

- Теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы
  - Броуновское движение

# Теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы

- В состоянии термодинамического равновесия кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна  $k_B T/2$ .

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon \rangle &= \frac{\dot{m} \langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{\dot{m} \langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{\dot{m} \langle v_z^2 \rangle}{2} = \\ &= \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2}\end{aligned}$$

$$\frac{m \langle v_{0x}^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_{0y}^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_{0z}^2 \rangle}{2} = \frac{J_x \langle \omega_x^2 \rangle}{2} = \frac{J_y \langle \omega_y^2 \rangle}{2} = \frac{J_z \langle \omega_z^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}$$

# 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 Б. Д. является результатом многочисленных толчков, испытываемых субмикронной спорой со стороны окружающих ее молекул жидкости.

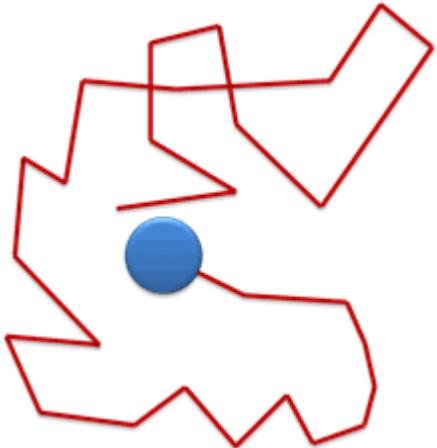
# Броуновское движение

- **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



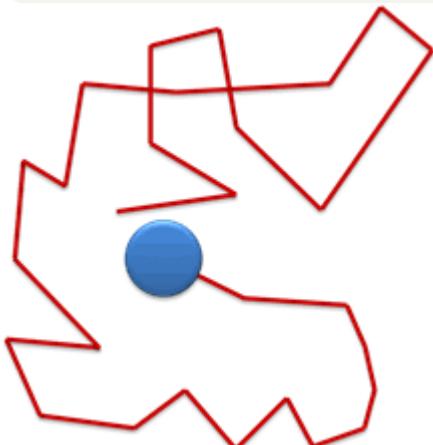
# Броуновское движение



- За время наблюдения  $t \gg \Delta t$  число блужданий равно за равные промежутки времени  $n = t/\Delta t$ .
- Пусть при каждом блуждании частица совершает случайное перемещение  $\mathbf{q}_i$ , тогда при блужданиях случайное смещение частицы от начальной точки (начала координат) будет определяться радиусом-вектором

$$\mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i$$

# Броуновское движение



- Если проводить серию из большого числа опытов, то для среднего значения квадрата удаления частицы от начала координат можно записать

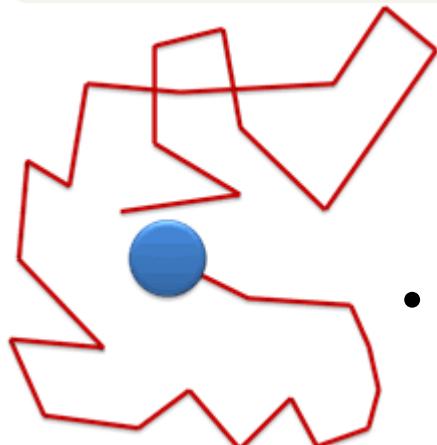
$$\langle r_n^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j=1}^n \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \langle q_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle$$

- Поскольку блуждания статистически независимы, то положительные слагаемые второй суммы в среднем «уравновешиваются» точно такими же отрицательными слагаемыми

$$\sum_{i \neq j}^n \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle = 0$$

$$\langle q_i^2 \rangle = q^2$$

# Броуновское движение



$$\langle r_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle q_i^2 \rangle = q^2 \frac{t}{\Delta t} = \alpha \cdot t$$

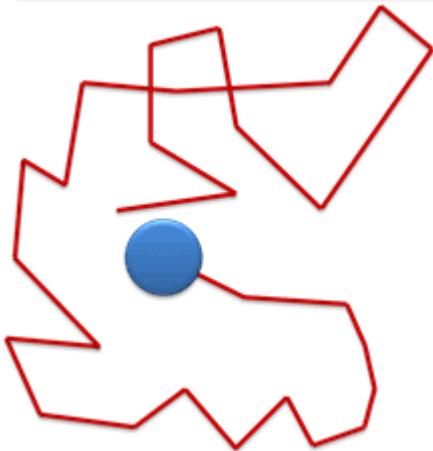
- При случайных блужданиях среднеквадратичное удаление частицы от начала координат пропорционально времени!
- Для движения центра масс частицы вдоль координатной оси  $Ox$ , можно записать уравнение движения в виде

$$m \ddot{x} = -b \dot{x} + F_x$$

где  $b$ — коэффициент трения вязкой жидкости,  $F_x$ — проекция на координатную ось случайной силы, вызванной столкновениями.

$$\langle r_n^2 \rangle = \alpha \cdot t = \frac{6kT}{b}t$$

# 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.

# Теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы

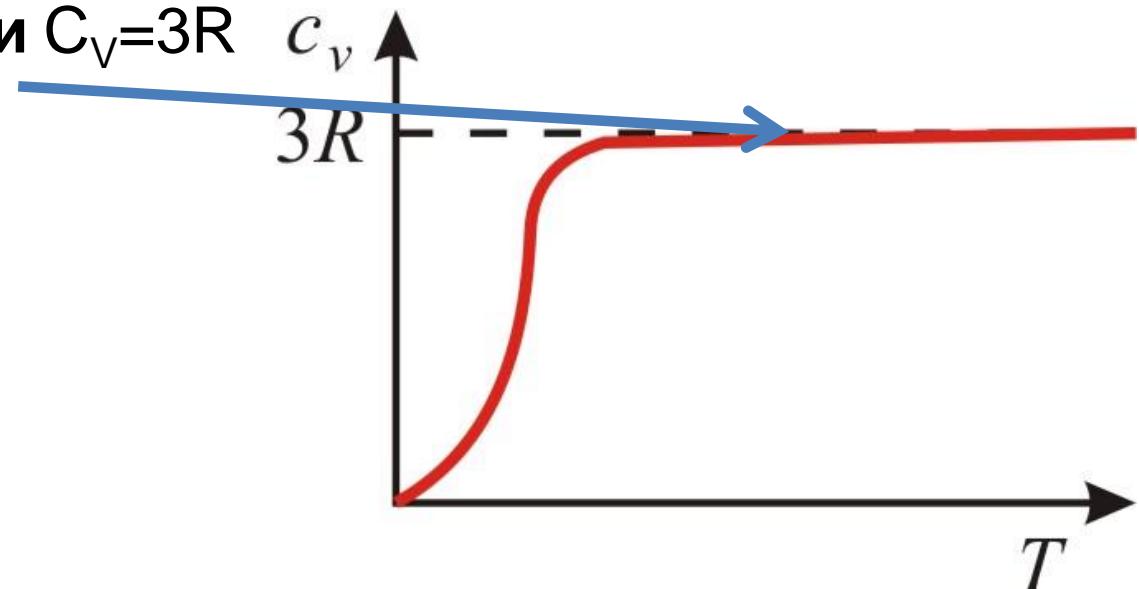
- В состоянии термодинамического равновесия кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна  $k_B T/2$ .

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon \rangle &= \frac{\dot{m} \langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{\dot{m} \langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{\dot{m} \langle v_z^2 \rangle}{2} = \\ &= \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2}\end{aligned}$$

$$\frac{m \langle v_{0x}^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_{0y}^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_{0z}^2 \rangle}{2} = \frac{J_x \langle \omega_x^2 \rangle}{2} = \frac{J_y \langle \omega_y^2 \rangle}{2} = \frac{J_z \langle \omega_z^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}$$

# Закон Дюлонга и Пти

Закон Дюлонга и Пти  $C_V=3R$

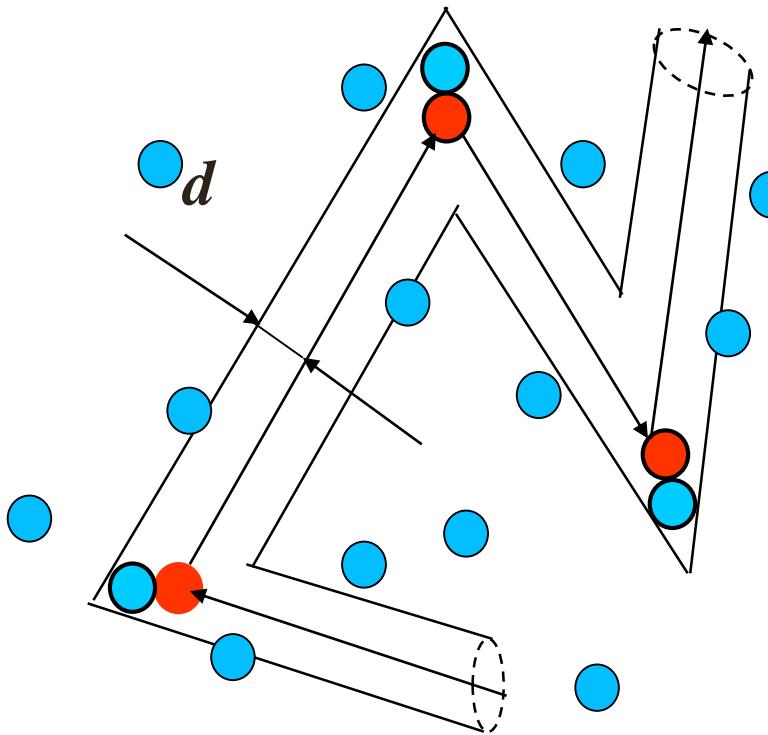


- Эксперименты показывают, что при приближении к  $T = 0$  теплоемкость неметаллических твердых тел стремится к нулю по степенному закону  $c_v \sim T^3$ .

# Молекулярно-кинетические характеристики

- Длина свободного пробега
- Частота соударений
- Газокинетический диаметр
- Рассеяние молекулярных пучков в газе
- Опыт Борна
- Молекулярно-кинетические характеристики жидкостей и твердых тел.

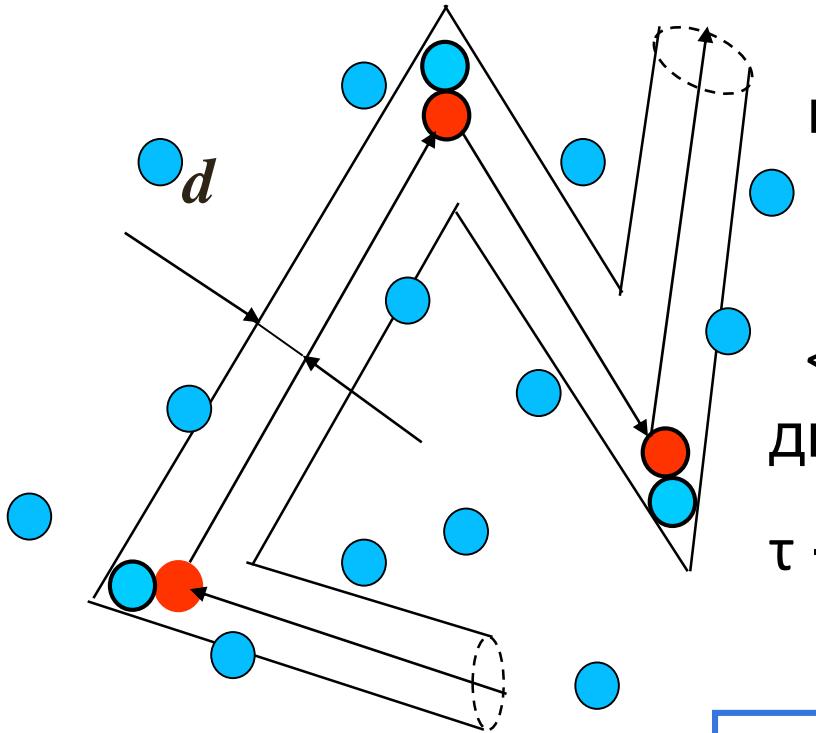
# Длина свободного пробега



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).

# Длина свободного пробега



**Средняя длина свободного пробега**

$$\langle \lambda \rangle = \langle v \rangle \tau$$

$\langle v \rangle$  - Средняя скорость теплового движения молекулы  
 $\tau$  - время между столкновениями

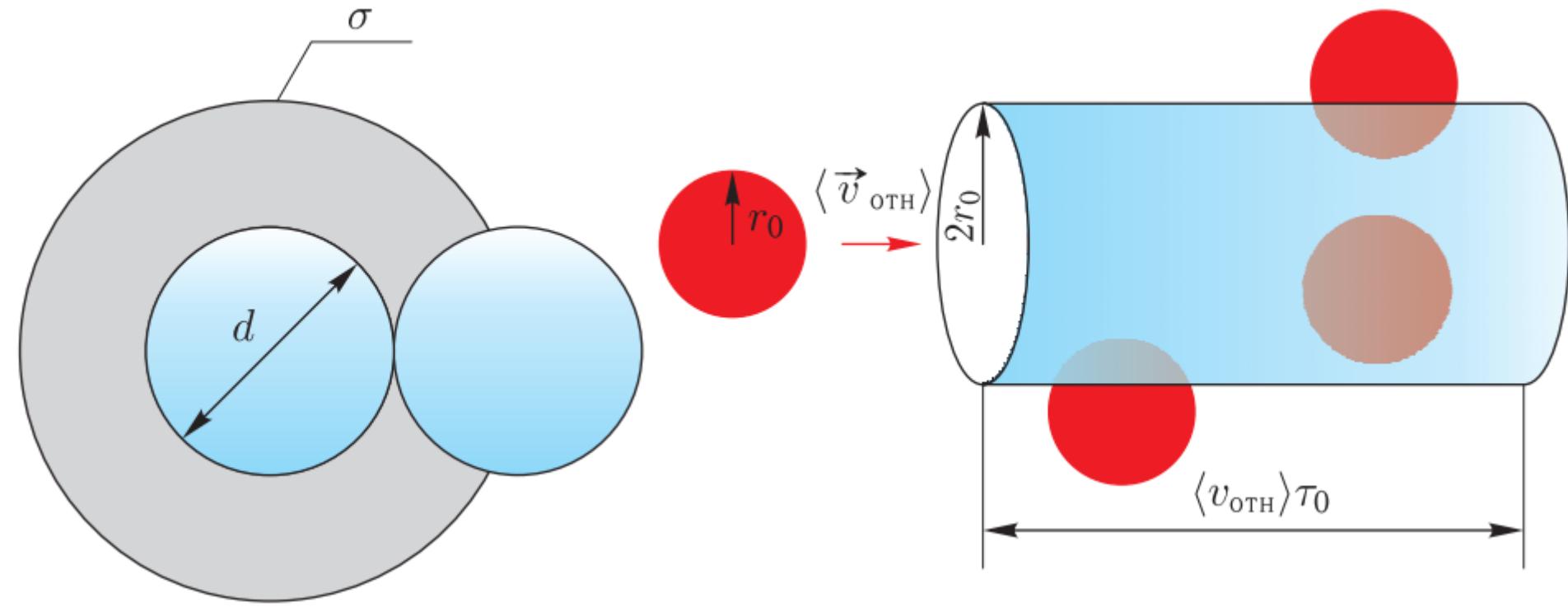
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d^2 n}$$

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}$$

$$\langle v_{omn} \rangle = \sqrt{2} \cdot \langle v \rangle$$

$$\langle z \rangle = \sqrt{2\pi} d^2 \langle v \rangle n$$

# Длина свободного пробега

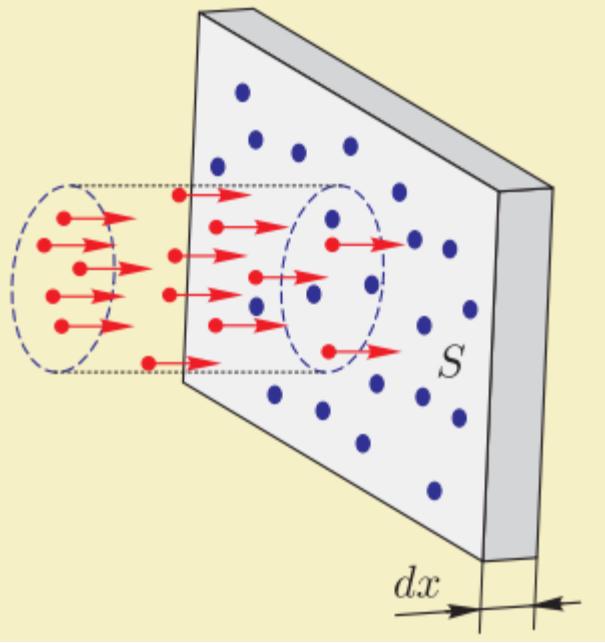


Столкновения будут только с теми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра радиусом  $d$ .

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

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

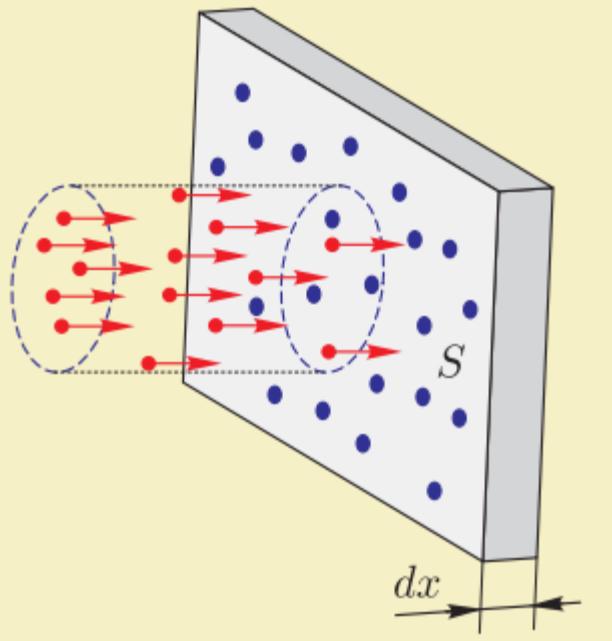
# Вероятностный характер процесса столкновения



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**  $\sigma$ , которое зависит от механизма взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами вещества.

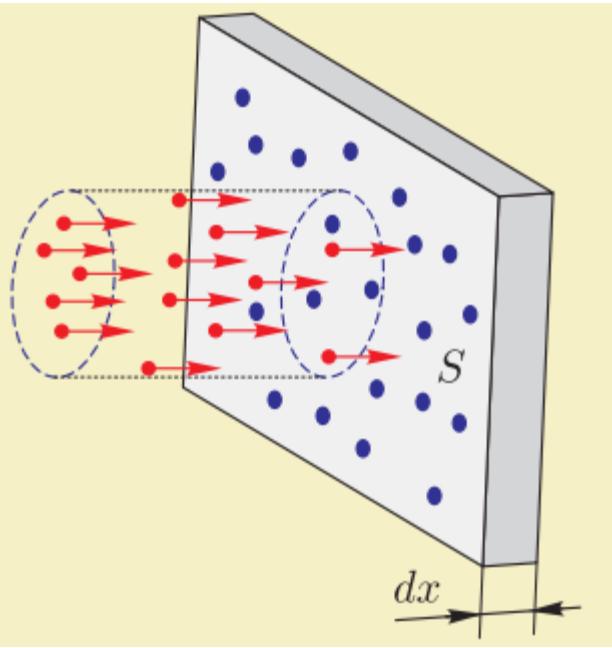
# Вероятностный характер процесса столкновения



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  $dP=(\sigma/S)dN$

$$dP = \frac{\sigma n S dx}{S} = \sigma n dx$$

# Вероятностный характер процесса столкновения



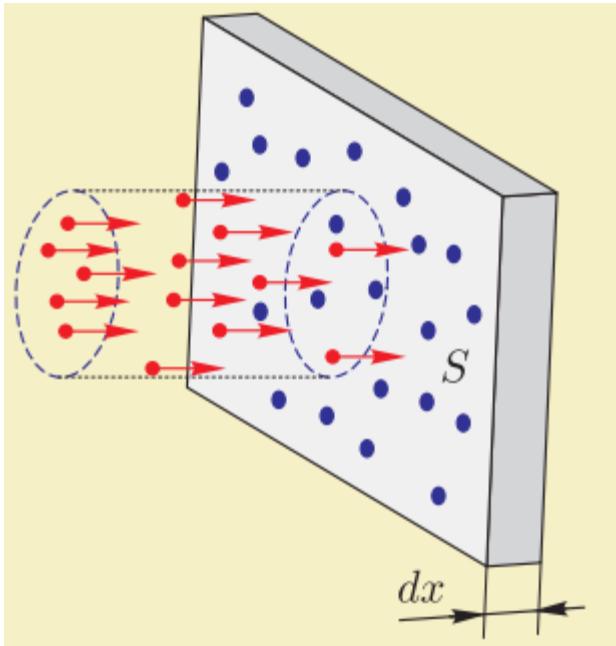
Если направить поток  $I_0$  частиц в рассеивающую среду, то он будет постепенно ослабевать. Рассеяние в слое толщиной  $dx$  приводит к уменьшению потока на величину  $dI < 0$ . Вероятность рассеяния связана с этим изменением соотношением

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

$$I(x) = I_0 \exp(-x/\lambda)$$

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

# Вероятностный характер процесса столкновения



$$\frac{-dI}{I(x)} = \frac{-dn}{I(x)} u = \sigma n u dt$$

u - скорость частиц.

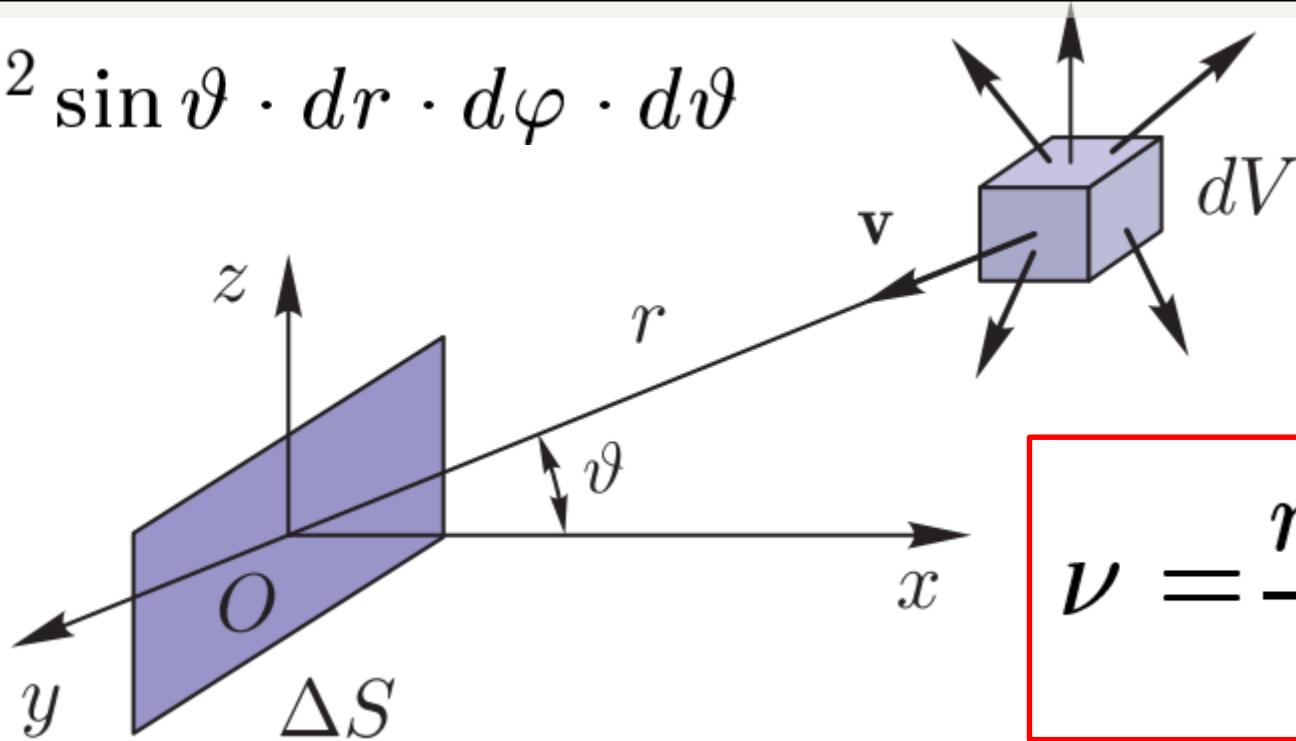
$$\sigma = \frac{1}{n} \frac{-dn'/dt}{I(x)}$$

**Эффективное сечение** рассеяния равно отношению числа частиц, выбывших из пучка за единицу времени при взаимодействии с одной частицей мишени, к величине потока этих частиц.

Эффективное поперечное сечение широко используется в ядерной и нейтронной физике для выражения вероятности протекания определенной ядерной реакции при столкновении двух частиц.

# Столкновение частиц со стенкой сосуда

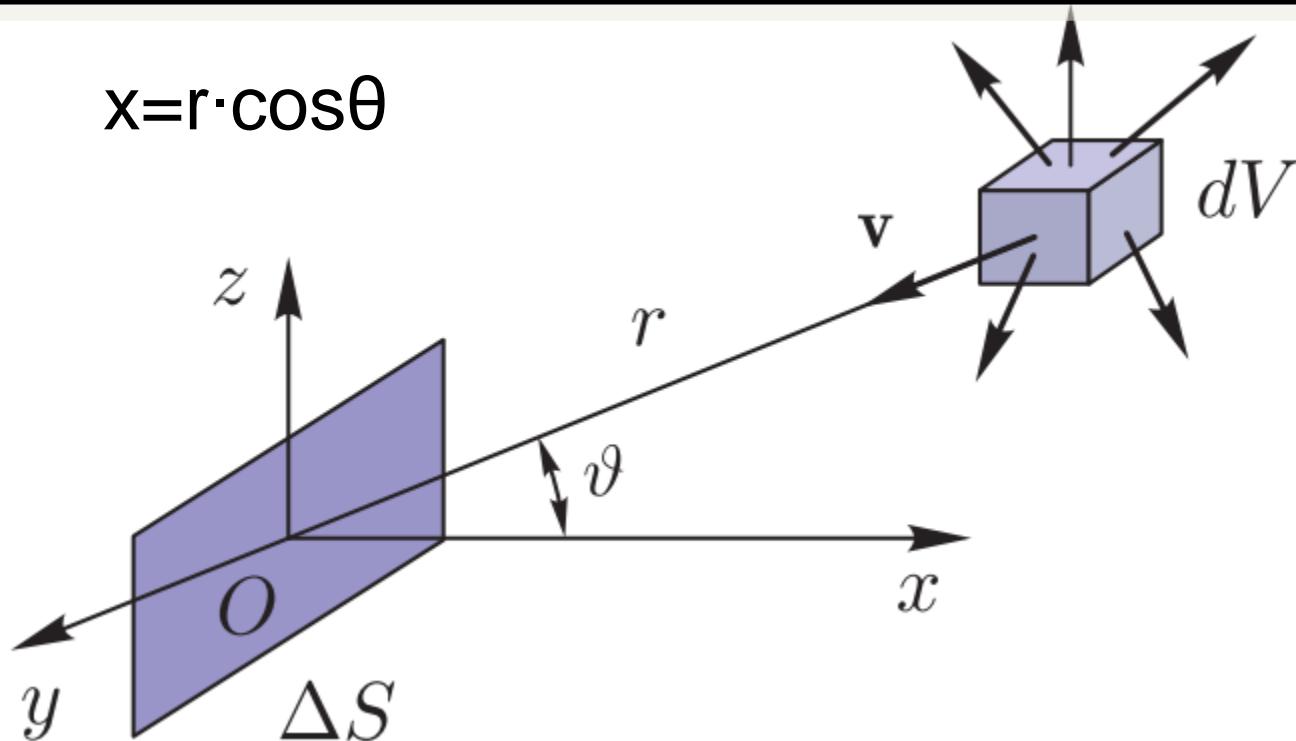
$$dV = r^2 \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta$$



Из объема  $dV$  изотропно по всем направлениям вылетают после столкновения частицы, число которых за время  $\Delta t$  равно

$$dN_0 = (\langle v \rangle / \lambda) \Delta t \cdot n \cdot dV$$

# Столкновение частиц со стенкой сосуда



Вычислим среднее удаление  $\lambda_x$ , частиц от стенки в момент их последнего столкновения с другими частицами. Эта величина определяется интегрированием и равна  $\lambda_x = 2\lambda/3$