

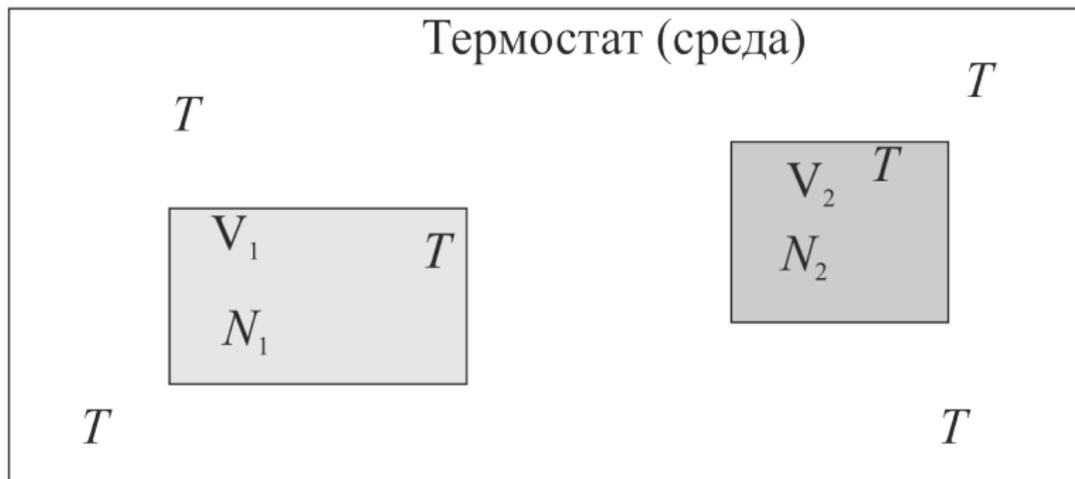
Лекция 08. Распределение Максвелла для скоростей молекул. Средняя, среднеквадратичная и наиболее вероятная скорости молекул. Распределение Больцмана. Барометрическая формула. Кинетические явления. Длина и время свободного пробега. Явления переноса. Диффузия, теплопроводность, вязкость.

Штыгашев А.А.

Новосибирск, НГТУ

# Статистические распределения в термостате

Термостат есть большая замкнутая система (среда) находящаяся в ТД равновесном состоянии с температурой  $T$ .



# Квантовое каноническое распределение Гиббса ККРГ

Каждое  $n$ -е микросостояние выделенной подсистемы объемом  $V$  в термостате с температурой  $T$  характеризуется энергией  $E_n$ .

Вероятность того, что подсистема находится в  $n$ -м микросостоянии с энергией  $E_n$  есть

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

где  $Z$  - нормировочная постоянная, называемая **статистической суммой** и определяемая условием полноты

$$\sum_n w_n = 1$$

тогда:

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

ККРГ широко используется в СФ, поскольку для двух произвольных слабо взаимодействующих систем вероятность того, что система находится в состояниях с энергиями  $E_{n_1}$  и  $E_{n_2}$  равно произведению вероятностей

$$w_{n_1, n_2} = w_{n_1} w_{n_2} = \frac{1}{Z_1} \frac{1}{Z_2} \exp\left(-\frac{E_{n_1} + E_{n_2}}{k_B T}\right)$$

причем  $E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$

Для физической величины  $f$  среднее значение определяется

$$\bar{f} \equiv \bar{f}(T, V, N) = \sum_n f_n w_n$$

# Классическое каноническое распределение Гиббса

Выделим в термостате подсистему  $N$  частиц

Микросостояние -

набор всех

координат  $X_r \equiv \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  ( $3N$  величин),

скоростей  $X_v \equiv \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N$  (или импульсов  $X_p \equiv \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ )

в момент времени  $t$ .

Всего в микросостоянии  $6N$  величин:

$X \equiv X_r X_v$  - **точка фазового пространства**

Полная энергия подсистемы зависит от микросостояния  $X$

$$E = E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N) \equiv E(X) \quad (1)$$

# Классическое каноническое распределение Гиббса

Вероятность  $dW$  микросостояния есть

$$dW = \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \quad (2)$$

$$dW = \rho(X) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \quad (3)$$

где  $\rho(X) \equiv \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$  - плотность распределения вероятности данного микросостояния

$$dW = \rho(X) d\Omega \quad (4)$$

где

$$d\Omega = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \quad (5)$$

-элемент объема  $6N$ -мерного фазового пространства

Как показано Гиббсом, плотность распределения  $\rho$  микросостояния  $X = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$  есть

$$\rho(X) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(X)}{k_B T}\right) \quad (6)$$

где  $Z$  определяется из условия нормировки

$$\int_{\Omega} dW = \int_{\Omega} \rho d\Omega = 1 \quad (7)$$

и  $Z$  называется статистическим интегралом макросистемы:

$$Z = \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{E(X)}{k_B T}\right) d\Omega \quad (8)$$

$$f(X) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N):$$

$$\bar{f} = \int_{\Omega} f(X) dW(X) \quad (9)$$

ИЛИ

$$\bar{f} = \int_{\Omega} f(X) \rho(X) d\Omega \quad (10)$$

$$\bar{f} = \bar{f}(T, V, N) \quad (11)$$

# Классическое распределение Максвелла-Больцмана

Полная механическая энергия  $E$  системы частиц (выделенной подсистемы частиц в термостате)

$$E = E_k(X_v) + U(X_r) \quad (12)$$

где

$$E_k(X_v) = \sum_{n=1}^N \frac{m_n v_n^2}{2} \quad (13)$$

и

$$U(X_r) = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (14)$$

Вероятность системы находится в микросостоянии  $X$  есть

$$dW(X) = dW(X_v)dW(X_r) \quad (15)$$

где

$$dW(X_v) = a \exp\left(-\frac{E_k(X_v)}{k_B T}\right) dX_v \quad (16)$$

распределение Максвелла по скоростям частиц

$$dW(X_r) = b \exp\left(-\frac{U(X_r)}{k_B T}\right) \quad (17)$$

распределение Больцмана по координатам частиц.

Эти вероятности не зависят друг от друга, тогда произведение

$$\int_{X_v} dW(X_v) = 1, \quad \int_{X_r} dW(X_r) = 1, \quad ab = Z^{-1} \quad (18)$$

Так как  $E_k(X_v) = \sum_{n=1}^N \frac{m_n v_n^2}{2}$ , то

$$dW(X_v) = \prod_{n=1}^N dW(\mathbf{v}_n) \quad (19)$$

где  $dW(\mathbf{v}_n)$  - распределение Максвелла для одной  $n$ -й частицы:

$$dW(\mathbf{v}_n) = A \exp\left(-\frac{m v_n^2}{2k_B T}\right) d^3 v \quad (20)$$

где  $d^3 v \equiv dv_x dv_y dv_z$

Для независимых частиц газа во внешнем силовом потенциальном поле имеем

$$U(X_r) = \sum_{n=1}^N U_n(\mathbf{r}_n)$$

и

$$dW(X_r) = \prod_{n=1}^N dW_n(\mathbf{r}_n) \quad (21)$$

где  $dW_n(\mathbf{r}_n)$  - распределение Больцмана для одной  $n$ -й частицы:

$$dW(\mathbf{r}_n) = A \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}_n)}{k_B T}\right) d^3r \quad (22)$$

где  $d^3r \equiv dxdydz$

## Барометрическая формула Больцмана

В отсутствие внешних силовых полей средняя концентрация молекул газа одинакова.

Если газ находится во внешнем силовом поле то концентрация будет уже зависеть от высоты.

Если газ находится во внешнем поле тяжести  $U(\mathbf{r}) = mgz$  следует

$$dW(\mathbf{r}) = A \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) d^3r \quad (23)$$

где  $d^3r \equiv dxdydz = dV$ .

С другой стороны

$$dW(\mathbf{r}) = \frac{dN}{N} \quad (24)$$

где  $dN$  - число молекул в объеме  $dV$ ,  $n(z) \equiv dN/dV$  - концентрация частиц на высоте  $z$  в поле тяжести.

## Барометрическая формула Больцмана

$$dN = NdW(\mathbf{r}) = NA \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dV$$

где  $NA = n(0) \equiv n_0$  - концентрация частиц на нулевой высоте

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

Из основного кинетического уравнения газов запишем  $n = p/k_B T$ , тогда имеем

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

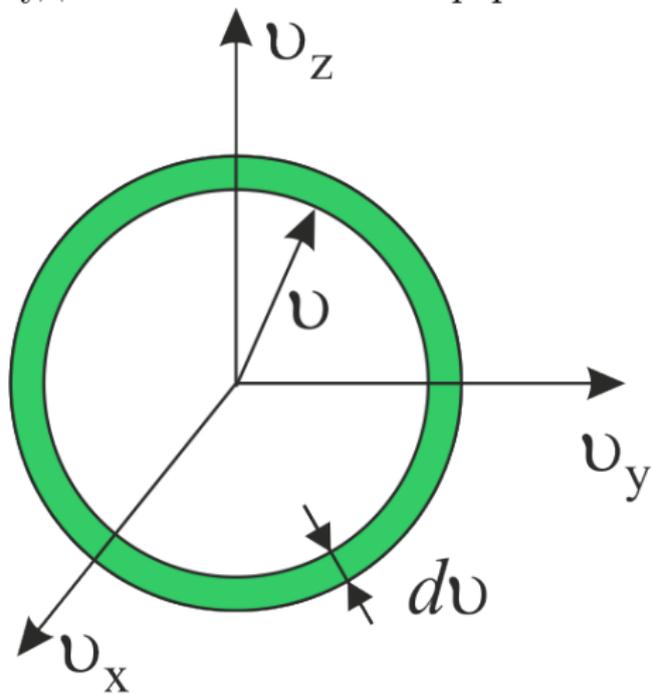
## Распределение Максвелла по скоростям $v$

Возвратимся к распределению Максвелла (индекс  $n$  в формулах далее не выписываем)

$$dW(\mathbf{v}) = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3v \quad (25)$$

где  $d^3v \equiv dv_x dv_y dv_z$  и  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ .

Перейдем к длинам в фазовом пространстве скоростей, для этого удобно использовать сферические координаты:



$$\begin{cases} v_x = v \cos \varphi \sin \theta, \\ v_y = v \sin \varphi \sin \theta, \\ v_z = v \cos \theta, \end{cases} \quad (26)$$

Тогда

$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$$

$$dW(v) = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (27)$$

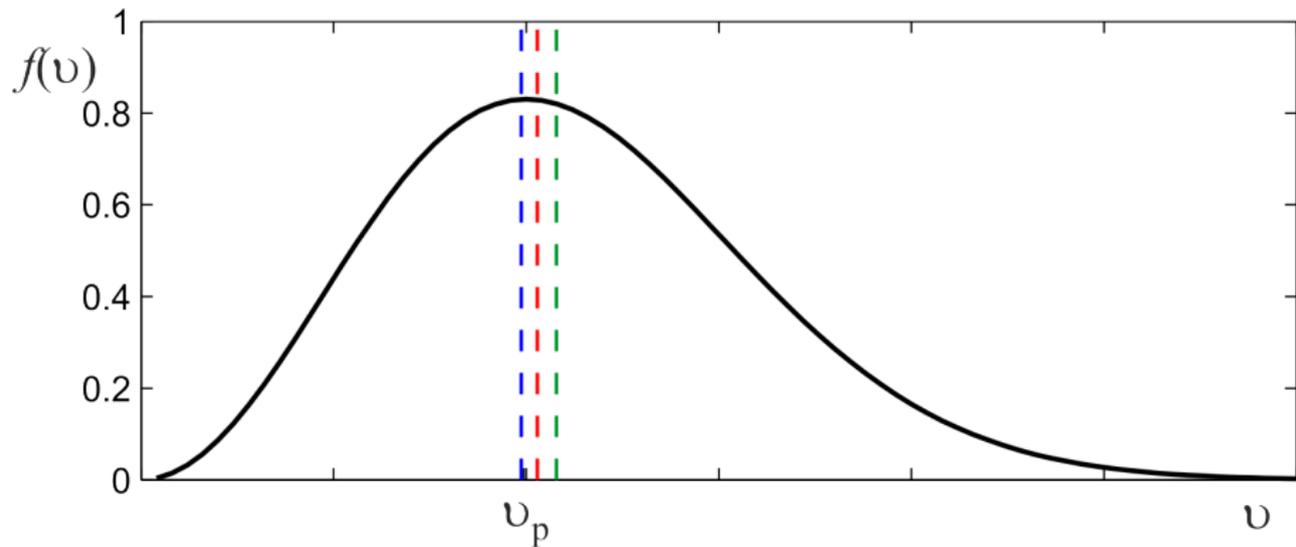
Нормировочный множитель найдем из условия полной вероятности

$$\int_0^\infty dW(v) = 1, \quad A = \left(\frac{m_a}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \quad (28)$$

Итак, имеем

$$dW(v) = f(v)dv, \quad f(v) = 4\pi \left(\frac{m_a}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_a v^2}{2k_B T}\right) \quad (29)$$

# График плотности распределения вероятности



## Наиболее вероятная скорость

Условие максимума

$$\frac{df}{dv} = 0$$

$$\frac{df}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_a}{2k_B T} \right)^{3/2} \left( 2v - v^2 \frac{m_a}{2k_B T} \right) \exp \left( -\frac{m_a v^2}{2k_B T} \right) = 0$$

$$\left( 2v_p - v_p^2 \frac{m_a}{2k_B T} \right) = 0$$

$$1 - v_p^2 \frac{m_a}{2k_B T} = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_a}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (30)$$

## Средняя квадратичная (тепловая) скорость

При тепловом движении устанавливается стационарное равновесное состояние, когда число молекул в любом скоростном интервале не меняется со временем.

Основное уравнения кинетической теории газов

$$p = \frac{1}{3}m_a n \langle v^2 \rangle \quad (31)$$

$$p = nk_B T, \quad kT = \frac{1}{3}m_a \langle v^2 \rangle \quad (32)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_a} \quad (33)$$

в полученной формуле стоят микроскопические параметры, поэтому перейдем более практическим величинам  $k/m_a = kN_A/m_a N_A = R/\mu$  и

$$v_T = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_a}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (34)$$

$$\langle v_T^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

$$\langle v_T^2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty v^4 \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right) dv$$

где  $\alpha = m_a/k_B T$ .

Табличный интеграл

$$\int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right) dv = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{-5/2}$$

$$\langle v_T^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{\alpha}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left( \frac{\alpha}{2} \right)^{-5/2} = \frac{3}{\alpha}$$
$$v_T = \sqrt{\langle v_T^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_a}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (35)$$

## Средняя арифметическая (средняя) скорость

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \int_0^{\infty} v^3 \left( \frac{\alpha}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right) dv$$

где  $\alpha = m_a/k_B T$ .

Табличный интеграл

$$\int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right) dv = \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha}{2} \right)^{-2}$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{\alpha}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha}{2} \right)^{-2} = \sqrt{\frac{8}{\pi\alpha}}$$
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_a}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (36)$$

## Распределение Максвелла для компонент вектора скорости $v_{x,y,z}$

Возвратимся к распределению Максвелла и учитывая

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

тогда функция распределения вероятности  $dW(\mathbf{v})$  разлагается на множители

$$\begin{aligned} dW(\mathbf{v}) &= dW(v_x)dW(v_y)dW(v_z), \\ dW(v_{x,y,z}) &= A_{x,y,z} \exp\left(-\frac{mv_{x,y,z}^2}{2k_B T}\right) dv_{x,y,z} \end{aligned} \quad (37)$$

Нормировка для одной из компонент

$$\int_{-\infty}^{\infty} dW(v_x) = 1$$

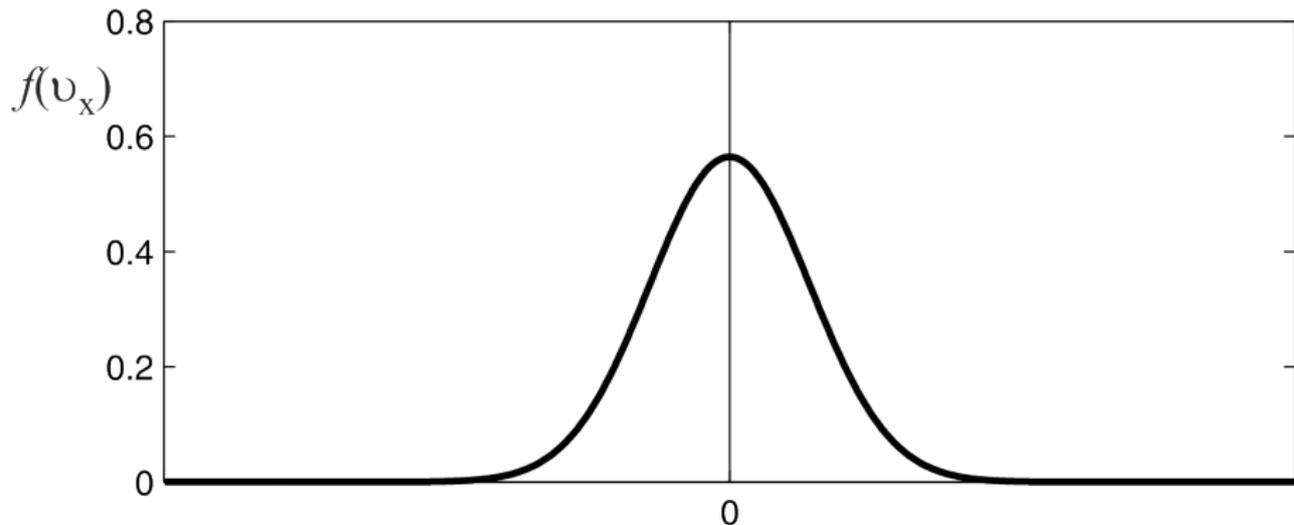
$$\int_{-\infty}^{\infty} A_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = A_x \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m_a}}$$

$$A_x = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_B T}}$$

Итак,

$$dW(v_x) = f(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (38)$$

# График плотности распределения вероятности



$$\frac{df(v_x)}{dv_x} = 0, \rightarrow v_{xp} = 0;$$

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \frac{k_B T}{m_a}$$

$$\langle v_{xT} \rangle = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_a}} \quad (39)$$

На одну степень свободы

$$E_{kx} = \frac{m_a \sqrt{\langle v_x^2 \rangle}}{2} = \frac{k_B T}{2} \quad (40)$$

# Распределение Максвелла по значениям кинетической энергии

Обозначение  $E_k \equiv E$

$$dW(E) = f(E)dE;$$

$$E = \frac{m_a v^2}{2}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m_a}}, \quad dv = \frac{dE}{\sqrt{2m_a E}}$$

Итак, подставляем заготовки в выражение для распределения Максвелла по скоростям, получаем

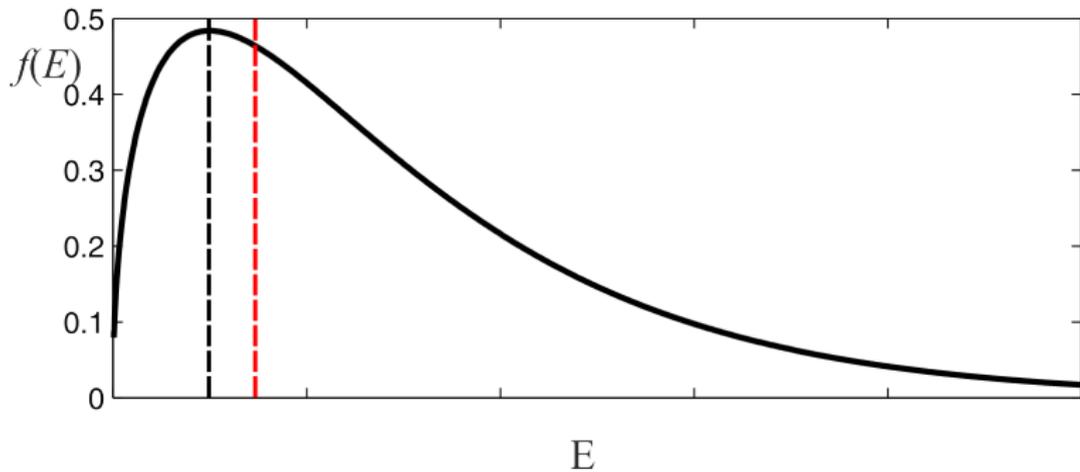
$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (41)$$

Наиболее вероятная энергия  $E_p$

$$E_p = \frac{1}{2} k_B T$$

Средняя энергия  $\bar{E}$

$$\bar{E} \equiv \langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f(E) dE = \frac{3}{2} k_B T$$



## Явления переноса. Введение

Рассмотрим процессы, которые возникают при нарушениях равновесного состояния, при этом надо руководствоваться основополагающим принципом Ле Шателье-Брауна:

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия, то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия.

Нарушения равновесия сопровождается возникновением пространственного переноса (потока) частиц, тепла, заряда и т.п., поэтому такие процессы называются процессами переноса.

Физическая кинетика - это раздел физики, изучающий явления переноса(кинетические явления).

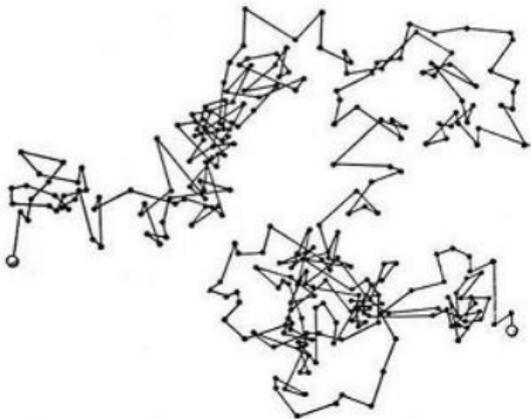
Мы будем изучать диффузию, вязкость и теплопроводность.

Рассмотрим общие понятия.

# Явления переноса в газах.

## Средняя длина свободного пробега.

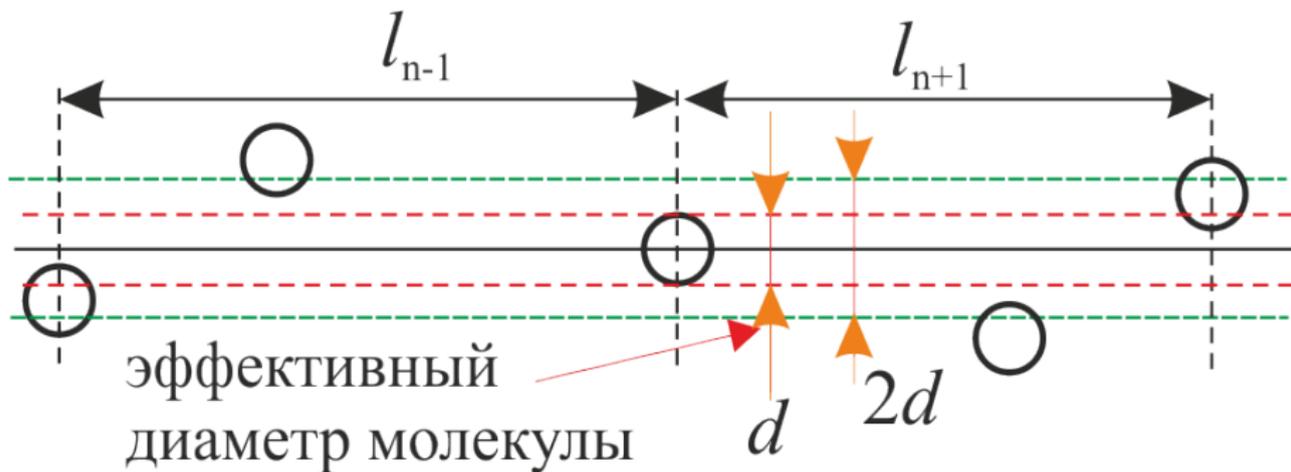
Средняя тепловая скорость молекул  $v_T \sim 10^2$  м/с, тогда, как из опыта известно, что запах переносится намного медленнее, причиной этому является столкновения молекул друг с другом.



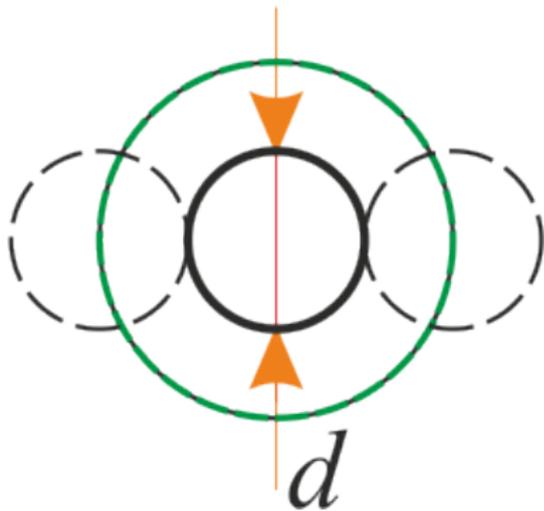
Если отметить молекулу, то ее траектория представляет собой ломанную линию, состоящую из отрезков, соответствующих свободному движению между последовательными столкновениями, эти ломанные ориентированы в пространстве случайным образом.

Для количественного описания движения молекул используется понятие «средняя длина свободного пробега молекулы».

## Средняя длина свободного пробега



Считаем, что молекулы неподвижны за исключением выделенной молекулы А. С этой молекулой жестко свяжем концентрическую сферу удвоенного диаметра, эту сферу называют сферой ограждения молекулы.



Ломанную траекторию, которую описывает в движении центр молекулы распрямим и построим цилиндрическую поверхность поперечный диаметр которой равен удвоенному диаметру молекулы  $A$ .

Тогда число звеньев спрямленной ломанной равно числу «неподвижных» молекул, центр которых попал внутрь этого цилиндра и это число равно среднему числу столкновений  $z\Delta t$  молекулы  $A$  с остальными молекулами за промежуток времени  $\Delta t$

$$z\Delta t = nV, \quad V = \sigma\bar{v}\Delta t, \quad (42)$$

где  $\bar{v}$  - средняя скорость молекулы в газе,  $\sigma = \pi d^2$  - площадь поперечного движения или полным поперечным сечением рассеяния или **эффективным поперечным сечением молекулы**.

**Среднее число столкновений за единицу времени**

$$z = \sigma n\bar{v}, \quad (43)$$

За время  $\Delta t$  молекула А пролетит расстояние  $L = \bar{v}\Delta t$ .

Средняя длина свободного пробега  $\lambda$

$$\lambda = \frac{L}{z\Delta t} = \frac{1}{n\sigma}. \quad (44)$$

Среднее время  $\tau$  между двумя последовательными столкновениями

$$\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}} = \frac{1}{\sigma n \bar{v}}, \quad (45)$$

Более точный расчет  $z, \lambda, \tau$ , с учетом распределения молекул по скоростям, такой

$$z = \sqrt{2}\sigma n \bar{v}, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}, \quad \tau = \frac{1}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n \bar{v}}. \quad (46)$$

## Определения

Пусть  $f = f(x, y, z) = f(\mathbf{r})$  описывает импульс, энергию, концентрацию, электрический заряд и т.п. и зависит от пространственных координат.

**Потоком**  $J_f$  какой-то величины  $f$  называется количество этой величины проходящей за единицу времени через воображаемую поверхность  $S$  (например, поток воды из трубы, поток света через окно и т.п.).

$$J_f \equiv \int_S \mathbf{j}_f d\mathbf{S} \quad (3d), \quad J_f = j_f S \quad (1d) \quad (47)$$

Для каждого явления **переноса** характерно неоднородное распределение некоторой физической величины  $f(\mathbf{r})$  в пространстве, направление развития процесса определяется **градиентом**  $\nabla f(\mathbf{r})$ .

Если можно выделить такое направление в пространстве, вдоль которого эта функция изменяется и ось  $x$  направить вдоль этого направления, тогда функция  $f(\mathbf{r})$  становится функцией одной переменной  $f(x)$  и градиент функции  $\nabla f(\mathbf{r})$  переходит в производную  $df/dx$ .

При наличии пространственной неоднородности величины в системе имеет место движение  $f(\mathbf{r})$  в направлении ее уменьшения, расценивайте это утверждение как принцип.

Пусть ось  $x$  направлена в сторону уменьшения  $f(x)$ , тогда изменение  $f$  на средней длине свободного пробега в линейном приближении есть

$$f(x - \lambda) = f(x) - \lambda \frac{df(x)}{dx} \quad (48)$$

и

$$f(x + \lambda) = f(x) + \lambda \frac{df(x)}{dx} \quad (49)$$

и тогда заготовка на будущее

$$f(x - \lambda) - f(x + \lambda) = -2\lambda \frac{df(x)}{dx} \quad (50)$$

Диффузия (лат. *diffusio* – распространение, растекание, рассеяние) неравновесный процесс, вызванный молекулярным тепловым движением и приводящим к установлению равновесного распределения концентраций внутри фаз вещества.

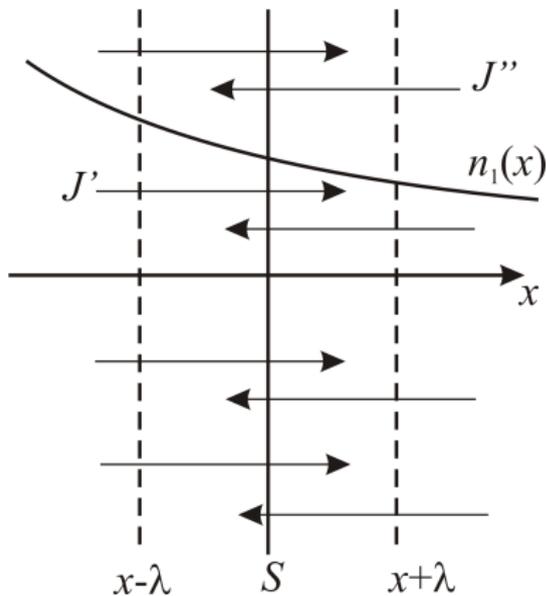
Под **фазой** понимают термодинамическое равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других возможных равновесных состояний (других фаз).



Для однофазных систем диффузия выравнивает концентрации каждой компоненты фазы. Другими словами, проникновение газов одного сорта в газ другого сорта называется **взаимной (концентрационной) диффузией**.

Если же обе компоненты газа состоят из молекул одного сорта, но одна компонента каким-то способом помечена, то такая диффузия называется **самодиффузией**.

## Вывод $J(x)$ на основе молекулярно-кинетической теории газов



Примем, что молекулы компонент газа мало отличаются по размерам и массе (например,  $N_2$  и  $CO$ ), тогда  $\sigma_1 \approx \sigma_2 \equiv \sigma$  и  $m_1 \approx m_2 \equiv m$  или молекулы обеих компонент одни и те же, но одна компонента молекул помечена (технически используется радиоактивный изотоп, входящий в состав молекулы). Такая диффузия называется **самодиффузией**, а коэффициент диффузии называется **коэффициентом самодиффузии**.

Число молекул  $i$ -компоненты, пересекающей поверхность площадью  $S$  слева направо за промежуток времени  $\Delta t$  равно

$$N_i' = \frac{1}{6}n_i(x - \lambda)V = \frac{1}{6}n_i(x - \lambda)Sv_i\Delta t \quad (51)$$

Число молекул  $i$ -компоненты, пересекающей поверхность площадью  $S$  справа налево за промежуток времени  $\Delta t$  равно

$$N_i'' = \frac{1}{6}n_i(x + \lambda)V = \frac{1}{6}n_i(x + \lambda)Sv_i\Delta t \quad (52)$$

Общее количество частиц (поток) протекающих через  $S$  за  $\Delta t$  равен

$$J_i = \frac{N_i' - N_i''}{\Delta t} = \frac{1}{6} (n_i(x - \lambda) - n_i(x + \lambda)) S v_i \quad (53)$$

$$J_i = \frac{N_i' - N_i''}{\Delta t} = -\frac{1}{3} v_i \lambda \frac{dn_i}{dx} S = -D_i \frac{dn_i}{dx} S \quad (54)$$

Коэффициент диффузии

$$D_i = \frac{1}{3} v_i \lambda \quad (55)$$

Более рафинированные вычисления коэффициента диффузии лишь уточняют численный множитель.

- При **постоянной температуре** скорость молекул постоянная, тогда как средняя длина свободного пробега  $\lambda \sim 1/n \sim 1/p$ , значит  $D \sim 1/p$ .
- При **постоянном давлении** скорость молекул  $v \sim T^{1/2}$ , средняя длина свободного пробега  $\lambda \sim 1/n \sim T$ , тогда  $D \sim T^{3/2}$ .

Такие зависимости коэффициента диффузии согласуются с экспериментальными данными.

Если же наблюдают диффузию между компонентами разных по массе или размеру молекул, то такая диффузия называется **взаимной диффузией**, которая описывается законом Фика

$$J_{12} = -D_{12} \frac{dn_1}{dx} S \quad (56)$$

но **коэффициент взаимной диффузии** имеет более сложное выражение

$$D_{12} = \frac{3}{4} \frac{v_{12}}{n\sigma_{12}}, \quad v_{12} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{12}}}, \quad m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \sigma_{12} = \frac{\pi}{4} (d_1 + d_2)^2 \quad (57)$$

Вязкостью называется свойство текучих тел оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Рассмотрим макроскопический объект, находящийся в среде. Если среда, в которую помещен объект, и сам объект покоятся друг относительно друга, то система находится в равновесии.

Если объект движется в среде, то среда не находится в равновесии. Молекулярные взаимодействия, ответственные за установление равновесия, проявляются в макроскопических силах трения, действующих на движущийся объект. Силы трения зависят от свойства среды, которое называется вязкостью.

## Внутреннее трение, вязкость

Закон вязкого течения был открыт И.Ньютоном в 1687 году:

Касательная сила  $F$ , вызывающая сдвиг слоев среды, перемещающихся относительно друг друга равна:

$$F = -\eta \frac{dv}{dy} S \quad (58)$$

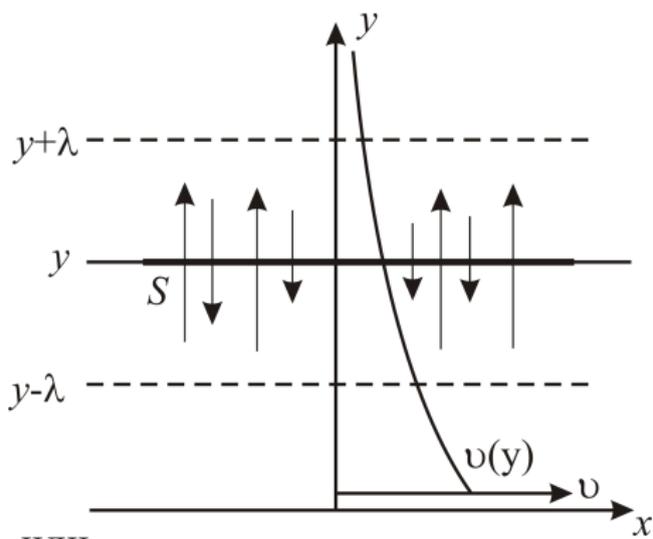
где  $S$  - площадь слоя, по которому происходит сдвиг;  $dv/dy$  - быстрота изменения скорости от слоя к слою (поперечный градиент скорости среды), коэффициент  $\eta$  называется **коэффициентом динамической вязкости или вязкостью**. Он характеризует **сопротивление среды (жидкости или газа) смещению ее слоев**.

Величину, обратную вязкости называют **текучестью**.

Вязкость в газах обусловлена переносом импульса частиц газа поперек направления движения слоев газа, имеющих разные скорости. При этом в результате обмена импульсами, импульс более быстрых слоев среды уменьшается, а более медленных слоев увеличивается. Плотность потока импульса описывается законом Стокса

$$j_v = -\eta \frac{dv}{dy} \quad (59)$$

Каждая молекула участвует в тепловом движении со средней скоростью  $\bar{v}$  и в упорядоченном потоковом движении со скоростью  $v(y)$ , причем  $\bar{v} \gg v(y)$ .



$$F = \frac{1}{6} n S \bar{v} m_a 2\lambda \frac{v(y-\lambda) - v(y+\lambda)}{2\lambda}$$

$$F \approx -\frac{1}{3} n S \bar{v} m_a \lambda \frac{dv}{dy}$$

или

$$F = -\eta \frac{dv}{dy} S, \quad \eta = \frac{1}{3} n m_a \bar{v} \lambda, \quad \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda \quad (60)$$

Коэффициент динамической вязкости не зависит от давления (плотности) газа.



- Воздух при 20°C

$$\eta = 18 \text{ мкПа} \cdot \text{с};$$

- Вода при 25°C

$$\eta = 0.9 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

- Кровь при 37°C

$$\eta = 3...4 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

- Мед при 20°C

$$\eta = 500...1000 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

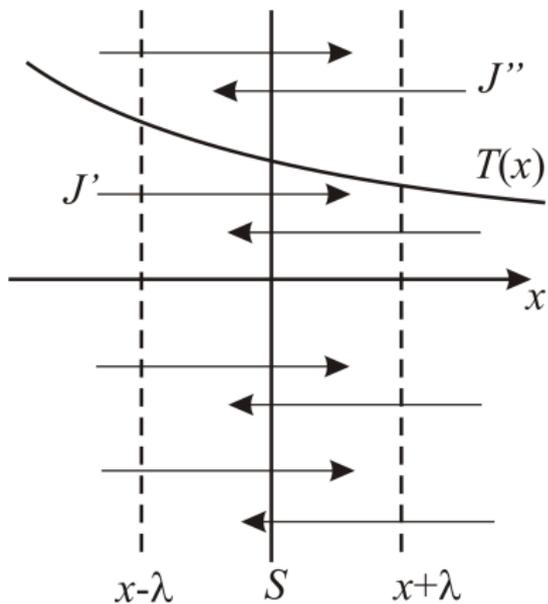
Теплопроводность есть явление переноса энергии от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры, при котором перенос энергии осуществляется непосредственно при столкновениях молекул друг с другом.

Закон теплопроводности опубликован Ж.Фурье в 1822 г. в монографии «Аналитическая теория теплоты»:

Поток мощности тепловой энергии через элемент поверхности площади

$$J_Q = -\lambda_T \frac{dT}{dx} S, \quad (61)$$

где  $\lambda_T$  - коэффициент теплопроводности или теплопроводность.



Коэффициент теплопроводности:

$$\lambda_T = \frac{1}{3} c_V \rho \bar{v} \lambda \quad (62)$$

Механизм переноса тепла заключается в том, что молекулы газа пересекают плоскость  $S$  слева и справа. Если  $dT/dx < 0$ , то средняя тепловая левая часть от  $S$  больше аналогичной части газа справа, в результате возникает поток энергии в положительном направлении.

## Сводка формул для трехмерного случая

Плотность потока:

- массы вещества (закон Фика)

$$\mathbf{j}_n = -D\nabla n, \quad \mathbf{J}_\rho = -D\nabla \rho; \quad (63)$$

- импульса слоя (закон Стокса)

$$\mathbf{j}_v = -\eta\nabla v; \quad (64)$$

- теплоты (закон Фурье)

$$\mathbf{j}_q = -\lambda_T\nabla T; \quad (65)$$

- 1. Средняя квадратичная скорость молекул
- 2. Средняя арифметическая скорость молекул
- 3. Наиболее вероятная скорость молекул

Какая из скоростей связана со средней кинетической энергией поступательного движения молекул?