МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 5. Явления переноса.

Наука, изучающая процессы при нарушенном равновесии, называется *физическая кинетика*. Эта наука изучает необратимые процессы.

Сущность процессов переноса: *стремление системы достигнуть равновесного состояния*. Характеристика скорости процессов переноса – *время релаксации* – это время, в течение которого система достигает равновесного состояния. Это время может быть различно относительно разных параметров или характеристик, по которым система отклоняется от состояния равновесия. Так время, за которое система, неравновесная по энергиям частиц или скоростям, возвращается к распределению Максвелла, называется *временем термолизации*.

В этой главе явления переноса будем рассматривать только при малых отклонениях от равновесного состояния. При этом рассмотрим следующие явления, связанные с переносом различных характеристик системы:

а) *внутреннее трение или вязкость* – это явление обусловлено переносом импульса;

б) *теплопроводность* – перенос кинетической энергии (тепла);

в) *диффузия* – перенос массы (концентрации).

Прежде, чем рассматривать эти явления, необходимо обсудить сведения о молекулах, которые ответственны за перенос этих характеристик.

5.1. Длина свободного пробега.

5.1.1. Поперечное сечение.

Молекулы в газе непрерывно сталкиваются, в результате чего они изменяют направление движения. Столкновения могут приводить и к другим последствиям, например, к ионизации, реакциям, возбуждению и девозбуждению молекул и т.д.

Вероятность столкновения с определенным конечным результатом описывается с помощью понятия *поперечного сечения* σ (см также раздел Механика §1.15). Будем считать падающую частицу точечной, а частицу мишени имеющей такие размеры, что максимальная площадь, перпендикулярная направлению падающей частицы, равна σ. Это воображаемая площадь, а не геометрическая. Она подбирается такой, чтобы вероятность получения рассматриваемого конечного результата столкновения была равна вероятности того, что падающая частица, двигаясь прямолинейно и без взаимодействия, попадет в область площадью σ.

Ранее в курсе классической механики (см Глава 1, формула (1.15.6)) мы вводили понятие эффективного дифференциального сечения как отношение числа частиц dN, рассеянных в углы от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$, к плотности потока падающих частиц nv:

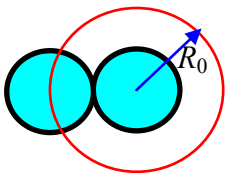

Рис. 1.1.

$$d\sigma = \frac{dN}{nv}, \qquad \textbf{(5.1.1)}$$

где n – концентрация падающих частиц, а v – их скорость. В частности, для дифференциального сечения рассеяния на твердом шаре в курсе механики получали следующую формулу для дифференциального сечения:

$$d\sigma = \frac{\pi R_0^2}{2} Sin\vartheta d\vartheta, \qquad (5.1.2)$$

а полное сечение рассеяния, т.е. сечение «выбывания» частицы из начального пучка, равнялось:

$$\sigma = \pi R_0^2, \qquad (5.1.3)$$

где R_0 – радиус твердого шара. В нашем случае R_0 радиус сферической воображаемой области, куда не проникает точечная частица (рис.1.1).

В реальном процессе столкновения молекулы также имеют размеры, определяемые некоторым радиусом. Этот радиус можно определить из зависимости потенциальной энергии взаимодействия между парой молекул, представленной на рис. 1.2. Введем понятие эффективного диаметра, определяемого радиусом эффективного твердого шара $R_{эфф} = d_{мол}$, на котором рассеивается молекула, принятая за точку. Как видно из рисунка 1.2 эффективный диаметр d падает с ростом температуры, но это изменение вообще

незначительно из-за быстрого роста потенциала на малых расстояниях. Поэтому можно записать эффективное сечение рассеяния молекул аналогично случаю с твердыми шарами

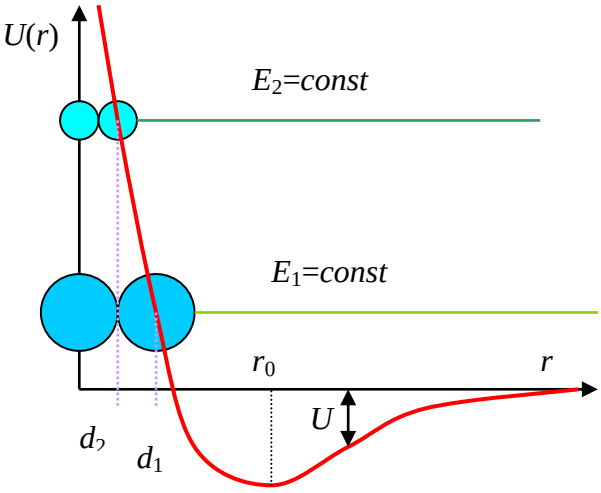

Рис. 1.2.

$$\sigma = \pi d^2 \qquad (5.1.4)$$

Но молекула налетает не на одну молекулу, а на много других молекул системы и это необходимо учитывать. Пусть концентрация молекул мишени равна n_0, тогда на длине пути dx с поперечным сечением S содержится $n_0 S dx$ молекул. И сумма их поперечных сечений равна:

$$dS = \sigma n_0 S dx\,.$$

Откуда получаем вероятность того, что частица попадет в одну из молекул мишени, т.е. испытает рассеяние, равна:

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx \qquad (5.1.5)$$

Какой же средний путь пробегает каждая молекула в газе, от одного столкновения до следующего? Для этого определим длину свободного пробега молекулы.

5.1.2. Распределение по длинам свободного пробега.

Длина свободного пробега l – это путь, который проходит молекула за время между двумя последующими столкновениями. Длина свободного пробега – это случайная величина. Как и для всякой случайной величины можно рассмотреть вероятность того, что молекула пролетит свободно без столкновения определенное расстояние, т.е. получить распределение вероятности (плотность вероятности). Найдем распределение по длинам свободного пробега и, зная его, определим среднюю длину свободного пробега молекулы.

Для начала проведем сравнительно простое рассуждение, исходя из формулы (5.1.5). Сечение σ и концентрация частиц n_0 не зависят от координаты x, поэтому вероятность столкновения растет пропорционально пути $\sim x$. Длина пути, при которой вероятность равна 1 (единице), и есть средняя длина свободного пробега

$$\sigma n_0 \langle l \rangle = 1 \qquad (5.1.6)$$

Откуда имеем для средней длины свободного пробега соотношение:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sigma n_0} \qquad (5.1.7)$$

Такая простая оценка дает правильное значение для длины свободного пробега.

Примечание 1. Можно заметить, что рассуждение, представленное выше, аналогично рассмотрению приближенной нормировки распределения вероятности системы иметь энергию от E до $E+\Delta E$:

$$\rho(\langle E \rangle)\frac{d\Gamma_E}{dE}\Delta E \equiv \rho(\langle E \rangle)\cdot \Delta\Gamma_E \approx 1.$$

Однако физически правильнее получить среднюю длину свободного пробега $\langle l \rangle$ через *распределение по длинам свободного пробега*. Рассмотрим число частиц, которые столкнулись на расстоянии от l до $l + dl$. Пусть число частиц, которые пролетели расстояние l без столкновения, равно N, а число частиц, пролетевших расстояние $(l + dl)$, равно $(N - dN)$ (см рис. 1.3). Относительное число убывших частиц из потока не рассеянных частиц равно:

$$\frac{dN}{N} = -\sigma n_0 dl = -\frac{dl}{\lambda} \qquad (5.1.8)$$

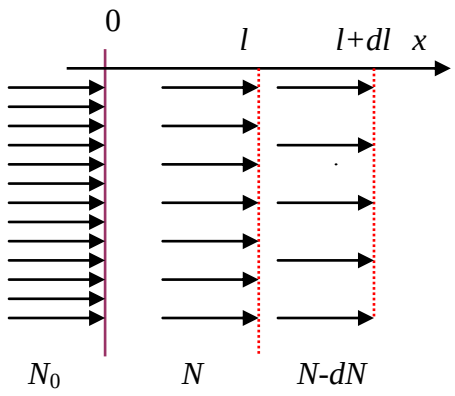

Рис. 1.3.

“Минус” стоит в формуле (5.1.8) из-за того, что число частиц из первичного пучка убывает с ростом l, здесь мы также ввели длину

$$\lambda = 1/\sigma n_0 .$$

Интегрируем (5.1.8) с учетом того, что число падающих частиц при начальной координате $x = 0$ равно N_0, и тогда получаем:

$$N = N_0 e^{-\frac{l}{\lambda}} = N_0 \exp(-n_0 \sigma l) \qquad (5.1.9)$$

Этой формулой определяется число молекул, проходящих путь l без столкновений, т.е. вероятность пройти путь l без столкновений равна:

$$P(l) = \frac{N(l)}{N_0} = exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \qquad (5.1.10)$$

Чтобы получить функцию распределения $\rho(l)$ (плотность вероятности) напишем вероятность того, что частица столкнется на участке от l до $l+dl$:

$$dP(l) = -\frac{dN}{N_0} = -\frac{d\left(N_0\, exp\left(-\, l/\lambda\right)\right)}{N_0} = -\frac{N_0\, exp\left(-\, l/\lambda\right)\cdot\left(-\, dl/\lambda\right)}{N_0} = \frac{1}{\lambda} exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right)\cdot dl$$

$$dP(l) = \rho(l)\, dl = \frac{1}{\lambda} exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right)\cdot dl \qquad (5.1.11)$$

Итак, плотность вероятности, или функция распределение вероятности, по длинам свободного пробега равна:

$$\rho(l) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} \qquad (5.1.12)$$

Нетрудно увидеть, что при таком определении $\rho(l)$ выполняется нормировка:

$$\int dP(l) = \int_0^\infty exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = 1 \qquad (5.1.13)$$

Найдем среднюю длину свободного пробега. По определению средних значений имеем:

$$\langle l \rangle = \int_0^\infty l \cdot dP(l) = \lambda \int_0^\infty \left(\frac{l}{\lambda}\right) e^{-\frac{l}{\lambda}} d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = \lambda = \frac{1}{n_0 \sigma}$$

$$\langle l \rangle = \lambda = \frac{1}{\sigma n_0} \qquad (5.1.14)$$

Итак, получили то же значение, которое было найдено для средней длины свободного пробега исходя из простой оценки. Однако это выражение для длины свободного пробега справедливо в предположении, что все молекулы, за исключением рассматриваемой, были неподвижны и не двигались. Для более точного определения средней длины свободного пробега необходимо рассмотреть относительное движение молекул.

5.1.3. <u>Учет движения молекул.</u>

Рассмотрим, как движется рассеиваемая молекула в среде в модели твердых сфер. Длину свободного пробега можно записать как отношение пути Δl пройденного молекулой за время Δt к числу (частоте) столкновений $\Delta\nu$, испытанных данной молекулой на этом пути:

$$\langle l \rangle = \lambda = \frac{\Delta l}{\Delta \nu} = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\Delta \nu} \qquad (5.1.15)$$

Здесь средняя скорость равна, как и ранее $\langle v \rangle = \sqrt{8kT_k/\pi m}$. Объем цилиндра (при его длине существенно большей диаметра $l >> d$), внутри которого движется молекула и испытывает столкновения, равен:

$$\pi d^2 \langle v \rangle \Delta t \,.$$

Число столкновений равно числу молекул мишени, попавших в этот объем

$$\Delta\nu = n_0 \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t \qquad (5.1.16)$$

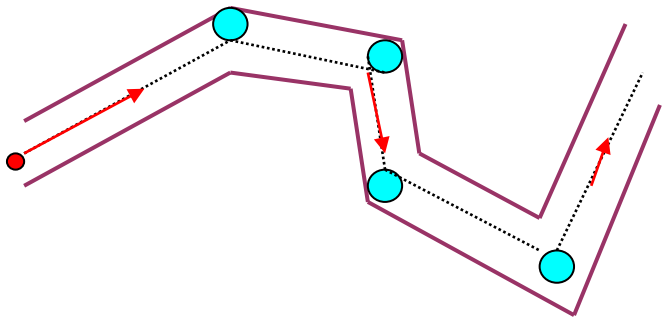

Рис. 1.4.

где n_0 – концентрация частиц, как и ранее.

Если бы все молекулы в объеме были неподвижны, как представлено на рис. 1.4, то средняя скорость в (5.1.16) была бы средней скоростью налетающей частицы. Однако все молекулы движутся, поэтому средняя скорость $\langle v \rangle$ при вычислении частоты столкновений есть *средняя скорость молекул по отношению друг к другу*, т.е. относительная скорость $\langle v_{отн} \rangle$. По определению относительная скорость определяется:

$$\vec{v}_{отн} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1, \quad v_{отн} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 Cos\vartheta} \qquad (5.1.17)$$

где ϑ – угол между векторами скоростей. Чтобы получить среднее значение относительной скорости можно воспользоваться распределением Максвелла по скоростям v_1 и v_2 и затем получить среднюю относительную скорость $\langle v_{отн} \rangle$. Однако, при этом получаем достаточно сложные вычисления, поэтому воспользуемся более простым приемом, менее строгим, но приводящим к правильному результату. Рассмотрим среднее значение квадрата относительной скорости:

$$\langle v_{отн}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle \qquad (5.1.18)$$

где $\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 0$, а $\langle v^2 \rangle$ – квадрат средней квадратичной скорости. Воспользуемся пропорциональностью между средней квадратичной скоростью и средней скоростью:

$$v_{ср.кв.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \sim v_{ср} = \langle v \rangle$$

т.е. среднее значение квадрата скорости пропорционально квадрату средней скорости. Предположим, что это справедливо и для соотношения (5.1.18) и тогда на основании этого запишем, что

$$\langle v_{отн} \rangle = \sqrt{2} \cdot \langle v \rangle \qquad (5.1.19)$$

Тогда число столкновений рассматриваемой молекулы с другими за время Δt равно:

$$\Delta\nu = \sqrt{2}\pi d^2 \langle v \rangle n_0 \cdot \Delta t \qquad (5.1.20)$$

Подставляя (5.1.20) в (5.1.15) получаем поправленную формулу для определения средней длины свободного пробега:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n_0} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0} \qquad (5.1.21)$$

Приведем некоторые выводы из полученной формулы для средней длины свободного пробега (5.1.21).

При не слишком высоких давлениях и небольших температурах наблюдается хорошее согласие теории (идеальный газ, твердые сферы $\sigma = \pi d^2$) с экспериментом.

1) Если температура постоянна $T = const$, то длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению $\lambda \sim 1/p$, т.к. концентрация равна $n_0 = p/kT$.

2) При постоянной концентрации длина свободного пробега почти не зависит от температуры, за исключением слабой зависимости сечения σ от температуры (см рис. 1.2).

3) Оценим, каков порядок длин свободного пробега. Сосчитаем среднюю длину свободного пробега молекулы λ в нормальных условиях. При давлении $p = 1$ *атм*, температуре $t^oC = 0^oC$, 1 *кмоль* газа занимает объем $V_0 = 22.4$ *м*^{3}/*кмоль*. Откуда находим концентрацию молекул $n = N_A/22.4 = 3\cdot10^{25}$ *м*$^{-3}$. Диаметр молекул $d \sim 2\cdot10^{-10}$ *м*. Тогда средняя длина свободного пробега равна:

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7}\, м = 2 \cdot 10^{-5}\, см,$$

Учитывая, что при этой температуре средняя скорость молекул $\langle v \rangle \sim 10^4$ *см/с*, получаем оценку для частоты столкновений между молекулами

$$\nu = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} \sim 10^9 c^{-1}$$

Из оценки видно, насколько мала длина свободного пробега и велика частота столкновений.