Молекулярная физика

Лекция 3

План лекции

- Броуновское движение. Формула Эйнштейна. Столкновения молекул в газе. Длина свободного пробега. Частота соударений. Газокинетический диаметр. Рассеяние молекулярных пучков в газе. Молекулярно-кинетические характеристики жидкостей и твердых тел.

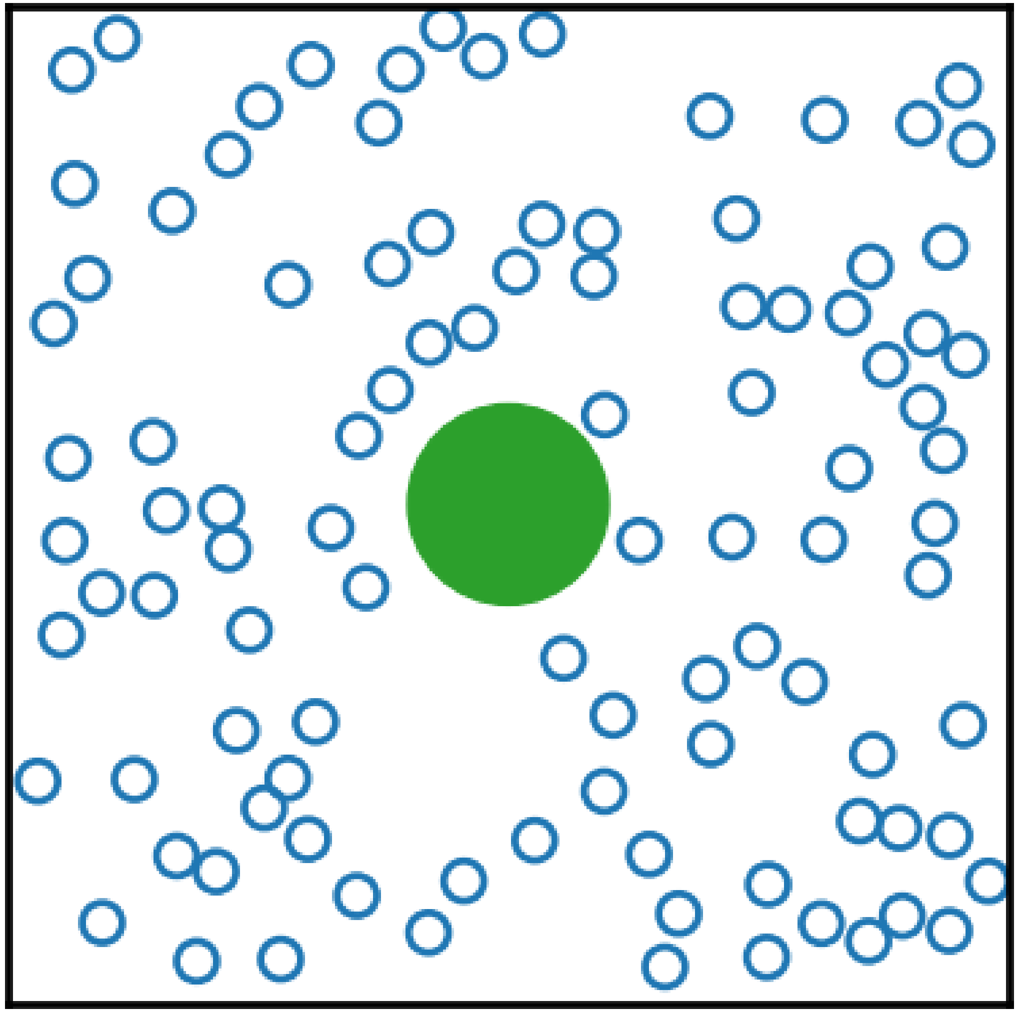
- Явления переноса.
  - Диффузия; закон Фика.
  - Внутреннее трение (перенос импульса); закон Ньютона - Стокса.
  - Теплопроводность; закон Фурье.

Броуновское движение

- **Броуновское движение –** это хаотическое (беспорядочное) тепловое движение взвешенной в жидкости или газе броуновской частицы под действием ударов молекул окружающей среды. Броуновская частица имеет размеры, значительно превосходящие размеры молекул среды (жидкости или газа), в которой она находится.

- **Причина броуновского движения –** флуктуации силы, действующей на броуновскую частицу со стороны молекул среды, возникающие в результате флуктуаций суммарного импульса, передаваемого молекулами среды, ударяющимися о броуновскую частицу.

Броуновское движение



Броуновское движение

В 1827 г. английский ботаник Р. Броун наблюдал в микроскоп с сильным увеличением беспорядочное движение субмикронных частиц (спор семян), взвешенных в воде. Интенсивность броуновского движения увеличивалась с ростом температуры среды и с уменьшением ее вязкости и размеров частиц.

Впоследствии пришло понимание того, что броуновское движение является результатом многочисленных толчков, испытываемых субмикронной спорой со стороны окружающих ее молекул жидкости.

Броуновское движение

Пусть частица находится во взвешенном состоянии в жидкости/газе

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + K\frac{dx}{dt} = 0$$

При ламинарном обтекании (по Стоксу) $K = 6\pi a\eta$

Действующая на частицу сила $F_m(t)$ флуктуирует.

Разделим ее на два слагаемых:

- Регулярная часть (сила Стокса) $K\dfrac{dx}{dt} = 6\pi a\eta v$
- Случайная часть (сила Ланжевена) $F(t)$

Уравнение Ланжевена

$$m\ddot{x} + 6\pi a\eta\dot{x} = F(t)$$

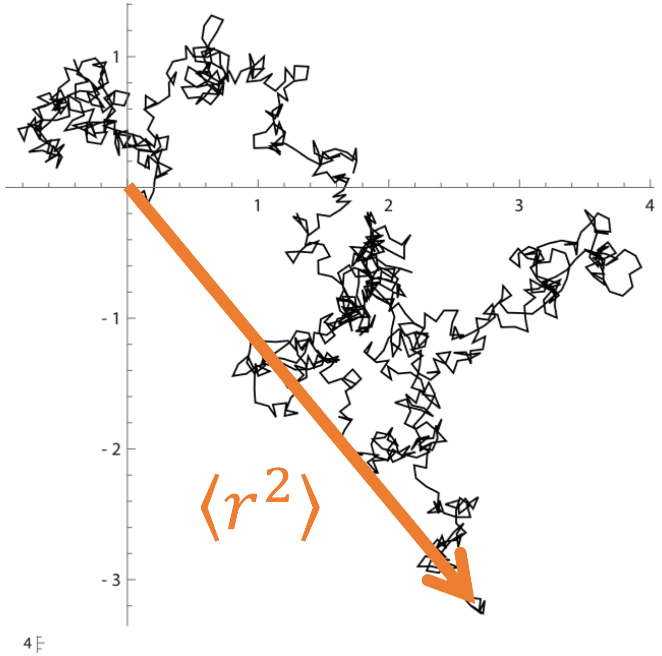
Описывает **стохастический** процесс – неудобно анализировать.

Перепишем:

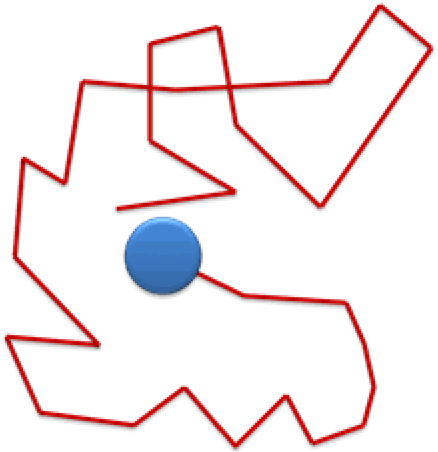
$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{d\langle x^2\rangle}{dt}\right) - kT = -\frac{1}{2B}\frac{d\langle x^2\rangle}{dt}$$

Отсюда получим соотношение Эйнштейна

- В одномерном случае $\langle x^2\rangle = 2Dt$
- В трехмерном случае $\langle r^2\rangle = 6Dt$



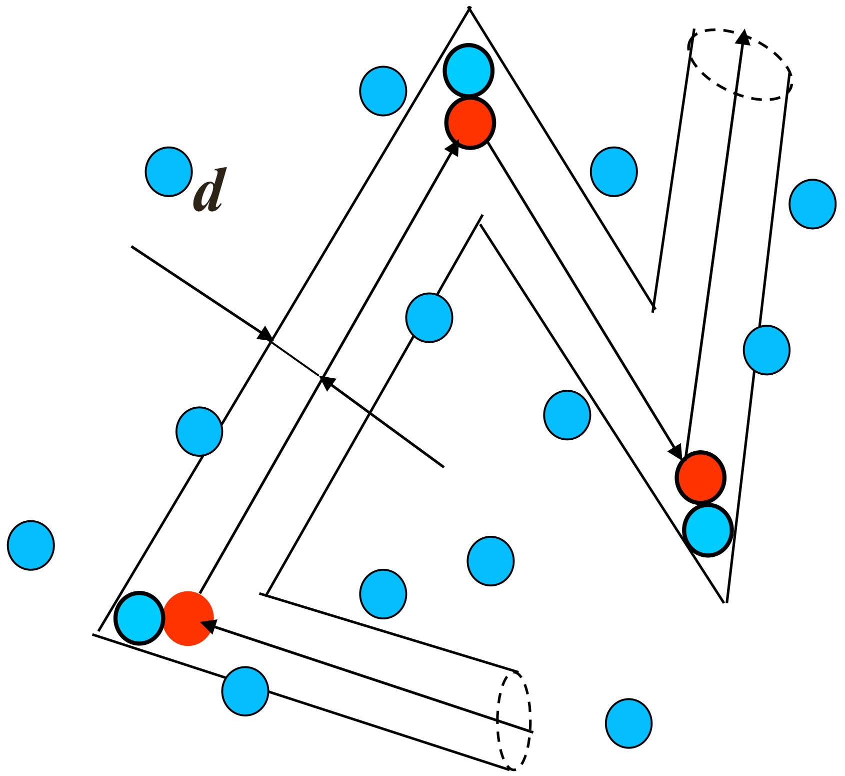
Броуновское движение



Подтверждение этой формулы было получено Перреном в 1906 г. на экспериментальной установке, на которой проверялось распределение Больцмана. Он фиксировал положения частиц гуммигута через интервалы времени.

- Перреном была вычислена постоянная Больцмана. Ее значение хорошо согласовывалось со значением k_B, полученным им в ранее описанном опыте. Все это доказывало справедливость молекулярно-кинетических представлений.
- Законами броуновского движения определяется диффузия в газах, случайные движения ионов в растворах электролитов и электронов в электрических цепях и пр.

Газокинетические характеристики



Расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями называется *длиной свободного пробега*.

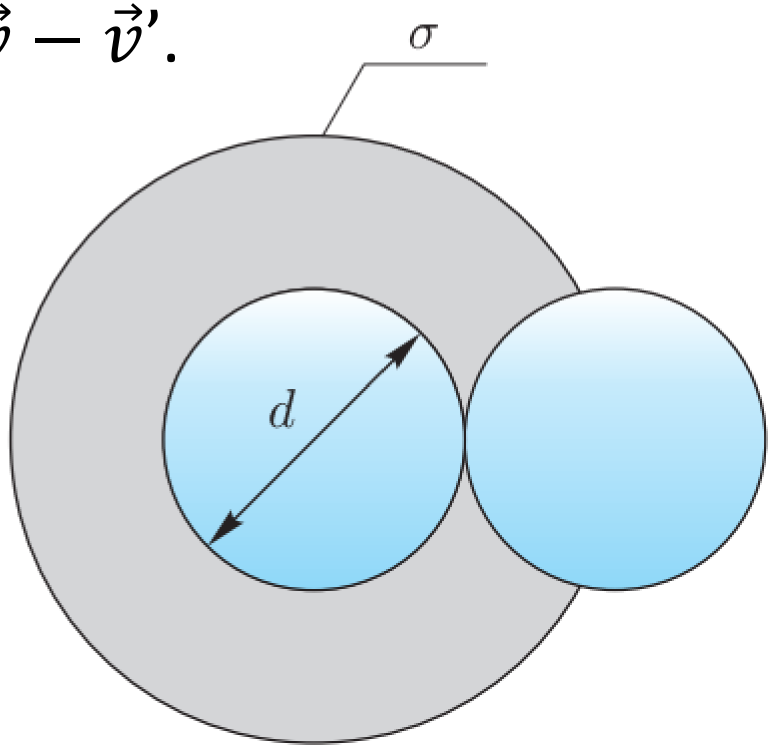
В кинетической теории важным параметром является **средняя длина свободного пробега** (или просто **длина свободного пробега**).

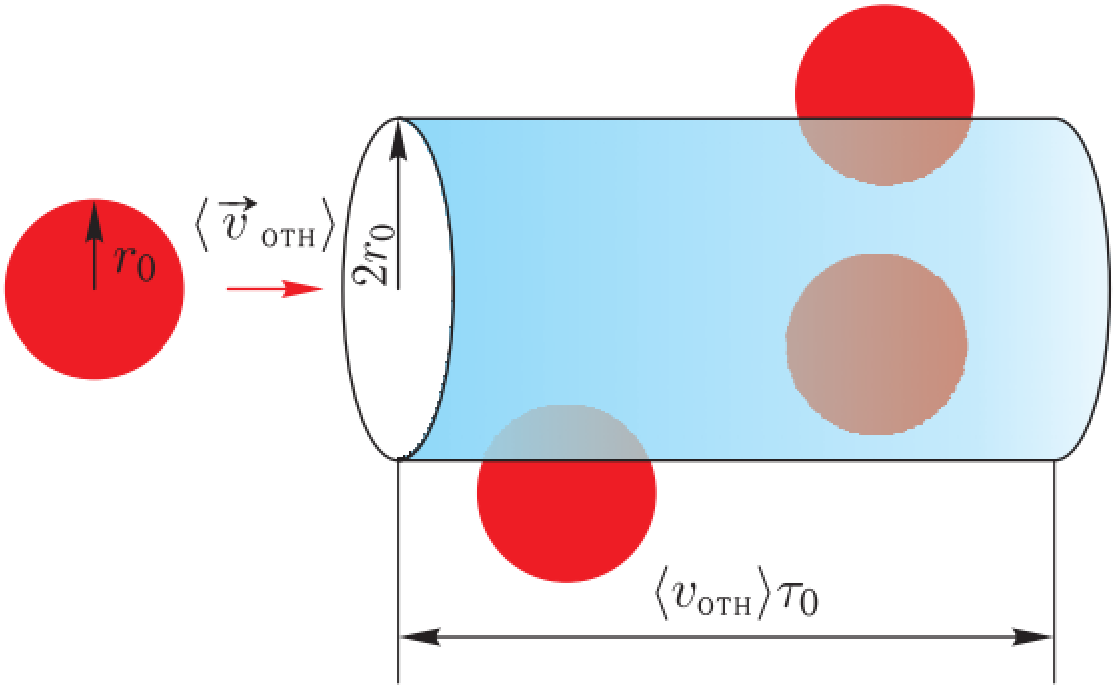
Ее вычисление наиболее просто выполнить, используя представление о частице, являющейся упругим шариком диаметром $d = 2r_0$ (r_0 — радиус шарика).

Газокинетические характеристики

Столкновения будут только с теми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра радиусом d.

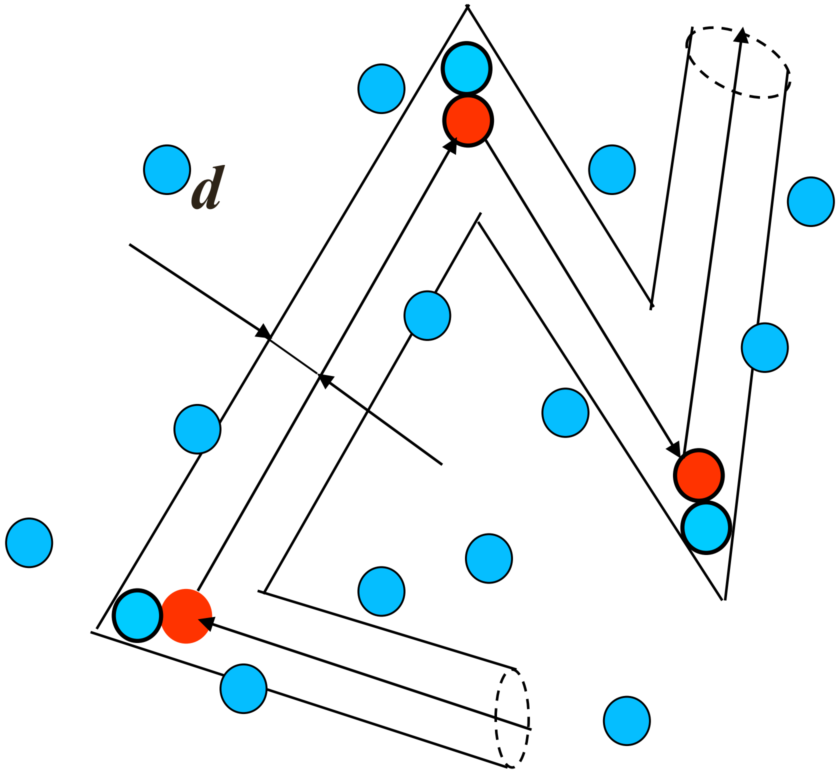
Если скорость частицы равна $\vec{v}$, а скорость мишени равна $\vec{v}'$, то $\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v} - \vec{v}'$.





$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle (\vec{v} - \vec{v}')^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - 2\langle (\vec{v}, \vec{v}') \rangle + \langle v'^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$$

Длина свободного пробега



Средняя длина свободного пробега

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

Среднее число соударений молекул

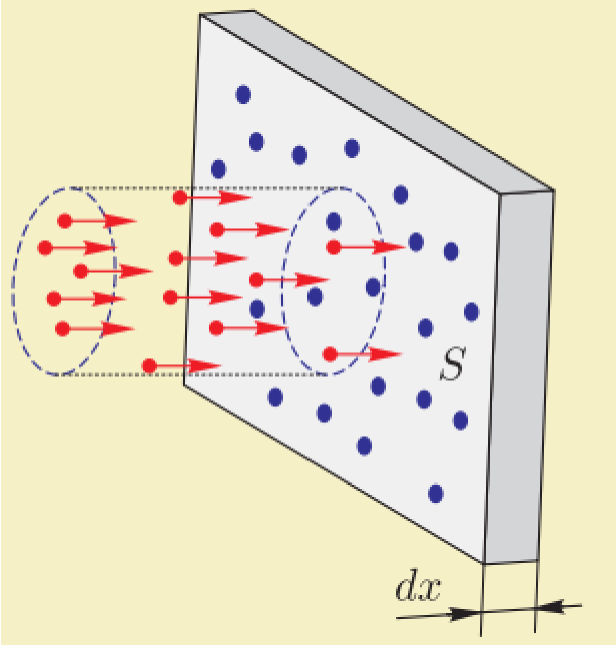
$$z = \sqrt{2}\sigma \langle v \rangle n$$

Среднее время между соударениями

$$\tau = \frac{1}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma \langle v \rangle n}$$

σ – эффективное сечение столкновений

Вероятностный характер процесса столкновения

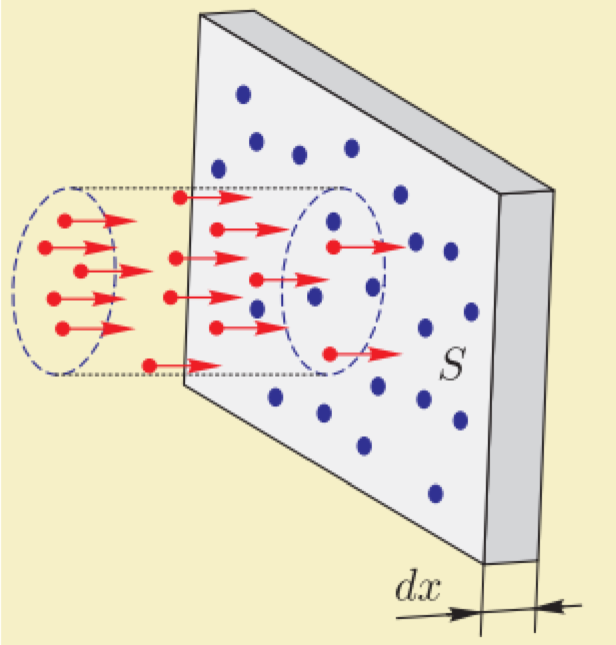


Процесс столкновения носит случайный характер: частица может пролететь самое разное расстояние между двумя ближайшими столкновениями.

Аналогично при бомбардировке вещества потоками частиц (электронами, протонами и др.) частицы могут рассеиваться.

При этом эти процессы носят случайный характер. Фундаментальной величиной процесса является ***сечение рассеяния*** σ, которое зависит от механизма взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами вещества.

Вероятностный характер процесса столкновения

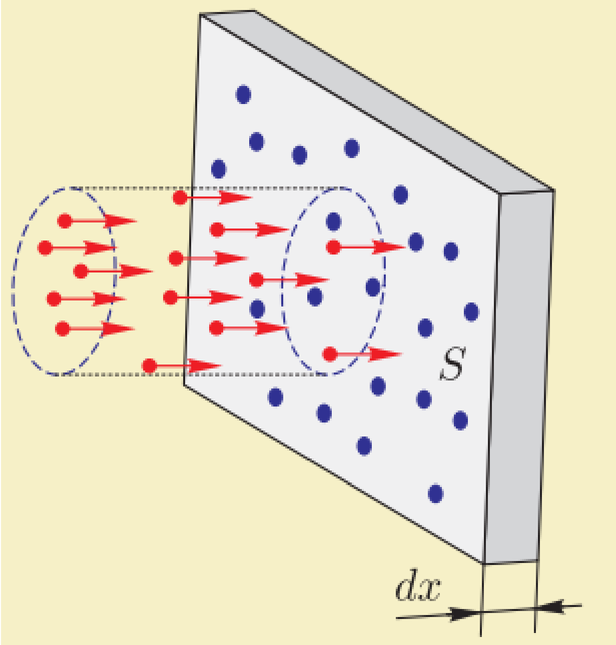


Пусть на слой рассеивающей среды площадью сечения S толщиной dx, падает поток частиц. В этом слое находится $dN = nSdx$, рассеивающих частиц среды (n — концентрация).

Тогда вероятность рассеяния этим слоем одной частицы равна $dP = (\sigma/S)dN$.

$$dP = \frac{\sigma nSdx}{S} = \sigma ndx$$

Вероятностный характер процесса столкновения



Если направить поток I_0 частиц в рассеивающую среду, то он будет постепенно ослабевать. Рассеяние в слое толщиной, приводит к уменьшению потока на величину $dI < 0$. Вероятность рассеяния связана с этим изменением соотношением

$$dP = -\frac{dI}{I(x)} = \sigma n dx$$

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

Измеряя ослабление потока при разных толщинах среды, рассчитывают длину свободного пробега, а затем и сечение рассеяния.

Явления переноса

Если систему вывести из положения равновесия, то в ней возникают необратимые процессы, стремящиеся вернуть систему в равновесное состояние. Возврат системы в равновесие осуществляется **процессами переноса** вещества, импульса, энергии, и т. д.

В основе теории лежит представление о макроскопических малых частях системы, внутри которых быстро устанавливается локальное равновесие. Это позволяет для малого объема использовать равновесные макропараметры: T, p, v, ρ, q и т. д.
В то же время между малыми объемами этого равновесия нет, поэтому эти макропараметры являются функциями координат и времени. Такой подход оправдан, если отклонения от равновесия **малы**.

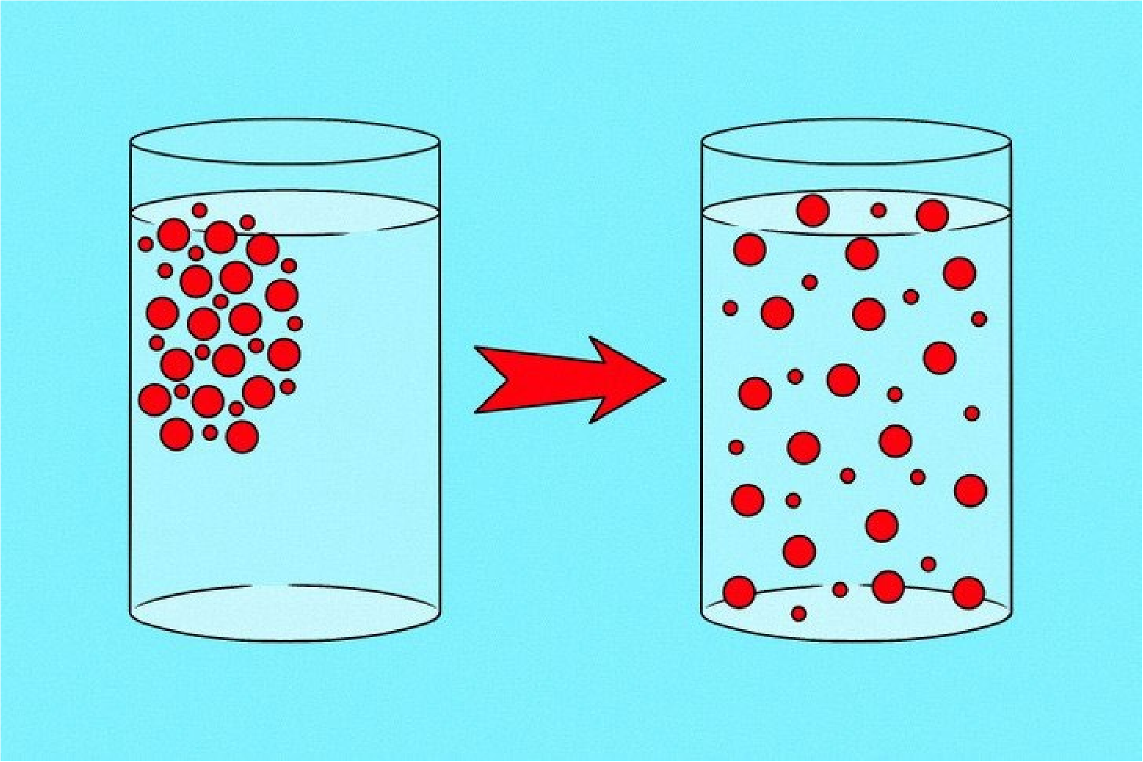
Диффузия

Диффузия – процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящее к выравниванию их концентраций по всему занимаемому объему.

Закон Фика $\vec{I} = -D\nabla n$

Среднее время выравнивания концентрации

$$\tau = \frac{L^2}{D}$$



Взаимная диффузия

$$\vec{I}_1' = -D_1 \nabla n_1$$
$$\vec{I}_2' = -D_2 \nabla n_2$$

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

$$n = n_1 + n_2 = \text{const}$$
$$\nabla n_1 = -\nabla n_2$$

Гидродинамический поток уравновешивает разность диффузионных потоков

$$-D_1 \nabla n_1 - D_2 \nabla n_2 + (n_1 + n_2)\vec{v} = 0$$

$$\vec{I}_1 = \vec{I}_1' + n_1 \vec{v} = -D_{12} \nabla n_1$$
$$\vec{I}_2 = \vec{I}_2' + n_2 \vec{v} = -D_{21} \nabla n_2$$

$$D_{12} = D_{21} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}$$

Коэффициент взаимной диффузии

Теплопроводность

Теплопроводность — это процесс переноса энергии от более нагретых частей тела к менее нагретым, осуществляемый хаотически движущимися частицами тела.

Закон Фурье $\vec{I} = -\kappa \nabla T$

Среднее время выравнивания температуры

$$\tau = \frac{\rho c_p L^2}{\kappa} = \frac{L^2}{\chi}$$

Вязкость

В курсе Механика было показано, что при относительном движении слоев жидкости или газа между слоями возникают силы вязкого трения. Происхождение этих сил обусловлено переносом импульса, которым обладают хаотически движущиеся частицы, переходя из одного слоя в другой.

$$\vec{f} = -\eta\left(\frac{\partial\vec{u}}{\partial x} + \frac{\partial\vec{u}}{\partial y} + \frac{\partial\vec{u}}{\partial z}\right)$$

Закон вязкого трения (Ньютона)

$$\vec{I} = \vec{f} = -\eta\nabla u$$

$$\tau = \frac{\rho L^2}{\eta} = \frac{L^2}{\nu}$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Кинематическая вязкость

Нестационарные процессы

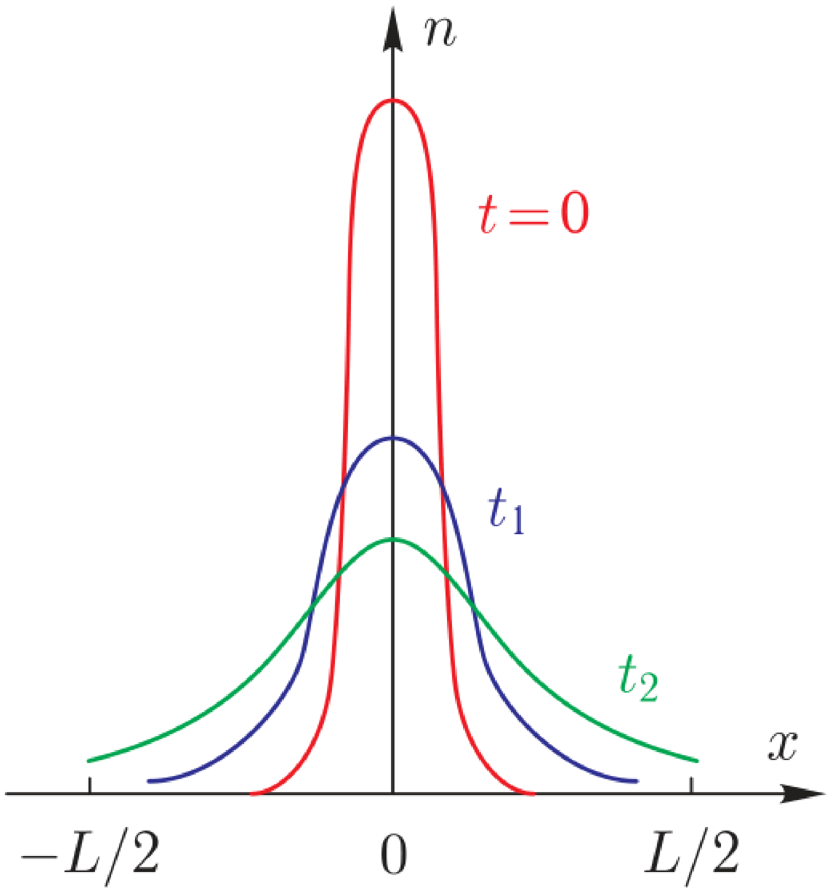
Если не поддерживать градиент концентрации путем внешнего воздействия, то с течением времени поток вещества будет ослабевать, и система придет в равновесное состояние. В этом случае будет происходить **нестационарная** (зависящая от времени) **диффузия**.

В одномерном случае

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

В трехмерном случае

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) = D\Delta n$$



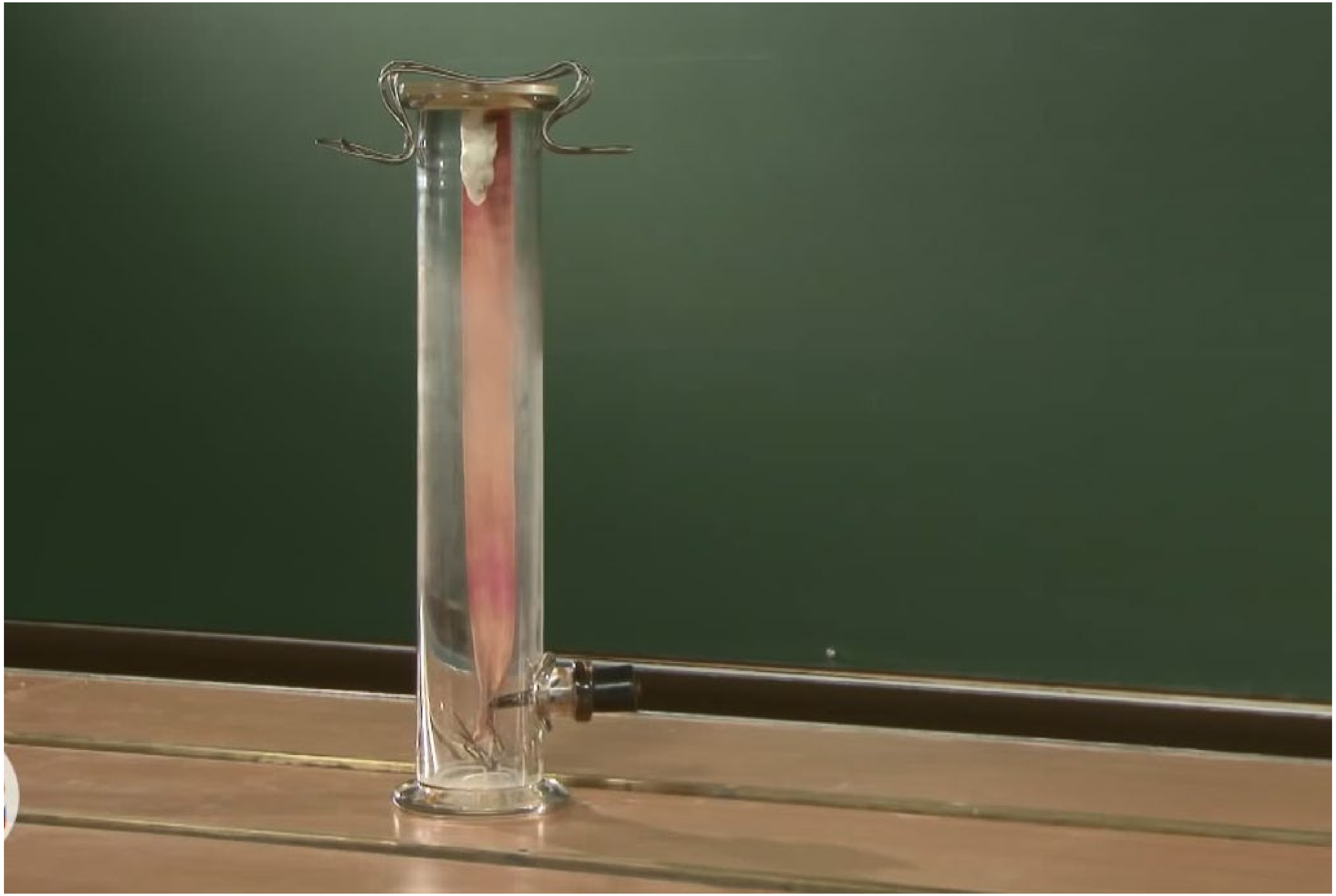
Нестационарные процессы

Если не поддерживать градиент температуры путем внешнего воздействия, то с течением времени поток теплоты будет ослабевать, и система придет в равновесное состояние. В этом случае будет происходить нестационарная (зависящая от времени) теплопроводность.

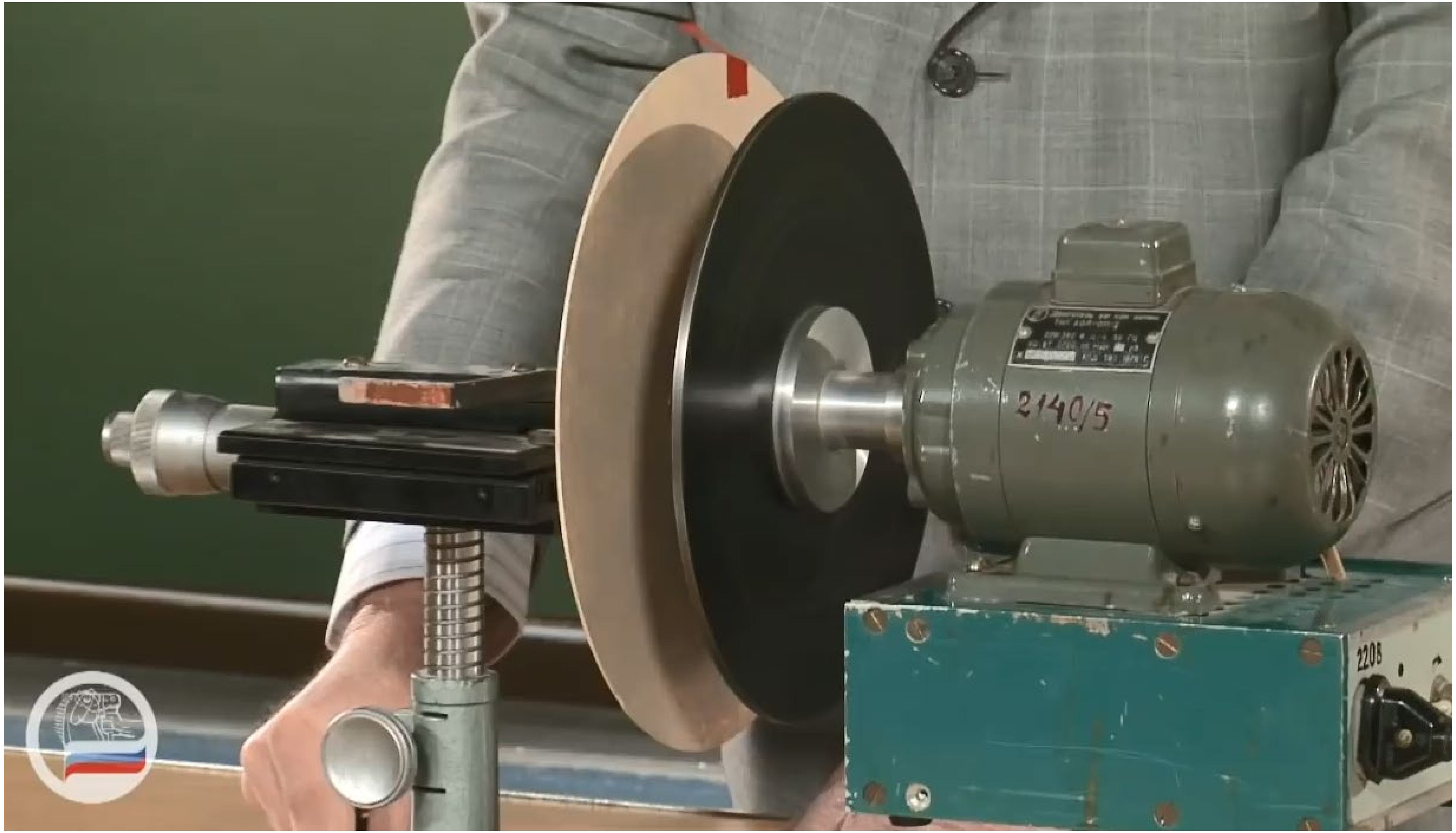
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \chi \Delta T$$

Уравнение такого типа, как и волновое уравнение, является одним из важнейших уравнений в физике. Если заданы начальные и граничные условия, то оно имеет единственное решение, представленное в соответствующем разделе курса математической физики.

Диффузия аммиака



Вязкость газов



Теплопроводность газов