



**Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова**

**П.А. Поляков, А.И. Слепков**

**ДИНАМИЧЕСКАЯ, СТАТИСТИЧЕСКАЯ  
МЕХАНИКА И ТЕРМОДИНАМИКА  
(КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ)**

Часть 5

**Основы статистической молекулярной динамики**

**Москва - 2007**

## Оглавление

Введение.....	5
В.1. Предмет молекулярной физики.....	5
В.2. Основные положения молекулярно-кинетической теории (МКТ) и их опытное обоснование.....	5
В.2.1 Основные экспериментальные факты, свидетельствующие о дискретном строении вещества.....	5
В.2.2. Основные положения МКТ.....	6
В.2.3. Масштабы физических величин в МКТ.....	7
Глава 10. Статистический подход к описанию молекулярных явлений..	9
П.10.1. Основные понятия теории вероятностей.....	9
П.10.2. Биномиальное распределение (распределение Бернулли).....	12
П.10.3. Флуктуации плотности идеального газа.....	14
П.10.4. Предельные случаи биномиального распределения.....	15
П.10.4.1. Распределение Пуассона .....	15
П.10.4.2. Распределение Гаусса.....	16
Глава 11. Распределения Максвелла и Больцмана.....	17
П.11.1 Распределение Максвелла.....	17
П.11.1.1 Средняя кинетическая энергия молекул и температура.....	17
П.11.1.2. Распределение Максвелла.....	18
П.11.1.3. Характерные скорости распределения Максвелла.....	21
П.11.1.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла....	21
П.11.2. Распределение Больцмана.....	22
П.11.2.1. Независимость температуры от внешнего потенциального поля.....	22
П.11.2.2. Распределение Больцмана.....	22
П.11.3. Распределение Максвелла – Больцмана.....	23
П.11.4. Распределение энергии по степеням свободы.....	24
Глава 12. Процессы переноса.....	26
П.12.1. Кинематические характеристики молекулярного движения .....	26
П.12.1.1. Поперечное сечение.....	26
П.12.1.2. Длина свободного пробега.....	26
П.12.1.3. Поперечное сечение столкновений в модели твердых сфер	28
П.12.2 Виды процессов переноса.....	29
П.12. 3. Явления переноса в газах.....	29
П.12.3.1. Общее уравнение переноса.....	29
П.12.3.2. Теплопроводность.....	30
П.12.3.3. Вязкость.....	31
П.12.3.4 Диффузия.....	31
П. 12.3.5 Связь между коэффициентами, характеризующие процессы переноса.....	32

П.12.4 Нестационарные уравнения переноса.....	32
П.12.4.1.Нестационарное уравнение самодиффузии.....	32
П.12.4.2.Нестационарное уравнение теплопроводности.....	33

## Введение.

### В.1. Предмет молекулярной физики.

Предметом молекулярной физики является изучение макроскопических свойств вещества исходя из микроскопической (молекулярной) картины его строения.

### В.2. Основные положения молекулярно-кинетической теории и их опытное обоснование.

#### В.2.1 Развитие представлений о дискретном (корпускулярном) строении вещества.

Хотя идея об атомном строении вещества возникла в древности, до середины 19 века конкретные представления об атомах и молекулах были наивными, все рассуждения носили качественный характер и основывались на сомнительных предположениях. Одной из первых работ, которая давала не только качественное, но и количественное объяснение давления газа была работа Даниила Бернулли (1738 г.). В 18 веке сторонником и пропагандистом молекулярно-кинетических представлений был Ломоносов (предсказал абсолютный нуль температуры и отклонение от закона Бойля – Мариотта при больших давлениях).

Веским аргументом в сторону атомно-молекулярной гипотезы были открытые в химии в начале 19 века **закон постоянства состава и закон кратных соотношений**. Согласно первому закону весовые количества химических элементов, из которых состоит химическое соединение, находятся во вполне конкретном соотношении. Например, вода состоит из 1 г водорода и 8 г кислорода. Закон кратных соотношений относится к таким реакциям, когда два химических элемента А и В могут образовывать не одно, а несколько химических соединений. Весовые количества вещества В, вступающего в химическую реакцию с одним и тем же весовым количеством А, находятся в отношении небольших целых чисел.

Азот	Кислород	Результат
7 г	4 г	11 г закись азота $N_2O$
7 г	8 г	15 г окись азота $NO$
7 г	12 г	19 г азотистый ангидрид $N_2O_3$
7 г	16 г	23 г двуокись азота $NO_2$
7 г	20 г	27 г азотный ангидрид $N_2O_5$

Легко видеть, что в этом примере весовые количества кислорода относятся как 1:2:3:4:5.

Естественным объяснением таких закономерностей является использование представлений об атомах вещества. То есть в химических реакциях атомы химически чистых веществ построены одинаково и в химических реакциях образуют более сложные образование – молекулы. Такое объяснение было дано Дальтоном (1766-1844).

Вопрос о числе атомов и молекул в различных химических соединениях удалось решить на основе закона Гей-Люссака и гипотезе Авогадро.

Согласно закону Гей-Люссака объемы газов, находящихся при одинаковых давлениях и температурах, вступая в химические реакции, а также объемы получающихся химических соединений при тех же давлениях и температурах относятся между собой как целые (небольшие) числа. Гипотеза Авогадро состоит в том, что равные объемы различных газов при одинаковых давлениях содержат одно и то же количество молекул. Эта гипотеза лежит в основе определения атомных и молекулярных весов.

### **В.2.2. Основные положения МКТ и их опытное обоснование.**

Наибольший вклад в развитие молекулярно-кинетической теории вложили Клаузиус (1822-1888), Максвелл (1831-1879), Больцман (1844-1906). Эта теория строилась на статистических методах и не включала в себя обсуждения внутреннего строения атомов. Атомы рассматривались как идеальные твердые шарики.

То, что вещество состоит из атомов и молекул в современной физике не подвергается никакому сомнению. Об этом строении свидетельствуют многочисленные косвенные наблюдения и прямые наблюдения атомов и молекул современными средствами, например с помощью туннельного микроскопа, электронного микроскопа. Косвенные наблюдения – это Броуновское движение, кинетические процессы, рентгеноструктурный анализ.

Атомы и молекулы в веществе находятся в непрерывном хаотическом движении, характер которого зависит от агрегатного состояния вещества. Различают три состояния – твердое, жидкое и газообразное. В газообразном состоянии молекулы находятся на расстоянии много больше характерного радиуса действия межмолекулярных сил, поэтому они, в основном движутся равномерно и прямолинейно, изредка сближаясь с другими молекулами.

Атомы и молекулы взаимодействуют друг с другом. Характер взаимодействия зависит от агрегатного состояния вещества. Газ не имеет формы и занимает весь объем. В жидкости молекулы находятся на расстояниях, сравнимых с радиусами молекул. Но потенциальная энергия молекул меньше кинетической энергии и силы взаимодействия не способны удержать

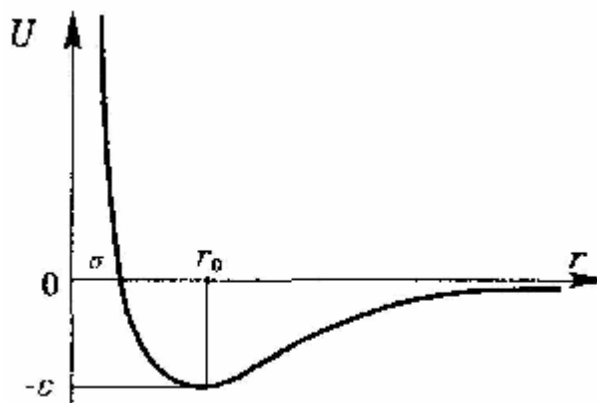


Рис. В.2.1.

молекулы в фиксированной области друг относительно друга. Траектории молекул хаотичны. В твердом теле молекулы колеблются вокруг положения равновесия в узлах кристаллической решетки.

Типичный вид потенциальной энергии взаимодействия молекул показан на рис. В.2.1. Эта кривая хорошо описывается функцией (Потенциал Леннарда-Джонса)

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где  $r_0 = \sqrt[6]{2} \sigma$  - расстояние, при котором энергия взаимодействия молекул минимальна. На таких расстояниях поведение молекул подчиняется законам квантовой механики.

### В.2.3. Масштабы физических величин в МКТ.

Количество вещества в молекулярной физике характеризуется числом его структурных элементов. Моль - это количество вещества, содержащее столько же структурных элементов, сколько их содержится в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . В одном моле содержится  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  структурных единиц (число Авогадро). Значение числа Авогадро можно получить различными способами. В частности, анализируя следующие явления:

- § Броуновское движение (поступательное или вращательное);
- § Распределение зерен эмульсии по высоте – опыты Перрена;
- § Диффузия зерен – опыты Перрена;
- § Синева неба или другие опыты, основанные на исследовании рассеяния света мелкими частицами;
- § Излучение черного тела.

Рассмотрим броуновское движение мелких частиц в жидкости. На рисунке представлен один из оригинальных рисунков Перрена. Он исследовал движения шариков гуммигута в воде. Диаметр Броуновской частицы 0.53 мкм. Размеры показанного поля оставляют приблизительно 60x80 мкм. Положения частиц фиксировались каждые 30 с. Из представленных опытных данных можно найти постоянную Больцмана, если использовать формулу Эйнштейна

$$\langle r^2 \rangle = 2kTbt,$$

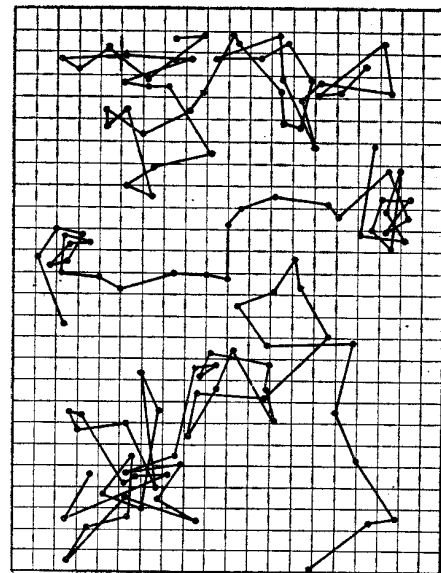


Рис. В.2.2

где коэффициент  $B$  называется подвижностью частицы. Для сферических частиц подвижность определяется выражением (формула Стокса)

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a},$$

где  $\eta$  - коэффициент внутреннего трения жидкости,  $a$  - радиус частицы. Подвижность частицы можно определить и экспериментально, например, измерив скорость установившегося движения частицы под действием силы тяжести. Зная подвижность  $B$  и средний квадрат расстояния  $\langle r^2 \rangle$  пройденный броуновской частицей за время  $t$ , можно найти постоянную Больцмана  $k$ . Число Авогадро найдем, разделив газовую постоянную  $R$  на постоянную  $k$ , то есть  $N_A = R/k$ .

Разделив массу грамм-молекулы данного вещества на число Авогадро мы получим массу одной молекулы. Абсолютные значения атомных масс заключены в пределах  $10^{-25}$ - $10^{-27}$  кг, поэтому для характеристики масс атомов принято использовать относительную атомную массу.

В качестве единичной атомной массы принята 1/12 массы изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ , которая равна  $\frac{m_{^{12}\text{C}}}{12} = 1.66 \cdot 10^{-27}$  кг.

**Среднее расстояние** между молекулами можно вычислить из следующих соображений. Для этого сначала нужно разделить число Авогадро на молярную массу – узнаем число молекул в 1 г. Затем, зная плотность вещества, найдем число молекул, например в  $1 \text{ см}^3$ . Извлекая кубический корень найдем число молекул, укладываемых на длине в 1 см.

Для воды, например, эти вычисления дают среднее расстояние между молекулами  $d \sim 3 \cdot 10^{-8}$  см – это верхний предел для размера молекулы воды. Таким образом, характерный размер атомов и небольших молекул  $\sim 10^{-8}$  см, так, что  $1 \text{ см}^3$  может содержать около  $10^{24}$  атомов.

## Глава 10. Статистический подход к описанию молекулярных явлений

Для исследования свойств систем многих частиц можно использовать, по существу, два метода статистический и термодинамический. При этом динамический метод (решение уравнений движения для отдельных частиц) использовать бессмысленно, так как он не может дать никакой реально необходимой информации для анализа системы в целом.

**Статистический метод**- основан на исследовании поведения большого числа частиц. Метод основан на вероятностном характере исследуемых процессов.

**Термодинамический метод** – основан на анализе только макропараметров системы многих частиц. В рамках этого метода используются экспериментально найденные связи между параметрами (например, между объемом, давлением и температурой), а также некоторые общие положения теории, например закон сохранения энергии. В рамках такого подхода не интересуются микроскопическими механизмами процессов.

### П.10.1 Основные понятия теории вероятностей.

**Случайное событие**- такое событие, которое в результате испытания может либо произойти либо не произойти.

**Случайная величина** – это величина, значение которой в результате испытания (измерения), является случайным числом, из некоторой области возможных значений.

**Вероятность** – это количественная характеристика возможности реализации того или иного предсказания.

#### **Частотное определение вероятности**

**Ансамбль систем** - большое число одинаковых систем, в которых производится одно и то же испытание.

Вероятность события А определим как

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \quad (10.1.1)$$

где N- общее число систем, для которых проводилось испытание,  $N_A$ - число систем в ансамбле, в которых получен положительный исход.

Для вычисления вероятностей может использоваться **комбинаторный анализ**. В основе такого подхода лежит предположение о равной вероятности некоторых событий.



**Пример.** Вероятность того, что заданном объеме некоторая молекула газа находится в одной половине объема равна  $1/2$ .

Вероятность выпадания 3 при бросании игральной кости равна  $1/6$ . В этом случае статистическая система – отдельная кость, а ансамбль – набор из  $N$  костей.

### **Элементы комбинаторики**

**1.**  $P_n$  – число перестановок из  $n$  элементов.

Сколькими способами можно расположить в ряд  $n$  различных элементов

$$P_n = n(n-1)(n-2)(n-3)\dots = n! \quad (10.1.2)$$

**2.**  $A_n^m$  - число размещений из  $n$  (мест) по  $m$  (элементов).

Сколькими способами можно разместить  $m$  разных элементов по  $n$  местам

$$A_n^m = n(n-1)(n-2)\dots(n-m+1) = \frac{n!}{(n-m)!} \quad (10.1.3)$$

**3.** Число сочетаний  $C_n^m$

Сколькими способами можно разместить  $m$  одинаковых элементов по  $n$  местам

$$C_n^m = \frac{A_n^m}{P_m} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (10.1.4)$$

**Пример.** В ящике  $n=9$  карточек с цифрами 1-9. Вынимаемые карточки укладываются последовательно в ряд. Какова вероятность, что получится число 12345. Всего возможно комбинаций при вытаскивании  $m=5$  карточек -  $A_n^m$ . Лишь одна из них удовлетворяет нашему условию.

Поэтому

$$P(Y) = \frac{1}{A_n^m} = \frac{(n-m)!}{n!}$$

### **Сложные события**

1) В теории вероятностей определяют следующие операции над двумя событиями  $A_1$  и  $A_2$ :

сумма событий

$(A_1 + A_2)$  это  $(A_1$  или  $A_2)$ ,

произведение событий

$(A_1 \cdot A_2)$  это  $(A_1$  и  $A_2)$ ,

условное событие

$(A_1 / A_2)$  это  $(A_1$  при условии  $A_2)$ .

2) Классификация связей между событиями.

События  $A_1$  и  $A_2$  – несовместимы, если

$$P(A_1 \cdot A_2) = 0.$$

События  $A_1$  и  $A_2$  – независимы, если вероятность наступления одного из них не зависит от того, наступило другого

$$P(A_1 / A_2) = P(A_1)$$

### 3) Теоремы сложения и умножения вероятностей

#### **Формула сложения**

*В общем случае*

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2) - P(A_1 \cdot A_2). \quad (10.1.5)$$

*Для несовместимых событий* вероятности складываются, то есть

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2).$$

#### **Формула умножения**

*в общем случае*

$$P(A_1 \cdot A_2) = P(A_1)P(A_2 / A_1) = P(A_2)P(A_1 / A_2) \quad (10.1.6)$$

*для независимых событий*

$$P(A_1 \cdot A_2) = P(A_1)P(A_2) \quad (10.1.7)$$

### **Примеры**

1. (На сумму независимых событий). Определить вероятность выпадания либо шестерки либо пятерки при бросании игральной кости

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$$

2. (на условную вероятность для независимых событий). Какова вероятность извлечь из колоды в 36 карт туза, если масть, извлеченной карты пика.

$$P(A_1 / A_2) = P(A_1) = \frac{1}{9}$$

3. (умножение статистически независимых событий). Объем, в котором содержится  $N$  частиц, разделен на две равные части перегородкой с отверстием. Какова вероятность того, что в данный момент времени все частицы находятся в одной половине объема.

$$P(A_1 \cdot A_2 \dots \cdot A_N) = P(A_1) \cdot P(A_2) \dots \cdot P(A_N) = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

#### **Плотность вероятности для непрерывно меняющейся величины.**

Вероятность того, что частица находится в заданном объеме можно найти, используя частотное определение вероятности

$$P(\Delta V_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (10.1.8)$$

Очевидно, что для частицы вероятность находиться в точке с точно заданными координатами (или иметь фиксированную скорость) равна нулю. Для характеристики статистических закономерностей в данном случае вводят понятие **плотности вероятности**.

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \frac{P(\Delta V_i)}{\Delta V_i} \quad (10.1.9)$$

тогда, если, наоборот, известна плотность вероятности, вероятность нахождения частицы в заданном объеме можно найти по формуле

$$P(\Delta V_1) = \int_{V_1} f(x, y, z) dx dy dz \quad (10.1.10)$$

очевидно, что плотность вероятности должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_{V_1 \rightarrow V} f(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (10.1.11)$$

### **Пример.**

Изотропный газ в объеме  $V$ . Плотность вероятности не зависит от координаты точки, поэтому

$$f(x, y, z) = f_0 = \frac{1}{V}$$

### **Среднее значение**

Для дискретной случайной величины по определению среднее значение равно

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \sum_j \left( \frac{N_j}{N} \right) \cdot x_j, \quad (10.1.12)$$

здесь  $x_j$ - все разные,  $x_i$ - могут иметь одинаковые значения

Следовательно, если  $N$  стремится к бесконечности, то

$$\langle x \rangle = \sum_j P_j \cdot x_j \quad (10.1.13)$$

Среднее значение для **непрерывно меняющейся случайной величины** равно

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx, \quad (10.1.14)$$

Дисперсия случайной величины равна

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle (x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2) \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned} \quad (10.1.15)$$

Величину  $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$  называют также стандартным или среднеквадратичным отклонением.

## **П.10.2. Биномиальное распределение (распределение Бернулли);**

Пусть в объеме  $V$  находятся  $n$  частиц (молекул) газа, участвующих в хаотическом тепловом движении. Введем понятие ячейки, которую может занимать одна частица. Если характерные размеры частицы  $d$ , то

пространственный объем, приходящий на одну частицу, будет порядка  $d^3$ . Тогда число ячеек равно

$$N = \frac{V}{d^3}. \quad (10.2.1)$$

Вероятность того, что в объеме  $V_1$  находится  $m$  частиц обозначим как  $P(V_1, m)$ . Найдем эту вероятность.

Если частицы различимы, то в каждый момент времени частицы имеют конкретные координаты, будем каждый такой набор называть **микросостоянием**. Предположим, что все микросостояния равновероятны. Это утверждение называется **постулатом равновероятности**. Будем также полагать справедливой **эргодическую гипотезу**, что **среднее по времени равно среднему по ансамблю**.

Тогда полное число микросостояний равно

$$\Gamma_0 = A_N^n.$$

Пусть в объеме  $V_1$  имеется  $m$  частиц. Для этих частиц число микросостояний

$$\gamma(V_1, m) = A_{N_1}^m, \quad (10.2.2)$$

где  $N_1 = V_1 / d^3$ . Число микросостояний для остальных частиц

$$\gamma(V - V_1, n - m) = A_{N - N_1}^{n - m}. \quad (10.2.3)$$

Так как  $m$  частиц можно выбрать произвольно, то число способов выбора  $m$  частиц равно

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n - m)!}. \quad (10.2.4)$$

Следовательно, число всех микросостояний, которые нас удовлетворяют равно

$$\Gamma_1 = C_n^m A_{N_1}^m A_{N - N_1}^{n - m} = \frac{n!}{m!(n - m)!} \cdot \frac{N_1!(N - N_1)!}{(N_1 - m)!(N - N_1 - (n - m))!}. \quad (10.2.5)$$

Таким образом, искомую вероятность можно найти из соотношения

$$\begin{aligned} P(V_1, m) &= \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} = \frac{C_n^m A_{N_1}^m A_{N - N_1}^{n - m}}{A_N^n} = \\ &= \frac{n!}{m!(n - m)!} \cdot \frac{N_1!(N - N_1)!}{(N_1 - m)!(N - N_1 - (n - m))!} \cdot \frac{(N - n)!}{N!} \end{aligned} \quad (10.2.6)$$

При нормальных условиях  $V=1 \text{ см}^3$ ,  $n \sim 10^{19}$ ,  $N \sim 10^{24}$ ,  $N_1 \sim 10^{24}(V_1/V)$  то есть  $N_1 \gg m$ , тогда можно воспользоваться формулой Стирлинга.

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (10.2.7)$$

Поэтому выражение для вероятности (10.2.6) принимает вид

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot \left(\frac{N_1}{N}\right)^m \left(1 - \frac{N_1}{N}\right)^{n-m}. \quad (10.2.8)$$

Обозначим

$p = \left(\frac{N_1}{N}\right)^m$  - вероятность нахождения частицы в объеме  $V_1$ ,  $q=1-p$  -

вероятность нахождения частицы в объеме  $(V-V_1)$ ,

тогда окончательно получим

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot (p)^m (q)^{n-m} \quad (10.2.9)$$

- это и есть **биномиальное распределение**.

### П.10. 3. Флуктуации плотности идеального газа.

#### *Среднее число частиц в объеме.*

По определению

$$\langle m \rangle_t = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} m(t) dt \quad (10.3.1)$$

Для определения этой величины воспользуемся эргодической гипотезой.

Тогда

$$\langle m \rangle_t = \langle m \rangle_a = \sum_{m=0}^n m P(V_1, m) = \sum_{m=0}^n \frac{n!m}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} \quad (10.3.2)$$

вычислим сумму, используя следующий прием

$$\sum_{m=0}^n \frac{n!m}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^n \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = \quad (10.3.3)$$

$$p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = pn(p+q)^{n-1},$$

После использования условия нормировки  $p+q=1$

Получаем окончательно

$$\langle m \rangle_t = \langle m \rangle_a = pn \quad (10.3.4)$$

#### **Флуктуации.**

Мерой флуктуаций является значение стандартного отклонения от среднего.

Для этого определим дисперсию

$$\sigma^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \quad (10.3.5)$$

Для определения этой величины необходимо вычислить  $\langle m^2 \rangle$

$$\langle m^2 \rangle = \sum_{m=0}^n m^2 P(V_1, m) = \sum_{m=0}^n \frac{n!m^2}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} \quad (10.3.6)$$

воспользуемся тем же приемом, что и при вычислении среднего

$$\sum_{m=0}^n \frac{n!m^2}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = \quad (10.3.7)$$

$$p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = p(n(p+q)^{n-1} + pn(n-1)(p+q)^{n-2})$$

Учитывая условие нормировки  $p+q=1$ , получаем

$$\langle m^2 \rangle = npq + n^2 p^2, \quad (10.3.8)$$

отсюда для дисперсии получаем

$$\sigma^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = npq. \quad (10.3.9)$$

Стандартное отклонение равно

$$\sigma = \sqrt{npq} \quad (10.3.10)$$

Таким образом, для флуктуаций можно записать

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle}}{\langle m \rangle} = \frac{\sqrt{npq}}{np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{V}{V_1} - 1} \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (10.3.11)$$

при  $V_1 \sim V$  флуктуации уменьшаются, а При  $V_1 \ll V$  равны

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle}}{\langle m \rangle} \approx \sqrt{\frac{V}{V_1}} \frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{\langle m \rangle}} \quad (10.3.12)$$

#### П.10.4. Предельные случаи биномиального распределения.

При стремлении числа  $n$  к бесконечности биномиальное распределение можно упростить.

##### П.10.4.1. Распределение Пуассона

Если выполнены условия  $n \rightarrow \infty$ ,  $np = const$ , то учитывая, что средняя концентрация молекул в объеме  $V_1$  равна

$$\frac{\langle m \rangle}{V_1} = \frac{n}{V}, \quad (10.4.1)$$

биномиальное распределение (10.2.9) можно преобразовать к виду

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot \left(\frac{\langle m \rangle}{n}\right)^m \left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^{n-m} =$$

$$\frac{n(n-1)\dots(n-m+1)}{m!} \left(\frac{\langle m \rangle}{n}\right)^m \left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^{n-m} = \quad (10.4.2)$$

$$1 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(1 - \frac{2}{n}\right) \dots \left(1 - \frac{m-1}{n}\right) \frac{\langle m \rangle^m}{m!} \frac{\left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^n}{\left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^m}.$$

При больших  $n$ , воспользовавшись математическим соотношением

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\alpha}{n}\right)^n = e^{-\alpha}, \quad (10.4.3)$$

получим распределение Пуассона

$$P(m) = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle} \quad (10.4.4)$$

**Пример.** Радиоактивный источник испускает  $\alpha$ - частицы, которые регистрируются со средней частотой  $n=24$  частицы в минуту. Какова вероятность зарегистрировать точно  $m$  частиц за 10 секунд?

Ответ:  $P(4) = \frac{4^m}{m!} e^{-4}$

### П.10.4.2. Распределение Гаусса.

Для другого случая, когда  $n \rightarrow \infty, p = const$  биномиальное распределение (10.2.9) можно преобразовать к виду

$$P(V_1, m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} e^{-\frac{(m-np)^2}{2npq}} \quad (10.4.5)$$

Учитывая выражения для среднего (10.3.4) и дисперсии (10.3.9) биномиального распределения (10.4.5) можно представить в стандартной Гауссовой форме

$$P(V_1, m) = f(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{m-\langle m \rangle}{\sigma}\right)^2} \quad (10.4.6)$$

Пренебрегая дискретностью переменной  $m$ , то есть рассматривая ее как непрерывную случайную величину  $x$  выражение (10.4.6) можно рассматривать функцию плотности вероятности распределения Гаусса случайной величины  $x$ . На рис. 10.4.1 представлен график распределения Гаусса для различных значений дисперсии.

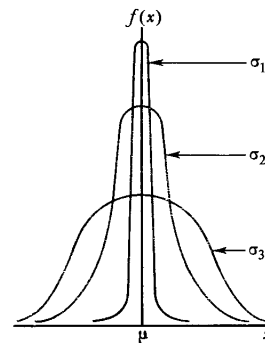


Рис. 10.4.1

**Пример.** Монету бросают 400 раз найти вероятность 215 выпадений орла.

Ответ:  $P(215) = \frac{1}{\sqrt{2\pi 400 \cdot 0,5 \cdot 0,5}} e^{-\frac{(215-400 \cdot 0,5)^2}{2 \cdot 400 \cdot 0,5 \cdot 0,5}}$

## Глава 11. Распределения Максвелла и Больцмана

### П.11.1 Распределение Максвелла

#### П.11.1.1 Средняя кинетическая энергия молекул и температура

Покажем, что в смеси газов, заключенных в изолированном объеме, *молекулы разных сортов имеют одинаковые средние кинетические энергии.*

Пусть есть только два сорта молекул. Возьмем всевозможные пары молекул и вычислим их относительные скорости

$$\vec{v}_2 - \vec{v}_1 \quad (11.1.1)$$

и скорости их центров масс

$$\vec{v}_{цм} = \frac{(m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2)}{m_1 + m_2}. \quad (11.1.2)$$

Так как движение и соударения беспорядочны, то корреляция между этими величинами отсутствует, поэтому среднее, взятое по всем парам молекул  $\langle (\vec{v}_{цм} \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)) \rangle = 0$ . То есть

$$\begin{aligned} \langle [\vec{v}_{цм} (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)] \rangle &= \frac{1}{m_1 + m_2} \langle [(m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2)(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)] \rangle = \\ &= \frac{1}{m_1 + m_2} \langle -m_1 \vec{v}_1^2 + m_2 \vec{v}_2^2 + (m_1 - m_2) \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (11.1.3)$$

Так как  $\langle \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1 \rangle \geq 0$ , то получаем, что

$$\frac{\langle m_1 \vec{v}_1^2 \rangle}{2} = \frac{\langle m_2 \vec{v}_2^2 \rangle}{2} \quad (11.1.4)$$

Рассмотрим теперь газ, разделенный легкой подвижной перегородкой. Средняя кинетическая энергия молекул перегородки стремится к тому же значению, что и энергии молекул газов по обе стороны от нее.

Таким образом, можно сделать утверждение, что средние кинетические энергии молекул различных сортов и средние кинетические энергии молекул в различных пространственных частях имеют одно и то же значение. Такое состояние соответствует термодинамическому равновесию.

В эмпирической термодинамике для характеристики степени нагретости вещества вводится понятие температуры, которая в состоянии равновесия принимает одно и то же значения для всех частей вещества. Как было установлено выше в рамках молекулярно - кинетических представлений аналогичными свойствами обладает средняя кинетическая энергия газа. Поэтому средняя кинетическая энергия должна однозначно определяться температурой. Удобно выбрать температурную шкалу пропорциональной средней кинетической энергией. Так для газа абсолютная температура  $T$  определяется по формуле



$$\left\langle \frac{m_1 \bar{v}^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (11.1.5)$$

где  $k=1.380662 \cdot 10^{-23}$  - постоянная Больцмана.

### П.11.1.2. Распределение Максвелла

Пусть газ находится в некотором объеме  $V$  в состоянии теплового равновесия. Найдем закон распределения молекул газа по скоростям исходя из вероятностной (статической) модели описания газовой среды. Такой подход к описанию хаотического движения большого числа частиц является наиболее разумным, так как в каждый момент времени число молекул имеющих скорость в некотором диапазоне является случайной величиной. Вероятность того, что молекула имеет скорость в диапазоне  $(v_x, v_x + dv_x)$ , будет определяться некоторой функцией плотности вероятности  $\varphi(v_x)$ . Так как в состоянии теплового равновесия все направления равновероятны, то вероятность того, что молекула имеет скорость в интервале

$$(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z) \quad (11.1.6)$$

выражается соотношением

$$\varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)dv_x dv_y dv_z. \quad (11.1.7)$$

Из этого соотношения следует, что трехмерная функции распределения молекул по проекциям скоростей равна произведению одномерных функций распределения

$$f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z). \quad (11.1.8)$$

Так как положительные и отрицательные направления координат эквивалентны, то

$$\varphi(v_x) = \varphi(-v_x), \varphi(v_y) = \varphi(-v_y), \varphi(v_z) = \varphi(-v_z), \quad (11.1.9)$$

следовательно, эти функции зависят от квадрата скорости.

Функция  $f(v)$  также зависит только от квадрата полной скорости  $f(v^2)$  из-за независимости ее от направления. Поэтому равенство (11.1.8) можно записать в виде, заменяя квадраты скоростей на соответствующие выражения кинетической энергии

$$f(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) = \varphi(\varepsilon_x)\varphi(\varepsilon_y)\varphi(\varepsilon_z). \quad (11.1.10)$$

Очевидно данное равенство будет справедливо и в частном случае

$$\varepsilon_z = const, \varepsilon_x + \varepsilon_y = const. \quad (11.1.11)$$

Тогда

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \text{const} \quad (11.1.12)$$

и следовательно

$$\varphi(\varepsilon_x)\varphi(\varepsilon_y) = \text{const} . \quad (11.1.13)$$

Последовательно логарифмируя и дифференцируя последнее соотношение, получаем

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} d\varepsilon_x + \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)} d\varepsilon_y = 0 . \quad (11.1.14)$$

Так как  $d\varepsilon_x + d\varepsilon_y = 0$ , То

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)} = -\alpha . \quad (11.1.15)$$

Отсюда находим

$$\frac{d\varphi(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = -\alpha d\varepsilon_x \quad (11.1.16)$$

и после интегрирования получаем

$$\varphi(\varepsilon_x) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_x} . \quad (11.1.17)$$

Так как выбор оси произволен, то аналогичные соотношения будут выполняться и вдоль осей  $Y$  и  $Z$

$$\varphi(\varepsilon_y) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_y}, \varphi(\varepsilon_z) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_z} . \quad (11.1.18)$$

Постоянную величину  $A_1$  определим из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon_x) dv_x = A_1 \int_0^{\infty} e^{-\alpha\varepsilon_x} dv_x = 1. \quad (11.1.19)$$

Интеграл в (11.1.19) сводится к табличному интегралу посредством замены переменной интегрирования

$$\xi = \sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x \quad (11.1.20)$$

Тогда для (11.1.19) имеем

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1. \quad (11.1.21)$$

Входящий в это выражение интеграл называется интегралом Пуассона, численное значение которого равно

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}. \quad (11.1.22)$$

Окончательно получаем

$$A_1 = \sqrt{\frac{m\alpha}{2\pi}} . \quad (11.1.23)$$

Для определения величины  $\alpha$  воспользуемся связью средней кинетической энергии молекул и температуры

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{1}{2} kT \quad (11.1.24)$$

Выражение для средней кинетической энергии молекул имеет вид

$$\langle \varepsilon_x \rangle = A_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} e^{-\frac{\alpha mv_x^2}{2}} dv_x = \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi. \quad (11.1.25)$$

Далее воспользовавшись соотношением

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{x^2}{a}} x^{2n} dx = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\pi a}\right) \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \dots \cdot \frac{2n-1}{2} a^n, \quad (11.1.26)$$

найдем

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{1}{2\alpha}. \quad (11.1.27)$$

Сравнивая (11.1.27) с (11.1.24), получим

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \quad (11.1.28)$$

и соответственно

$$A_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}. \quad (11.1.29)$$

Таким образом, имеем следующие распределения проекции скорости на координатную ось  $X$ :

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \quad (11.1.30)$$

Трехмерное распределение проекций скоростей молекул согласно (11.1.8) и (11.1.30) равно

$$f(v) = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (11.1.31)$$

Определения распределения молекул по абсолютным значениям скоростей, то есть плотность вероятности  $F(v)$  иметь модуль скорости молекул в интервале  $(v, v + dv)$ . Связь  $F(v)$  с  $f(v)$  легко получить из равенства

$$F(v)dv = f(v)4\pi v^2 dv. \quad (11.1.32)$$

То есть

$$F(v) = 4\pi \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (11.1.33)$$

Это распределение получило название максвелловским распределением скоростей или законом распределения скоростей Максвелла. Оно применимо не только к газам, но и к жидкостям и твердым телам в тех

случаях, когда можно пользоваться классическим способом описания движения. Вид этой функции показан на рисунке

### П.11.1.3. Характерные скорости распределения Максвелла

#### **Наиболее вероятная скорость.**

Наиболее вероятной называют скорость, соответствующую максимуму кривой  $F(v)$  (см. рис. 11.1.1). Ее найдем из условия

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0. \quad (11.1.34)$$

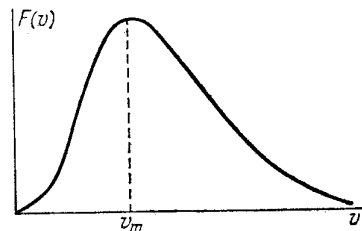


Рис. 11.1.1

Легко показать, что она равна

$$v_{наг} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \approx 1,41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \quad (11.1.35)$$

**Средняя скорость** определяется и вычисляется согласно с записанным ниже равенством:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} vF(v)dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (11.1.36)$$

**Средняя квадратичная скорость** равна

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v)dv = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (11.1.37)$$

### П.11.1.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Некоторые принципиальные способы проверки распределения молекул по скоростям представлены на рисунке 11.1.2

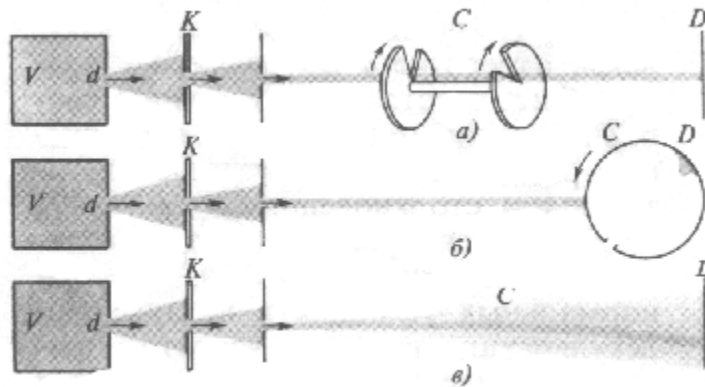


Рис. 11.1.2

Отверстие, из которого испускается молекулярный пучок – мало, оно должно быть меньше длины свободного пробега. В эксперименте с молекулярными пучками оно составляет сотые доли миллиметра.

## П.11.2. Распределение Больцмана

### П.11.2.1. Независимость температуры от внешнего потенциального поля

Во внешнем потенциальном поле полная энергия молекулы газа равна

$$E = \frac{mv^2}{2} + E_n \quad (11.2.1)$$

При движении молекул меняется их потенциальная энергия, при этом меняется кинетическая энергия, что, казалось бы, должно приводить к изменению температуры газа на разных высотах. В п.11.1.1 показано, что средняя энергия разных сортов молекул в газе одинакова. Доказательство основывалось лишь на отсутствие каких-либо корреляций между движением молекул и движением их центров масс. Введение внешнего потенциального поля не отменяет этих допущений, а значит, в состоянии термодинамического равновесия температура в различных точках системы во внешнем потенциальном поле имеет одно и то же значение. Отметим, что верным остается и распределение Максвелла.

### П.11.2.2. Распределение Больцмана

На каждую молекулу газа, находящегося во внешнем потенциальном поле, действует сила

$$F = -gradE_n. \quad (11.2.1)$$

Выделим в объеме малый куб с ребрами  $dx, dy, dz$  (см. Рис. 11.2.1). В направлении  $x$  на него действует сила

$$dF_{1x} = -n (dydzdx) \frac{\partial E_n}{\partial x} \quad (11.2.2)$$

здесь  $n$  - концентрация молекул. При равновесии сумма сил, действующих на выделенный куб равна нулю. Потенциальная сила уравнивается силами давления, действующими на куб. Результирующая этих сил вдоль оси  $x$  равна

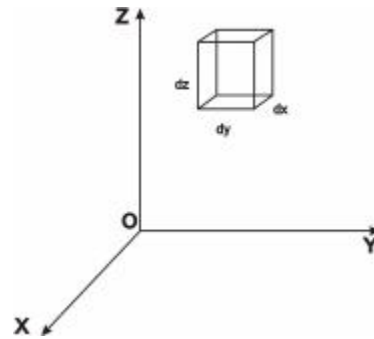


Рис. 11.2.1

$$dF_{2x} = -\frac{\partial p}{\partial x} dx(dydz) \quad (11.2.3)$$

При выполнении условия равновесия получаем

$$\frac{\partial p}{\partial x} dx(dydz) = -n \frac{E_n}{dx} dx dy dz \quad (11.2.4)$$

Рассматривая условия равновесия в проекциях на оси  $y$  и  $z$ , получаем

$$\left( \frac{\partial p}{\partial x} dx + \frac{\partial p}{\partial y} dy + \frac{\partial p}{\partial z} dz \right) = -n \left( \frac{E_n}{dx} dx + \frac{E_n}{dy} dy + \frac{E_n}{dz} dz \right) \quad (11.2.5)$$

то есть

$$dp = -n_0 dE_n \quad (11.2.6)$$

Для идеального газа

$$p = nkT, \quad (11.2.7)$$

поэтому

$$dnkT = -ndE_n, \quad (11.2.8)$$

или

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dE_n}{kT}. \quad (11.2.9)$$

Интегрируя это выражение получаем **распределение Больцмана**

$$n(x, y, z) = n_0 e^{\frac{E_n(x, y, z) - E_n(x_0, y_0, z_0)}{kT}}, \quad (11.2.10)$$

где  $n_0 = n(x_0, y_0, z_0)$ .

Если нормировка потенциальной энергии определена как  $E_n(x_0, y_0, z_0) = 0$ , то формула (11.2.10) примет вид

$$n(x, y, z) = n_0 e^{\frac{E_n(x, y, z)}{kT}} \quad (11.2.11)$$

В частности для газа, находящегося в поле силы тяжести, направленной против оси  $Z$ , получаем

$$n(z) = n(0) e^{\frac{mgz}{kT}}. \quad (11.2.12)$$

Умножая (11.2.12) на  $kT$ , получаем **Барометрическую формулу**

$$p(z) = p(0) e^{\frac{mgz}{kT}}. \quad (11.2.13)$$

Из (11.2.13) следует, что изменение концентрации с высотой зависит от массы молекул. Концентрация более тяжелых молекул меняется сильнее. Этот эффект используется в центрифугах для разделения молекул разных сортов.

Экспериментально проверить распределение Больцмана можно, помещая частицы в жидкость, плотность которой лишь немного меньше плотности частиц. Число таких частиц на разных высотах считают с помощью микроскопа. Эти опыты были проделаны Перреном. Из этих опытов он определил значение постоянной Больцмана, которое совпало со значениями, полученными другими независимыми методами.

### П.11.3. Распределение Максвелла –Больцмана

Распределение Максвелла –Больцмана это совместное распределение по координатам и скоростям. В силу статистической независимости распределений Максвелла (11.1.31) и Больцмана (11.2.11) совместное распределение можно получить, перемножая оба распределения. Ограничимся общим видом этого распределения

$$dn = n_0 \left( \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \right)^3 e^{-\frac{mv^2 + E_n(x,y,z)}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz. \quad (11.3.1)$$

Здесь  $dn$ - концентрация молекул в выделенном объеме  $dx dy dz$ , скорости которых лежат в диапазоне  $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z)$ .

#### П.11.4. Распределение энергии по степеням свободы

Для описания положения и скорости материальной точки необходимо задать 3 координаты и 3 скорости, то есть шесть параметров. В механике, при динамическом рассмотрении эти переменные не являются независимыми переменными – скорости можно выразить как производные координат по времени. В статистической системе это не так, каждую точку следует рассматривать, как имеющую шесть степеней свободы.

##### *Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*

В условиях статистического равновесия на каждую степень свободы системы приходится одинаковая энергия.

Для случая поступательных степеней свободы случайно движущейся молекулы средняя кинетическая энергия молекулы связана с температурой следующим соотношением

$$\left\langle \frac{m_1 \vec{v}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_1 v_x^2 + m_1 v_y^2 + m_1 v_z^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (11.4.1)$$

Отсюда, из-за статистической независимости распределения проекций скоростей по координатным осям, следует

$$\left\langle \frac{m_1 v_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_1 v_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_1 v_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (11.4.2)$$

Поскольку для газов различных сортов средние кинетические энергии молекул различных сортов равны между собой, то утверждение о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы верно и для смеси газов.

*В общем случае, при наличии поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы, на каждую степень свободы приходится тепловая энергия  $kT/2$ , а на колебательную степень  $kT$ .* При рассмотрении колебательной степени свободы нужно учесть, что потенциальная энергия колебаний равна средней кинетической энергии, поэтому на **колебательную степень** приходится энергия равная  $kT$ .

#### **Пример. Газ из двухатомных молекул**

Кинетическая энергия такой молекулы может быть представлена как

$2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} kT$  - сумма кинетических энергий двух молекул. Для молекулы степени свободы – это 3 степени движение центра масс, две вращательные степени, одна колебательная степень, то есть

$$E = 3 \cdot \frac{1}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT + kT.$$



## Глава 12. Процессы переноса

### П.12.1. Кинематические характеристики молекулярного движения

#### П.12.1.1. Поперечное сечение

Для описания взаимодействия частиц вводится понятие поперечного сечения, то есть такой области, связанной с частицами, при проникновении в которую частицы взаимодействуют, иначе – частицы движутся свободно. Строго говоря, такая модель справедлива, если частицы абсолютно твердые тела, например шары. Однако, и в случае силового взаимодействия частиц на расстоянии, например по закону Леннарда-Джонса ( ), можно ввести понятие эффективного поперечного сечения.

Рассмотрим для простоты модель точечных частиц, налетающих на неподвижные частицы с площадью поперечного сечения  $\sigma$ . Пусть падающая частица попадает на слой площадью  $S$  и толщиной  $dx$ , в этом слое находится  $n_0 S dx$  мишеней. Сумма их поперечных сечений равна  $\sigma n_0 S dx$ . Вероятность того, что налетающая частица сталкивается с одной из частиц мишеней, равна

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx \quad (12.1.1)$$

Это может служить определением поперечного сечения процесса. Процесс может состоять, например, в рассеянии одних частиц на других. Может быть другая ситуация – например, поглощение нейтронов ядрами урана. В этих случаях определяется вероятность процесса, а затем вычисляется поперечное сечение.

#### П.12.1.2. Длина свободного пробега.

Длина пути  $\langle l \rangle$ , на котором вероятность столкновения равна 1, называется длиной свободного пробега. Подставляя в (12.1.1) вместо  $dx$  величину  $\langle l \rangle$  и приравнявая это выражение к единице, получим

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sigma n_0} \quad (12.1.2)$$

#### Экспериментальное определение $\langle l \rangle$

Для экспериментального определения  $\langle l \rangle$  можно рассмотреть рассеяние пучка частиц при прохождении через среду (см рис. 12.1.1). Плотность произвольного потока частиц  $I(x)$  уменьшается с увеличением  $x$ . Для изменения плотности потока можно записать

$$dI = -I(x) \sigma n_0 dx \quad (12.1.3)$$

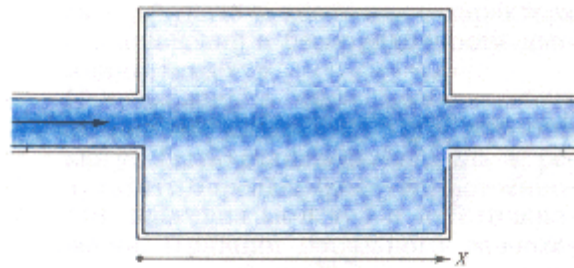


Рис. 12.1.1

Из этого уравнения получаем

$$I(x) = I(0)e^{-\sigma n_0 x} = I(0)e^{-\frac{x}{\langle l \rangle}} \quad (12.1.4)$$

поперечное сечение столкновений найдем из соотношения

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x} \ln \frac{I(0)}{I(x)} \quad (12.1.5)$$

### **Частота столкновений**

Время между двумя последовательными столкновениями равно

$$\tau = \frac{\langle l \rangle}{\langle v \rangle}, \quad (12.1.6)$$

где  $\langle v \rangle$  - средняя скорость. Соответственно для частоты столкновений получаем

$$\nu' = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v \rangle}{\langle l \rangle} = \sigma n_0 \langle v \rangle \quad (12.1.7)$$

### **Средняя длина свободного пробега в данном направлении.**

Число молекул в объеме  $dV$  равно  $n_0 dV$ . Из этого объема молекулы летят равновероятно во все стороны, в том числе и по направлению к площадке  $dS$  под углом  $\theta$  (рис.12.1.2). Число молекул, пересекающих площадку  $dS$  и на пути от элемента объема  $dV$  не испытавших не одного столкновения равно

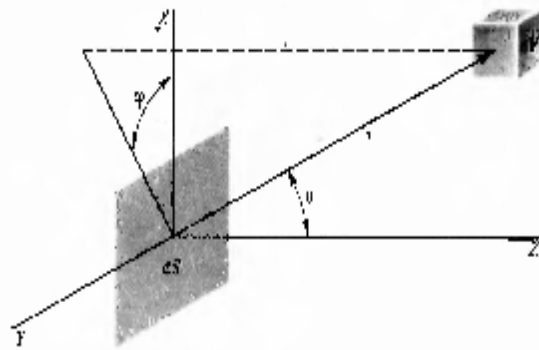


Рис. 12.1.2

$$dN = \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} \nu' n_0 dV dt e^{-\frac{r}{\langle l \rangle}} \quad (12.1.8)$$

экспоненциальный множитель учитывает выбывание молекул из пучка из-за столкновений с другими молекулами. Число молекул, пересекающих поверхность за единицу времени равно

$$\nu = \int \frac{dN}{dS dt} = \frac{dN}{dS dt} = \frac{\nu' n_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{\infty} dr e^{-\frac{r}{\langle l \rangle}} = \quad (12.1.9)$$

$$= \frac{1}{4} n_0 \nu' \langle l \rangle = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle$$

Среднюю длину свободного пробега вдоль оси  $Z$  найдем из следующего соотношения

$$\langle z \rangle \int dN = \int z dN, \quad (12.1.10)$$

отсюда получаем

$$\langle z \rangle = \frac{\frac{1}{6} v' n_0 \langle l \rangle^2 dSdt}{\frac{1}{4} v' n_0 \langle l \rangle dSdt} = \frac{2}{3} \langle l \rangle \quad (12.1.11)$$

### П.12.1.3. Поперечное сечение столкновений в модели твердых сфер.

Рассмотрим столкновение двух одинаковых шаров одинакового радиуса  $r_0$ , один из которых неподвижен. В этом случае поперечное сечение столкновений равно  $\sigma = \pi(2r_0)^2$ , а средняя длина свободного пробега (12.1.2) примет вид

$$\langle l \rangle = \frac{1}{n_0 \pi (2r_0)^2} = \frac{1}{n_0 4\pi (r_0)^2}. \quad (12.1.12)$$

Частота соударений между молекулами равна

$$\nu = 4\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle \quad (12.1.13)$$

Поскольку в газе движется не только падающие молекулы, но и мишени, то вместо средней скорости следует брать среднюю относительную скорость.

$$v_{\text{отн}} = \sqrt{(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)^2} = \sqrt{v_2^2 + v_1^2 - 2v_1 v_2 \cos \theta} \quad (12.1.14)$$

Для оценки средней относительной скорости воспользуемся ее среднеквадратичным значением

$$\sqrt{\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle} = \sqrt{\langle (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)^2 \rangle} = \sqrt{\langle v_2^2 \rangle - 2 \langle \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1 \rangle + \langle v_1^2 \rangle}.$$

Принимая во внимание, что движение каждой молекулы статистически независимо, имеем

$$\langle \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1 \rangle = 0, \quad \langle v_2^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle = \langle v^2 \rangle. \quad (12.1.15)$$

В результате найдем

$$\sqrt{\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle} = \sqrt{2} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{6RT}{\mu}}. \quad (12.1.16)$$

Непосредственное усреднение (12.1.14) с помощью распределения Максвелла дает немного отличающееся значение

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \int_0^\infty \int_0^\infty v_{\text{отн}} f(v_1) f(v_2) dv_1 dv_2 = \quad (12.1.17)$$

$$\sqrt{2} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{16RT}{\pi\mu}} \approx \sqrt{\frac{5,1RT}{\mu}}.$$

Таким образом, в газе частота столкновений одинаковых молекул увеличится в  $\sqrt{2}$  раз по сравнению с выражением (12.1.7) и примет вид

$$\nu' = \sqrt{2} \sigma n_0 \langle v \rangle \quad (12.1.18)$$

Соответственно длина свободного пробега молекул будет равна

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\nu'} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0}. \quad (12.1.19)$$

Для нормальных условий в воздухе  $n_0 \sim 10^{25}$ ,  $r_0 \sim 10^{-10}$   $\langle v \rangle \sim 500$  м/с, поэтому средняя длина свободного пробега  $\langle l \rangle \sim 10^{-6}$  м и частота столкновений  $\nu' \sim 10^9$  с<sup>-1</sup>.

### П.12.2 Виды процессов переноса

Время, в течение которого система достигает равновесного состояния, называется временем релаксации. Время релаксации различно для различных параметров.

**Теплопроводность.** При отклонении температуры от средней возникает процесс переноса теплоты и выравнивания температуры – это теплопроводность.

**Диффузия.** В состоянии равновесия плотность всех компонент, из которых состоит газ, одинакова. При отклонении плотности от равновесного значения происходит процесс релаксации, связанный с переносом вещества. Такой процесс называется диффузией.

**Вязкость.** В равновесном состоянии различные части вещества покоятся относительно друг друга. При отклонении от такого состояния возникает процесс торможения различных частей друг относительно друга. Возникают силы вязкого трения. Этот процесс связан с переносом импульса упорядоченного движения между различными слоями газа или жидкости.

### П.12.3. Явления переноса в газах.

#### П.12.3.1. Общее уравнение переноса.

Пусть  $G$  характеризует некоторое молекулярное свойство, отнесенное к одной молекуле, например, импульс, энергия, плотность, заряд. Рассмотрим некоторую поверхность  $dS$ , перпендикулярную оси  $X$  и проходящую через координату  $x$ . Свойства, переносимые молекулой, пересекающей эту плоскость, определяется предшествующим столкновением, которое имело место на среднем расстоянии, пробегаемое молекулами после последнего столкновения  $\frac{2}{3} \langle l \rangle$  (см.(12.1.11)). Если на этом расстоянии  $G$  изменяется незначительно, то приближенно ее можно аппроксимировать выражением

$$G\left(x \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle\right) = G(x) \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x}. \quad (12.3.1)$$

поток числа молекул в направлении оси  $X$  определяется выражением (12.1.9)

$$\frac{n_0 \langle v \rangle}{4}.$$

Следовательно, поток  $G$  сквозь площадку  $dS$  равен: в отрицательном направлении относительно оси  $X$

$$I_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(x) + \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}, \quad (12.3.2)$$

в положительном направлении относительно оси  $X$

$$I_G^{(+)} = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(x) - \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}. \quad (12.3.3)$$

Для суммарного потока получим

$$I_G = I_G^{(+)} + I_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} - \quad (12.3.4)$$

- это и есть *общее уравнение переноса* величины  $G$ .

### П.12.3.2. Теплопроводность

Если  $G$  - средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну молекулу, то есть

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_V}{N_A} T, \quad (12.3.5)$$

где  $i$  - число степеней свободы молекулы. Тогда уравнение переноса (12.3.4) примет вид

$$I_Q = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_V}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (12.3.6)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle c_V - \quad (12.3.7)$$

коэффициент теплопроводности,  $\rho = n_0 m$ ,  $c_V = \frac{C_V}{N_A m}$ .

Соотношение (12.3.6) называется законом (уравнением) теплопроводности или законом Фурье. (Фурье (1768-1830) в 1822 опубликовал монографию "Аналитическая теория теплоты".)

#### *Замечания.*

1. Уравнение теплопроводности можно использовать для определения радиуса молекул (через длину свободного пробега).

2. Теплопроводность легких газов значительно больше, чем тяжелых из-за различия в средней скорости. Кислород имеет теплопроводность 0.024 Вт/(м К). Водород – 0.176 Вт/(м К).

3. поскольку  $n_0 \langle l \rangle = 1/\sigma$  не зависит от давления, а средняя скорость также не зависит от давления, то теплопроводность не зависит от давления. Это хорошо подтверждается экспериментом.

4. Поскольку  $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ , то теплопроводность при повышении температуры увеличивается прямо пропорционально корню из температуры. Отклонения связаны с уменьшением поперечного сечения рассеяния при повышении температуры

### П.12.3.3. Вязкость.

Вязкость обусловлена переносом импульса в направлении, перпендикулярном скорости (поперек направления движения слоев газа или жидкости). Механизм возникновения вязкости следующий. Молекулы из соседних слоев перемешиваются. Причем из более быстрых слоев молекулы переходят в более медленные и повышают их среднюю скорость. Молекулы из более медленных слоев переходят в более быстрые слои и уменьшают их среднюю скорость.

Можно ввести силу вязкого трения.

$$f_{mp} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (12.3.8)$$

Эта сила трения равна потоку импульса, переносимого поперек движения. В этом случае

$$G = mv \quad (12.3.9)$$

Тогда уравнение переноса можно записать в следующем виде.

$$I_{mv} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m \frac{\partial v}{\partial x} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x}, \quad (12.3.10)$$

где

$$\eta = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle - \quad (12.3.11)$$

коэффициент динамической вязкости.

#### **Замечания.**

1. Впервые выражение для динамической вязкости было получено Максвеллом в 1860 году.
2. Аналогично теплопроводности динамическая вязкость не зависит от давления и растет приблизительно пропорционально корню квадратному из температуры.
3. Вводят также понятие кинематической вязкости

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (12.3.12)$$

### П.12.3.4. Диффузия

Процесс диффузии определяет выравнивание концентрации молекул во всем объеме. В этом случае

$$G = \frac{n_1}{n_0}, \quad (12.3.13)$$

где  $n_0$ - равновесная концентрация.

Уравнение переноса в этом случае принимает вид

$$I_n = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{n_1}{n_0} \right) = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad (12.3.14)$$

где

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \quad (12.3.15)$$

-коэффициент диффузии.

Это уравнение называется законом диффузии или законом Фика.

### **Замечания.**

1. Поскольку  $l \sim 1/p$ , то при постоянной температуре  $D \sim 1/p$ , что и наблюдается экспериментально.

2. Поскольку  $\langle l \rangle \sim T$ , а  $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ . Следовательно, при постоянном давлении

$$D \sim T^{\frac{3}{2}}.$$

Эта зависимость подтверждается экспериментально, однако на нее накладываемая зависимость поперечного сечения рассеяния от времени, поэтому коэффициент диффузии растет при увеличении времени несколько быстрее.

### **П.12.3.5 Связь между коэффициентами, характеризующие процессы переноса.**

Из выражений (12.3.7), (12.3.11) и (12.3.15) легко найти связь между коэффициентам теплопроводности, вязкости и диффузии

$$\lambda = \frac{\eta C_V}{m N_A} = \eta c_V \quad (12.3.16)$$

и

$$D = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\lambda}{c_V \rho} \quad (12.3.17)$$

### **П.12.4.Нестационарные уравнения переноса**

Если система неравновесная, то происходит процесс переноса частиц, стремящийся установить тепловое равновесие. При этом происходит перенос теплоты, импульса и концентрации из одной области пространства в другую (см. пункт 12.3). Поэтому значение этих величин в различных точках пространства будет изменяться с течением времени, достигая некоторых постоянных значений по мере приближения к тепловому равновесию. Этот процесс называется тепловой релаксацией.

#### **П.12.4.1.Нестационарное уравнение самодиффузии**

Найдем уравнения, определяющие временную зависимость в различных точках пространства, отмеченных выше величин, при тепловой релаксации. Для

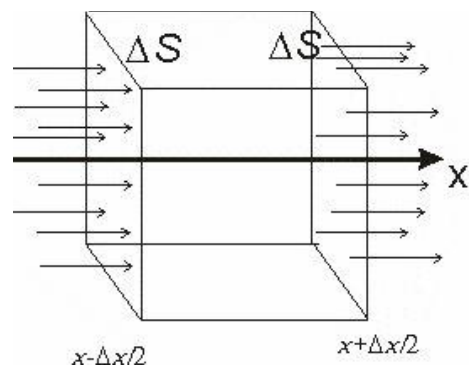


Рис. 12.4.1

этого найдем изменение числа частиц в выделенном на рис. 12.4.1 объеме в результате процесса переноса частиц вдоль координатной оси  $X$ . Изменение числа частиц  $\Delta N$  в выделенном объеме  $\Delta V$  за время  $\Delta t$  определяется разностью потоков частиц через поверхности  $\Delta S$  в точках  $x + \Delta x/2$  и  $x - \Delta x/2$

$$\Delta N = \left[ I_n \left( x + \frac{\Delta x}{2} \right) - I_n \left( x - \frac{\Delta x}{2} \right) \right] \Delta S \Delta t \quad (12.4.18)$$

Разлагая поток в ряд Тейлора и ограничиваясь линейным членом,

$$I_n \left( x \pm \frac{\Delta x}{2} \right) = I_n(x) \pm \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial I_n(x)}{\partial x} \quad (12.4.19)$$

найдем

$$\Delta N = - \frac{\partial I_n}{\partial x} \Delta x \Delta S \Delta t \quad (12.4.20)$$

Разделив это уравнение на  $\Delta V = \Delta x \Delta S$  и  $\Delta t$  и устремляя эти величины к нулю, получим уравнение самодиффузии, зависящее от времени.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (12.4.21)$$

#### П.12.4.2. Нестационарное уравнение теплопроводности

Для теплопроводности аналогично имеем

$$\lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta Q}{\Delta V \Delta t} = \lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{c_V \Delta m \Delta T}{\Delta V \Delta t} = c_V \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (12.4.22)$$

$$\text{Так как } D = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\lambda}{c_V \rho},$$

то

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (12.4.23)$$

То есть вид уравнения теплопроводности совпадает с уравнением диффузии.