из условия равенства нулю скорости на поверхности трубы, $u(R) = 0$. Отсюда имеем:

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4L\eta} (R^2 - r^2). \quad (11.8)$$

Как видно из этого решения, скорость меняется по квадратичному закону от нуля на стенке до максимального значения $u(0) = \frac{\Delta p R^2}{L 4\eta}$ на оси трубы (говорят о параболическом профиле скоростей). Отметим, что скорость $u(r)$, согласно (11.8), пропорциональна градиенту скорости $\frac{\Delta p}{L}$ и обратно пропорциональна вязкости η .

Определим объем жидкости, вытекающей из трубы в единицу времени. Выделим два коаксиальных цилиндра с радиусами r и $r + dr$. Можно считать, что жидкость в узком слое между стенками этих цилиндров движется с одной и той же скоростью $u(r)$. Тогда объем этой жидкости, вытекающий за время t , есть

$$dV(r) = u(r)t2\pi r dr.$$

Отсюда и из (11.8) следует, что вытекающий в единицу времени объем:

$$V(R)/t = \int_0^R 2\pi r u(r) dr = \frac{\pi}{2\eta} \frac{\Delta p}{L} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta p}{L} R^4. \quad (11.9)$$

Эта формула называется *формулой Пуазейля*.

С помощью формулы Пуазейля можно определять вязкость, измеряя скорость вытекания жидкости из тонкой трубки под действием внешнего давления. Приборы для измерения вязкости называются *вискозиметрами*, на основе формулы Пуазейля работает так называемый *капиллярный вискозиметр*.

Отметим: из (11.8) следует, что скорость течения в центре трубы $u(0)$ и действующая со стороны трубы сила сопротивления течению F связаны между собой линейной зависимостью:

$$u(0) = \frac{\pi R^2 \Delta p}{4\pi\eta L} = \frac{1}{4\pi\eta L} F. \quad (11.10)$$

То есть скорость $u(0)$ пропорциональна силе и обратно пропорциональна вязкости (ср. с (11.5)).

11.4. Движение шара, формула Стокса

В двух изложенных выше задачах (течение в плоском канале и в цилиндрической трубе) удастся сравнительно легко получить точное решение. В более сложных ситуациях расчеты становятся намного труднее. Но для решения таких гидродинамических задач существует довольно простой физический подход, который основан лишь на соображениях размерности. Этот подход заключается в том, что ответ с точностью до безразмерного коэффициента можно получить, исходя из размерности физических величин, от которых он может зависеть.

Методом размерностей рассмотрим задачу о движении шара в вязкой жидкости (см. рис. 11.3). Нужно определить силу сопротивления F , испытываемую этим шаром. Эта задача обратна задаче обтекания неподвижного шара потоком жидкости со скоростью u — обе задачи эквивалентны.

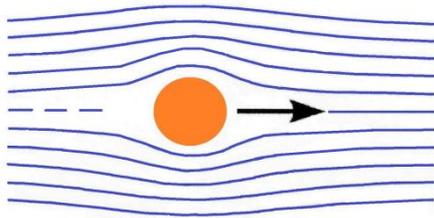


Рис. 11.3. Движение шара в вязкой жидкости

Пусть шар движется с некоторой скоростью u . В задаче есть всего четыре параметра: скорость движения шара u ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$), радиус шара a (размерность — см), плотность жидкости ρ ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), вязкость η ($\text{г}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Подсказкой в решении для силы F (размерность — $\text{г}\cdot\text{см}\cdot\text{с}^{-2}$) являются выражения (11.4) и (11.10), из которых следует, что эта сила пропорциональна вязкости, параметру размерности длины и величине скорости. Тогда можно написать:

$$F = \text{const} \cdot \eta a u, \quad (11.11)$$

где множитель const является просто безразмерным числом. Причем путем перебора всех возможных вариантов легко убедиться, что формула (11.11) представляет собой единственный способ комбинации указанных размерностей (плотность жидкости оказывается ни при чем).

Коэффициент пропорциональности в (11.11) требует вычислений, основанных уже на строгом рассмотрении задачи. Приводим здесь только ответ: $\text{const} = 6\pi$. То есть

$$F = 6\pi\eta a u. \quad (11.12)$$

Эта формула называется *формулой Стокса (закон Стокса)*.

Если помещенный в жидкость шар начинает в ней падать под влиянием действующей на него силы P , равной разности силы тяжести и выталкивающей силы, то увеличение скорости в ходе падения будет происходить до тех пор, пока сила сопротивления (11.12) не скомпенсирует силу P . Тогда скорость падения станет постоянной; из условия $P = F$ она находится как

$$u = \frac{1}{6\pi a\eta} P. \quad (11.13)$$

Видно, что скорость падения пропорциональна силе и обратно пропорциональна вязкости. Измерение скорости падения шарика можно использовать для определения вязкости жидкости (так называемый *вискозиметр с падающим шариком*).

Глава 12. Броуновское движение, связь с диффузией, подвижность

12.1. Броуновское движение

Как было показано выше, в п. 4.5, находящиеся в жидкости макроскопические частицы микронных размеров на дно оседать не будут. Такие частицы называются взвешенными в жидкости, а совокупность таких частиц называется *взвесью*. При этом размеры этих частиц все-таки достаточно большие — их можно визуально наблюдать в микроскоп. Оказывается, что микронные частицы не только не оседают на дно, но и совершают видимое в микроскопе хаотическое движение (рис. 12.1). Такое движение называется *броуновским движением*.

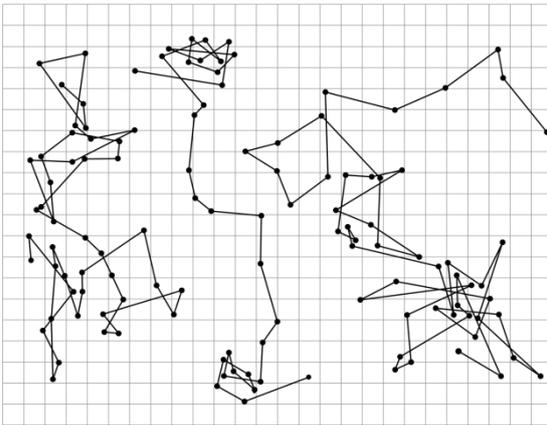


Рис. 12.1. Рисунок из книги Перрена *Les Atomes* (1914). Последовательные положения частицы отмечены через каждые 30 секунд, шаг сетки — 3,2 микрона.

Появление броуновского движения объясняется совокупным действием столкновений с окружающими молекулами (рис. 12.2). Частица начинает передвигаться, если число и сила ударов с одной стороны оказывается больше, чем с другой. Эта разница должна быть существенной, если частица действительно маленькая. В п. 2.2 (см. там рис. 2.3) было показано, что макроскопические тела в жидкостях ведут себя подобно молекулам, в том смысле, что они обладают такой же средней кинетической энергией.

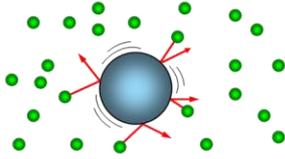


Рис. 12.2. Броуновское движение частицы определяется совокупным действием столкновений с молекулами.

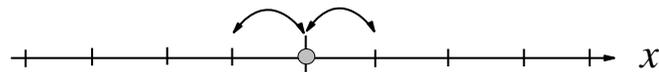
Броуновская частица, таким образом, одновременно принадлежит к ненаблюдаемому миру молекул — она совершает подобно им хаотические движения — и к видимому миру макроскопических объектов, за движениями которых можно наблюдать. Положение броуновской частицы на достаточно большом масштабе времен и расстояний оказывается случайным, поэтому это движение на таких временах и расстояниях называется еще *случайными блужданиями*.

12.2. Модель одинаковых шагов для случайных блужданий

Так как броуновское движение вдоль разных осей координат происходит независимо, можно рассматривать движение частицы вдоль только одной координаты x . Будем рассматривать модель, в которой частица перемещается на одно и то же расстояние a между фиксированными узлами вдоль координаты x влево и вправо с одинаковой вероятностью (см. рис. 12.3а). Такая картина действительно соответствует диффузии атомов и молекул в кристаллах, в которых частицы передвигаются от одного узла решетки к другому. В нашей модели принимается, что частица находится неподвижно в узле одно и то же время τ и затем быстро перескакивает в соседнее положение.

(a)

Перескок между соседними положениями с временем τ



(b)

Движение между положениями со скоростью $v = a/\tau$

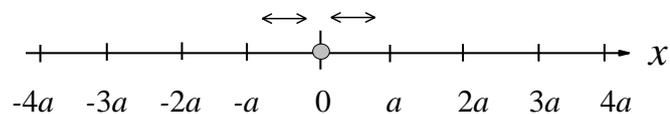


Рис. 12.3. Модель одинаковых шагов в направлении оси x . Показаны два ее варианта (a) и (b).

Можно представлять движение частицы также несколько иначе: она совершает непрерывное перемещение между соседними узлами со скоростью $v = \pm a/\tau$ (τ везде опять одно и то же); в узлах же скорость с одинаковой вероятностью либо остается прежней, либо мгновенно меняет знак (см. рис. 12.3b). Такое представление ближе к картине

диффузии в газах; расстояние между узлами a тогда имеет смысл свободного пробега частицы, а прохождение узла соответствует столкновению с молекулами.

В обеих моделях время τ связано с температурой T системы соотношением $Ma^2/\tau^2 = kT$, где M — масса частицы (ср. с (2.7)). Как мы увидим ниже, простая модель одинаковых шагов позволяет количественно описать броуновское движение, его связь с диффузией, ввести также ряд важных понятий и затем обобщить полученные результаты на общий случай броуновского движения.

Пусть для показанной на рис. 12.3а модели частица делает полное число шагов K . Каждый шаг будем нумеровать индексом k , $k = 0, 1, 2, \dots, K$, положение после каждого шага пусть будет x_k ; $k = 0$ соответствует начальному положению $x_0 = 0$. Будем рассматривать множество таких частиц и найдем средний по этому множеству квадрат их перемещения $\overline{x_k^2}$. Если записать для k -го шага равенство $x_k = x_{k-1} \pm a$, где $k > 0$, то среднее значение по этому множеству будет:

$$\overline{x_k^2} = \overline{x_{k-1}^2} \pm 2\overline{x_{k-1}}a + \overline{a^2} = \overline{x_{k-1}^2} + \overline{a^2},$$

с учетом того, что удвоенное произведение для разных частиц усредняется из-за знакопеременности до нуля. То есть каждый шаг увеличивает квадрат расстояния на a^2 . Отсюда следует, что

$$\overline{x_k^2} = a^2 K.$$

Числу шагов K соответствует полное время $t = K\tau$. Тогда

$$\overline{x^2(t)} = \frac{a^2}{\tau} t.$$

Или

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt, \quad (12.1)$$

где D есть некий коэффициент

$$D = \frac{a^2}{2\tau}, \quad (12.2)$$

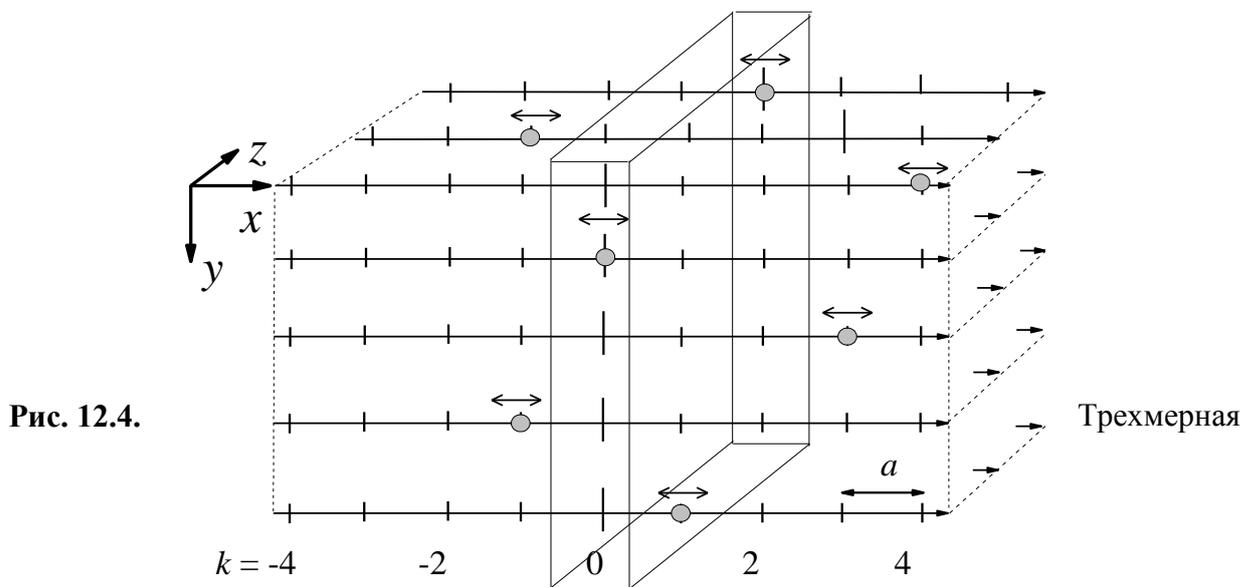
смысл которого станет понятен ниже. Полученная формула показывает, что среднеквадратичное перемещение частицы пропорционально времени.

12.3. Связь случайных блужданий и диффузии

Если в начальный момент времени пространственное распределение частиц неоднородно, то броуновское движение со временем будет это распределение выравнивать. То есть броуновское движение частиц приводит к диффузии этих частиц; два этих явления непосредственно связаны между собой.

В рамках модели одинаковых шагов в варианте рис. 12.3а будем рассматривать некую совокупность частиц, совершающих одномерные блуждания в направлении оси

координат x в трехмерном пространстве (см. рис. 12.4). Узлы будем нумеровать целым числом k , одним и тем же для разных показанных на рис. 12.4 осей. В окрестности k -го узла расположим в перпендикулярном оси x направлении воображаемый параллелепипед с высотой a и площадью основания S , с центром в узле, как это показано на рис. 12.4 для случая $k=1$. Обозначим количество частиц в параллелепипеде как N_k . Тогда можно говорить об объемной концентрации n_k частиц, равной отношению N_k/Sa .



совокупность частиц, совершающих одномерные блуждания с одинаковым шагом вдоль оси координат x

Рассмотрим перемещение частиц от k -го узла к $(k+1)$ -му узлу в этом параллелепипеде. Так как скорость перемещения есть a/τ , а шаги влево и вправо происходят с одинаковой вероятностью $1/2$, то в единицу времени через площадь S будет проходить число частиц

$$N_{k \rightarrow k+1} / t = \frac{1}{2} n_k \frac{a}{\tau} S - \frac{1}{2} n_{k+1} \frac{a}{\tau} S.$$

Тогда для потока через эту плоскость:

$$J_{k \rightarrow k+1} \equiv N_{k \rightarrow k+1} / St = -(n_{k+1} - n_k) \frac{a}{2\tau} = -\frac{n_{k+1} - n_k}{a} \frac{a^2}{2\tau}. \quad (12.3)$$

Если концентрации n_k на шаге a меняются слабо, можно перейти к непрерывной переменной $x = ka$, поток $J_{k \rightarrow k+1}$ заменить на $J(x)$, а отношение $(n_{k+1} - n_k)/a$ заменить производной $dn(x)/dx$:

$$J(x) \cong -D \frac{dn(x)}{dx},$$

где D определяется формулой (12.2).

Видно, что полученное выражение полностью соответствует диффузионному закону Фика (9.2). Таким образом, введенный в (12.2) для модели случайных блужданий путем одинаковых шагов коэффициент D соответствует коэффициенту диффузии в этой модели.

Отметим, что модель одинаковых шагов позволяет также ввести понятия теплопроводности и вязкости. Проще это сделать для вязкости, рассмотрим здесь этот случай. Все плотности n_k будем считать одинаковыми (равными n), а от узла к узлу пусть меняется макроскопическая скорость вдоль оси y , u_{yk} . Тогда вместо потока частиц от k -го узла к $(k + 1)$ -му узлу в (12.3) для частиц массы m появится поток макроскопического импульса:

$$\Pi_{k \rightarrow k+1} = -m(u_{y(k+1)} - u_{yk})n \frac{a}{2\tau} = -mn \frac{u_{y(k+1)} - u_{yk}}{a} \frac{a^2}{2\tau} \approx -mnD \frac{du_y}{dx}.$$

Сравнение этой формулы с (9.7) показывает, что в данной модели появляется вязкость:

$$\eta = mnD.$$

Причем кинематическая вязкость $\nu = \eta/mn$ совпадает с коэффициентом диффузии.

12.4. Подвижность частиц

Пусть теперь на макроскопическую частицу в жидкости или газе действует постоянная сила \mathbf{F} . Этой силой может быть сила тяжести (в совокупности с выталкивающей силой в исследуемой среде), для заряженных частиц — сила со стороны внешнего электрического поля. Под действием силы частица будет двигаться в ее направлении. Препятствовать этому движению будет направленная противоположно сила вязкого трения. В результате действия этих противоположных сил частица приобретает некоторую постоянную скорость (скорость дрейфа), направленную в сторону действия силы. Выше на примерах движения в вязкой жидкости плоской пластины и круглого шарика мы видели, что эта скорость пропорциональна величине силы (см. соответственно формулы (11.5) и (11.13)).

Такую пропорциональность можно увидеть и для модели одинаковых шагов. Будем рассматривать вторую из предложенных выше моделей, т. е. считать, что частица находится в состоянии непрерывного движения с некоторой скоростью между узлами и временем τ движения между узлами, в узлах же скорость с равной вероятностью меняет либо не меняет знак (см. рис. 12.3b); и пусть вдоль оси x теперь приложена внешняя сила \mathbf{F} . Частица за время t приобретает за счет ее действия дополнительную скорость

$$\mathbf{V} = (\mathbf{F}/M)t,$$

где M — масса частицы. Причем переход в соседний узел приводит к полной потере этой дополнительной скорости. Силу \mathbf{F} при этом будем считать достаточно малой — так, чтобы она не влияла на это условие прохождения узла.

При усреднении скорости получаем тогда среднюю скорость движения (дрейфа) под действием силы согласно законам кинематики в виде:

$$\bar{\mathbf{V}} = \frac{\tau}{2M} \mathbf{F}.$$

Или

$$\bar{\mathbf{V}} = B\mathbf{F}, \quad (12.4)$$

где

$$B = \frac{\tau}{2M}$$

есть коэффициент пропорциональности. Этот коэффициент называется *подвижностью*. Формула (12.4) показывает, что действительно скорость дрейфа пропорциональна действующей силе.

При движении частицы под воздействием малой внешней силы \mathbf{F} в молекулярной среде произвольного типа также можно ожидать пропорциональности вида (12.4) для скорости дрейфа $\bar{\mathbf{V}}$. Эта пропорциональность действительно наблюдается в эксперименте. Временем τ в общем случае надо считать характерное время потери корреляции тепловой скорости движения. Соотношение (12.4) является поэтому общим законом, справедливым для движения макроскопической частицы сквозь газ или жидкость любых типов.

При установившемся движении действие силы \mathbf{F} уравнивается действием противоположной ей силы трения \mathbf{F}_{mp} , для которой

$$\mathbf{F}_{mp} = -\mathbf{F} = -\frac{1}{B} \bar{\mathbf{V}} = -\gamma \bar{\mathbf{V}}, \quad (12.5)$$

где введена также обратная подвижности величина $\gamma = 1/B$, которая определяет торможение частицы за счет сил вязкого трения. Важно отметить, что сила трения \mathbf{F}_{mp} вида (12.5) возникает и в отсутствие внешней силы — просто при движении частицы с некоторой скоростью \mathbf{V} . При этом речь, конечно, будет идти о неравновесной ситуации, в которой частица в ходе движения теряет свою скорость. Для этой ситуации в уравнении (12.5) вместо обозначения $\bar{\mathbf{V}}$ необходимо использовать просто \mathbf{V} :

$$\mathbf{F}_{тр} = -\frac{1}{B} \mathbf{V} = -\gamma \mathbf{V}. \quad (12.6)$$

Между коэффициентом диффузии D (12.2) и коэффициентом подвижности B в рамках модели одинаковых шагов существует связь:

$$\frac{D}{B} = \frac{a^2}{2\tau} \frac{2M}{\tau} = M \frac{a^2}{\tau^2} = kT. \quad (12.7)$$

Физический смысл этой взаимосвязи состоит в том, что как диффузия, так и подвижность регулируются столкновениями с частицами среды, приводящими к потере корреляции для изменения координат в первом случае и для изменения скорости во втором.

12.5. Соотношение Эйнштейна

Взаимосвязь между подвижностью и диффузией вида (12.7) можно установить из самых общих соображений в отсутствие каких-либо модельных представлений. Пусть частицы находятся в поле действия некоторой силы \mathbf{F} (см. рис. 12.5). Так как в поле силы частица обладает потенциальной энергией $U(x) = -Fx$, то концентрация частиц в стационарных условиях при постоянной температуре должна меняться в пространстве в соответствии с законом Больцмана:

$$n(x) = n_0 \exp(-U(x)/kT) = n_0 \exp(Fx/kT). \quad (12.8)$$

Но если концентрация частиц $n(x)$ распределена вдоль оси x неравномерно, то должен возникать направленный вдоль этой оси диффузионный поток:

$$j_D = -D \frac{dn(x)}{dx}.$$

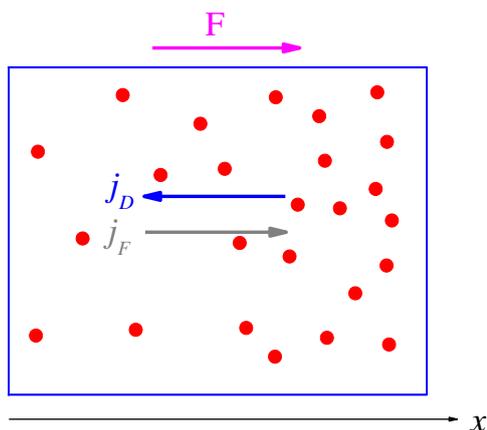


Рис. 12.5. Поток частиц под действием силы \mathbf{F} и противоположный диффузионный поток

С другой стороны, наличие ненулевой скорости дрейфа \bar{V} означает возникновение в направлении силы \mathbf{F} одномерного потока молекул j_F :

$$j_F = n(x)\bar{V} = BFn(x).$$

В состоянии равновесия суммарный поток частиц равен нулю:

$$j_F + j_D = BFn(x) - D \frac{dn(x)}{dx} = 0.$$

Подстановка в выражение распределения (12.8) приводит к формуле (ср. с (12.7))

$$D = kTB. \quad (12.9)$$

Полученное связывающее коэффициент диффузии и подвижность частиц соотношение называется *соотношением Эйнштейна*.

12.6. Формула Стокса — Эйнштейна

Для движения шарика в вязкой жидкости под действием внешней силы согласно формуле Стокса (11.12) для подвижности имеем:

$$B = \frac{1}{6\pi a\eta}.$$

Из (12.9) тогда следует, что для частицы сферической формы

$$D = kTB = \frac{kT}{6\pi a\eta}. \quad (12.10)$$

Эта формула называется *формулой Стокса — Эйнштейна*.

Интересный экспериментальный факт состоит в том, что, хотя формула Стокса — Эйнштейна получена для частиц макроскопических размеров, она оказывается справедливой и при переходе к молекулам.

Это обстоятельство часто используется для оценок коэффициентов диффузии молекул. Прделаем такие оценки для самодиффузии молекул воды при комнатной температуре (25 °C). Вязкость воды при этой температуре около 1 сП (10^{-2} П). Для оценок возьмем радиус a , равный 1 ангстрему (10^{-8} см). Тогда из (12.10) получаем, что $D \sim 2,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Эта величина с хорошей точностью совпадает с тем, что получается из экспериментальных измерений.

Глава 13. Временные зависимости для броуновского движения

13.1. Средний квадрат перемещения

Найдем теперь средний квадрат перемещения для броуновского движения в общем случае, когда шаги не являются одинаковыми. Обратимся к показанной на рис. 12.1 экспериментально наблюдаемой картине такого движения, для которого проводятся измерения через равные интервалы времени τ . Для общего числа интервалов K время наблюдения за частицей t будет равно $K\tau$. Обозначим $x_k = x(t_k)$, где $t_k = k\tau$ ($k = 0, 1, 2, \dots, K$), причем положим, что $x_0 = 0$ (движение из начала координат). Формально перемещение частицы $x(t)$ за время t можно представить в виде суммы слагаемых:

$$x(t) \equiv x_K \equiv (x_1 - x_0) + (x_2 - x_1) + \dots + (x_K - x_{K-1}) = \sum_{k=1}^K (x(t_k) - x(t_{k-1})).$$

Будем считать, что корреляция между последовательными перемещениями от интервала к интервалу полностью теряется, т. е. все разности $x_k - x_{k-1}$ статистически друг от друга

независимы. Это условие выполняется при выборе достаточно большого времени τ . Будем рассматривать множество перемещающихся случайным образом из начала координат таких частиц и найдем средний для них квадрат перемещения $x^2(t)$. Так как перекрестные члены вида $2(x_k - x_{k-1})(x_j - x_{j-1})$ при $k \neq j$ усредняются до нуля, то тогда получаем:

$$\overline{x^2(t)} = \sum_{k=1}^K \overline{(x_k - x_{k-1})^2}.$$

С другой стороны, при стационарном случайном процессе (т. е. независимости условий эксперимента от времени) и при полной эквивалентности всех положений в пространстве результаты усреднения каждого из членов этой суммы должны быть одинаковыми и могут зависеть только от τ ; обозначим их как $A(\tau) \equiv \overline{(x_k - x_{k-1})^2}$. Тогда в итоге получаем:

$$\overline{x^2(t)} = A(\tau)K = A(\tau)t/\tau. \quad (13.1)$$

Далее, среднее значение квадрата перемещения $\overline{x^2(t)}$ от величины интервала t нашего искусственного разбиения зависеть не может. Такое выполняется только при $A(\tau) = \text{const} \cdot \tau$. Тогда сразу получаем, что величина $\overline{x^2(t)}$ пропорциональна времени t :

$$\overline{x^2(t)} = \text{const} \cdot t. \quad (13.2)$$

Отметим, что рассмотренная выше простая модель одинаковых шагов приводит к аналогичному результату (ср. с (12.1)).

13.2. Уравнение Ланжевена

Перейдем теперь к более детальному количественному описанию движения броуновских частиц. Так как вдоль разных осей декартовой системы координат это движение происходит независимо, можно и в самом общем случае ограничиться одномерным движением вдоль одной координаты x . Частицу будем считать большой по сравнению с молекулами среды. Взаимодействием между частицами будем пренебрегать.

На частицу со стороны молекул из-за их соударений действуют силы, определяющие ее движение. Эти силы можно разбить на две составляющие. Первая, «толкающая» сила $f(t)$ придает частице импульс для движения при столкновениях с молекулами, она флуктуирует от столкновения к столкновению (или от частицы к частице), так что ее среднее значение равно нулю:

$$\overline{f(t)} = 0.$$

Причем $f(t)$ действует на частицу только в течение короткого времени столкновения, что математически записывается как условие:

$$\overline{f(t)f(t')} = c_0\delta(t - t'),$$

где c_0 есть некая константа, $\delta(x)$ есть дельта-функция Дирака (см. приложение 13.8).

Вторая сила соответствует силе вязкого сопротивления движению (силе трения F_{mp}) вида (12.6), ее можно записать как $-\frac{1}{B} \frac{dx}{dt}$, где B есть подвижность. Тогда уравнение движения для броуновской частицы массы M представляется в виде:

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = f(t) - \frac{1}{B} \frac{dx}{dt}. \quad (13.3)$$

Это уравнение называется *уравнением Ланжевена*.

Если в это уравнение вместо $f(t)$ подставить некую постоянную силу F , то тогда оно будет иметь стационарное решение вида (12.4):

$$\frac{dx}{dt} = BF.$$

Интересно отметить: опыт показывает, что уравнение Ланжевена (13.3) позволяет описывать движение не только макроскопических броуновских частиц, но и частиц гораздо меньших размеров — вплоть до молекулярных.

13.3. О природе двух сил

Так как действующие на частицу, согласно уравнению Ланжевена (13.3), две силы имеют один источник происхождения — соударения с молекулами среды, разделение этого источника на две составляющие требует пояснения. Качественно сделать это можно следующим образом. Обозначим скорости движения молекулы и частицы до соударения, соответственно, как v_x и V_x (см. рис. 13.1). Тогда из формулы (2.2) для упругого столкновения частицы с молекулой можно получить, что изменение импульса частицы после столкновения есть

$$M(V'_x - V_x) = \frac{2M}{m+M}mv_x - \frac{2m}{m+M}MV_x,$$

где V'_x — скорость частицы после соударения.

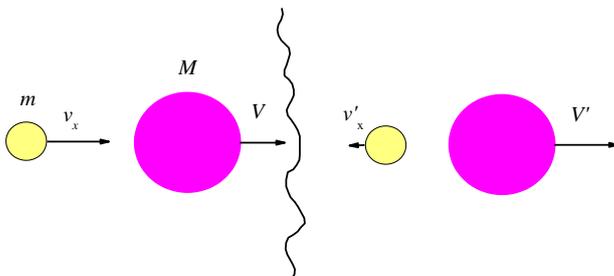


Рис. 13.1. Упругое соударение двух шаров

Первое слагаемое справа здесь соответствует импульсу, переданному при соударении молекулой частице, второе — импульсу, переданному частицей молекуле. Первое слагаемое от столкновения к столкновению быстро и хаотически меняется из-за изменения v_x , его среднее значение равно нулю. Второе слагаемое, во-первых, при столкновениях меняется мало, так как для тяжелой частицы мало изменяется V_x , во-вторых, оно пропорционально скорости частицы V_x , в-третьих, оно имеет отрицательный знак, т. е. приводит к торможению. Общее же изменение импульса частицы (левая часть равенства) определяется действием сил, поэтому по всем перечисленным признакам первое слагаемое справа) можно связать с силой $f(t)$ в уравнении (13.1), а второе — с членом $-\frac{1}{B} \frac{dx}{dt}$ в этом уравнении.

Таким образом, действующие на частицу молекулярные силы одного и того же происхождения действительно приводят к появлению двух их составляющих: быстро флуктуирующую толкающую силу и медленно меняющуюся тормозящую силу. Причем упругое столкновение частицы с молекулой можно считать мгновенным — в том смысле, что это время много меньше времени между последующими столкновениями. Тогда действительно для значений $f(t)$ не будет корреляции в два разных момента времени.

13.4. Соотношение Эйнштейна — Смолуховского

Умножим обе части уравнения Ланжевена (13.3) на x :

$$Mx \frac{d^2x}{dt^2} = xf(t) - \frac{1}{B} x \frac{dx}{dt}.$$

Так как

$$x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2, \quad x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt},$$

то можно написать:

$$\frac{1}{2} M \frac{d}{dt} \frac{dx^2}{dt} - M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = xf(t) - \frac{1}{2B} \frac{dx^2}{dt}. \quad (13.4)$$

Усредним это уравнение по большому числу частиц (стартовавшим, однако, при $t = 0$ из одной точки). При этом учтем следующее:

- Обе величины, $f(t)$ и x , являются случайными переменными (только для краткости здесь не пишем $x(t)$); при этом, однако, друг от друга они не зависят, так как сила $f(t)$ во всех точках пространства проявляет себя одинаково. Тогда среднее произведение $\overline{xf(t)} = \overline{x(t)} \cdot \overline{f(t)}$ равно нулю.
- Согласно (2.7) для частицы в среде должно быть $M \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = kT$.

- При усреднении $\overline{\frac{dx^2}{dt}}$ знак усреднения можно занести внутрь производной. Это следует из линейности определения среднего: для N частиц $\overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2$, тогда

$$\frac{d}{dt} \overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{dx_i^2}{dt} = \overline{\frac{dx^2}{dt}}.$$

- Так как согласно (13.2) $\overline{x^2(t)}$ является линейной функцией от времени, то вторая производная от $\overline{x^2(t)}$ равна нулю.

С учетом всего сказанного, из (13.4) получаем:

$$kT = \frac{1}{2B} \overline{\frac{dx^2}{dt}}.$$

Так как в начальный момент времени $x = 0$, то интегрирование этого уравнения приводит к результату:

$$\overline{x^2} = 2kT B t = 2Dt. \quad (13.5)$$

Здесь использовано соотношение Эйнштейна (12.9). Формула (13.5) называется *соотношением (формулой) Эйнштейна — Смолуховского*.

Обратим внимание на то, что полученная выше для модели одинаковых шагов формула (12.1) находится в согласии с этим результатом.

При движении в трехмерном пространстве квадраты перемещения вдоль каждой координаты складываются, и тогда средний квадрат радиус-вектора частицы $\overline{R^2}$ к моменту t равен

$$\overline{R^2} = 6Dt. \quad (13.6)$$

Зависимость квадрата перемещения от времени вида (13.5) и (13.6) проверил в своих классических опытах французский физик Ж. Б. Перрен в 1908–1909 гг. Использовалась та же экспериментальная система, что и описанная в п. 4.5. На рис. 12.1 показано наблюдавшееся Перреном под микроскопом движение трех частиц гуммигута радиусом 0,53 мкм. С использованием соотношения Эйнштейна (13.5) из этих измерений, при большом их количестве и с последующим усреднением результатов, можно определить экспериментально постоянную Больцмана k . Необходимую для этого подвижность B можно найти, используя формулу Стокса (11.12) для частицы в поле сил тяжести или помещенной в центрифугу. Можно также каким-либо образом частицу зарядить и изучать ее движение в электрическом поле.

Сделаем оценку для величины перемещения молекул в жидкой воде при нормальных условиях (случай самодиффузии). Согласно сделанной выше оценке, $D \sim 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Для $t \sim 10^5$ с (примерно 1 сутки) из (13.5) получаем оценку $\sqrt{\overline{x^2}} \sim 1$ см. То есть диффузия в жидкости — процесс довольно медленный.