

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

До сих пор мы почти всегда рассматривали системы, находящиеся в состоянии равновесия. Постулат равной априорной вероятности был основой общего количественного анализа таких систем. В частности, у нас не было необходимости детально рассматривать сам механизм взаимодействий, устанавливающих равновесие; достаточно было знать, что такое взаимодействие существует. Но, несмотря на важную роль равновесных состояний, они все же являются особым случаем и во многих задачах, представляющих огромный физический интерес, мы имеем дело с системами, не находящимися в равновесии. Поэтому мы посвятим последнюю главу краткому рассмотрению простейших неравновесных процессов.

При изучении систем, не находящихся в равновесии, мы обычно оказываемся перед необходимостью исследовать специфический характер взаимодействий, приводящих в конце концов систему в равновесное состояние. Поэтому рассмотрение неравновесных процессов оказывается делом весьма сложным. Ситуация, однако, сильно упрощается в случае разреженных газов, с которыми мы и будем иметь дело. Мы рассмотрим проблему с помощью простейших приближенных методов. Несмотря на приближенный характер наших вычислений, мы все же сможем, исходя из весьма простых соображений, получить ясное представление о физической сути дела. Эти соображения находят применение в широкой области явлений. Во-первых, их можно применить с равным успехом к рассмотрению неравновесных процессов в твердых телах. Во-вторых, с их помощью часто удается получить хорошие численные оценки и правильно предсказать зависимости от всех существенных параметров (таких, как температура и давление) в случаях, которые настолько сложны, что точные вычисления становятся весьма затруднительными.

Молекулы газа взаимодействуют, сталкиваясь между собой. Если вначале газ не был в равновесии, эти столкновения в конце концов приводят газ в состояние равновесия, где осуществляется максвелловское распределение скоростей. Рассмотрение газа сильно упро-

щается, если он настолько разрежен, что выполняются следующие условия.

1. Большую часть времени каждая молекула находится далеко от других молекул и не взаимодействует с ними. Говоря короче, мы предполагаем, что время *между* соударениями гораздо больше времени, затрачиваемого *на* соударение.

2. Вероятность того, что три молекулы *одновременно* окажутся так близко друг от друга, что будут взаимодействовать, пренебрежимо мала по сравнению с вероятностью такого сближения двух молекул. Иначе, тройные столкновения происходят гораздо реже двойных. Поэтому анализ столкновений сводится к относительно простой механической задаче взаимодействия только *двух* частиц.

3. Среднее расстояние между молекулами велико по сравнению со средней длиной волны де Броиля молекулы. В этом случае поведение молекулы между столкновениями может быть описано классической траекторией, несмотря на то, что сам процесс столкновения между двумя молекулами требует квантовомеханического рассмотрения.

8.1. Средняя длина свободного пробега

Начнем с рассмотрения столкновений между молекулами разреженного газа. Наши замечания будут не более чем повторением и некоторым уточнением замечаний, сделанных в п. 1.6. Столкновение молекулы с другими молекулами газа можно считать случайным процессом. При этом мы считаем, что вероятность того, что в течение некоторого малого интервала времени dt молекула испытает столкновение с какой-либо другой молекулой, не зависит от истории предыдущего столкновения. Рассмотрим данную молекулу в *некоторый* момент времени. У нее существует некоторая вероятность $P(t)$ того, что до следующего столкновения пройдет время t . *Среднее* время τ движения молекулы до следующего столкновения называется *средним временем свободного пробега* молекулы. (Так как прошлое не отличается от будущего, τ может быть также средним временем до предыдущего столкновения.) Аналогично, *среднее* расстояние l между точками данного и последующего столкновений молекулы (или между данным и предыдущим столкновением) называется *средней длиной свободного пробега* молекулы. Так как все рассуждения этой главы носят приближенный характер, мы пренебрегаем деталями, связанными с распределением молекул по скоростям. Поэтому мы будем считать, что молекулы движутся в случайных направлениях с одинаковой скоростью, равной их средней скорости v . В этом приближении средняя длина и среднее время свободного пробега связаны формулой

$$l = \bar{v}\tau. \quad (1)$$

Чтобы оценить среднюю длину свободного пробега, мы должны проследить процесс столкновения молекул более подробно. Рассмот-

рим определенную молекулу A , сближающуюся с другой молекулой A' с относительной скоростью V . Допустим, что расстояние между центрами обеих молекул при их максимальном сближении (если бы они не отклонились) было бы равно b (рис. 8.1). Предположим далее, что силы, действующие между молекулами, подобны силам, возникающим при столкновении двух твердых шаров с радиусами a и a' . Тогда молекулы не будут подвергаться действию сил, если расстояние b между их центрами $b > (a + a')$, и будут испытывать действие большой силы, если $b < (a + a')$.

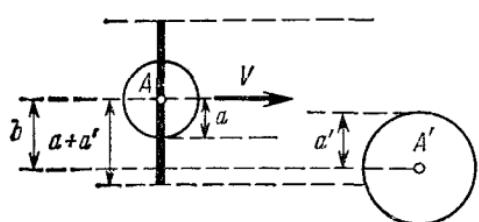


Рис. 8.1. Схема, иллюстрирующая столкновение между двумя твердыми шарами, радиусы которых равны a и a' . Черной вертикальной линией обозначен воображаемый диск; его радиус равен $(a + a')$ и он расположен на сфере с радиусом a .

В последнем случае скорость молекул при столкновении заметно изменится и мы говорим, что молекулы рассеиваются, или *испытывают столкновения*. Мы можем сформулировать условия, необходимые для столкновения, представив себе, что молекула A несет на себе диск радиусом $(a + a')$. Центр диска совпадает с центром молекулы, и плоскость диска перпендикулярна к вектору относительной скорости V . Столкновение между двумя молекулами произойдет только в том случае, если центр молекулы A' окажется внутри объема, занятого воображаемым диском с поверхностью σ .

Величина этой поверхности

$$\sigma = \pi (a + a')^2 \quad (2)$$

или, если молекулы одинаковы, так что $a = a'$,

$$\sigma = \pi d^2, \quad (3)$$

где $d = 2a$ — диаметр молекулы. Величина σ называется *полным поперечным сечением*, характеризующим столкновение между двумя молекулами.

Силы, действующие между реальными молекулами, гораздо сложнее сил между сталкивающимися твердыми сферами. Аналогия с твердыми сферами удачна в том смысле, что при очень тесном сближении двух молекул возникают большие силы отталкивания. Но, в отличие от твердых сфер, при некотором увеличении расстояния между молекулами возникает слабое притяжение. Столкновение между двумя молекулами можно строго описать с помощью эффективной поверхности σ , характеризующей эффективное сечение столкновения. Квантовая механика дает возможность вычислить эту величину, если известны силы, действующие между молекулами. Но при этом простые соотношения типа (2) или (3) уже теряют свой смысл, и в общем случае поперечное сечение σ зависит также от относительной скорости молекул V . Однако для приближенных оценок мы вполне можем использовать соотношения (2) и (3) (не-

сматря на то, что понятие о радиусе молекулы не является вполне определенным).

Вычислим теперь приближенно среднее время τ свободного пробега молекулы в разреженном газе. Пусть в единице объема нашего газа содержится n одинаковых молекул. Предположим, что полное поперечное сечение рассеяния σ известно. Рассмотрим в данный момент времени некоторую молекулу A . Эта молекула движется с какой-то средней относительной скоростью \bar{V} по отношению к другой молекуле A' , с которой она может взаимодействовать. Воображаемый диск с поверхностью σ , несомый молекулой A , движется к молекуле A' и за время t вырезает в пространстве объем $\sigma(\bar{V}t)$. Время t будет равно τ , если вырезанный объем будет содержать в среднем одну молекулу, т. е. если

$$(\sigma\bar{V}\tau)n = 1,$$

откуда

$$\tau = \frac{1}{n\sigma\bar{V}}. \quad (4)$$

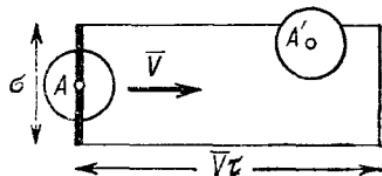


Рис. 8.2. Схема, иллюстрирующая столкновение молекулы A с другой молекулой, центр которой попадает в объем, образованный движением поверхности σ воображаемого диска, несомого молекулой A .

Этот результат вполне нагляден: среднее время τ тем меньше (или, эквивалентно, число столкновений за секунду τ^{-1} тем больше), чем больше число молекул в единице объема n (т. е. чем с большим числом молекул может столкнуться рассматриваемая молекула), чем больше поперечное сечение молекулы (т. е. чем с большего расстояния молекулы рассеивают друг друга) и чем больше относительная средняя скорость молекул (т. е. чем чаще происходят столкновения молекул).

В соответствии с (1) средняя длина свободного пробега l равна

$$l = \bar{v}\tau = \frac{\bar{v}}{\bar{V}} \frac{1}{n\sigma}. \quad (5)$$

Так как движутся обе сталкивающиеся молекулы, их средняя относительная скорость \bar{V} несколько отличается от средней скорости \bar{v} отдельной молекулы, и отношение \bar{v}/\bar{V} не равно единице. Чтобы вычислить это отношение, рассмотрим две молекулы, A и A' , с относительными скоростями v и v' . Скорость молекулы A относительно молекулы A' равна

$$V = v - v',$$

откуда следует, что

$$V^2 = v^2 + v'^2 - 2v \cdot v'. \quad (6)$$

При усреднении обеих частей этого равенства следует иметь в виду, что $v \cdot v' = 0$, так как косинус угла между v и v' может принимать

положительные и отрицательные значения с равной вероятностью. Поэтому из (6) следует

$$\bar{V}^2 = \bar{v}^2 + \bar{v}'^2.$$

Пренебрегая различием между средним квадратом скорости и квадратом средней скорости (т. е. между корнем из среднего квадрата и средним значением), мы получим приближенное равенство

$$\bar{V}^2 \approx \bar{v}^2 + \bar{v}'^2. \quad (7)$$

Если все молекулы одинаковы, то $\bar{v} = \bar{v}'$ и (7) сводится к

$$\bar{V} \approx \sqrt{2} \bar{v}, \quad (8)$$

после чего формула (5) принимает вид *)

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}. \quad (9)$$

Уравнение состояния идеального газа позволяет нам выразить n через среднее давление p и абсолютную температуру T газа. Так как $p = nkT$, равенство (9) принимает вид

$$l \approx \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p}. \quad (10)$$

Таким образом, при заданной температуре средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению газа.

Из формулы (10) легко оценить среднюю длину свободного пробега в газе, находящемся при комнатной температуре ($T \approx 300^\circ \text{K}$) и атмосферном давлении ($p \approx 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$). Взяв типичное значение радиуса молекулы $a \sim 10^{-8} \text{ см}$, мы получим $\sigma \sim 12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и

$$l \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}. \quad (11)$$

Средняя скорость \bar{v} молекулы при этих условиях имеет порядок $4 \cdot 10^4 \text{ см}/\text{сек}$ [см. (6.33) или (1.30)], и для среднего времени свободного пробега мы получаем

$$\tau = \frac{l}{v} \sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ сек.}$$

Таким образом, молекула сталкивается около $\tau^{-1} \sim 10^9$ раз в секунду с другими молекулами; эта частота соответствует микроволновой области электромагнитного спектра. Из (11) мы получаем

$$l \gg d, \quad (12)$$

где $d \sim 10^{-8} \text{ см}$ — диаметр молекулы. Из неравенства (12) следует,

*) Эта формула точнее оценки (1.30) полученной в гл. 1, и является точным результатом для газа из молекул в виде твердых сфер, обладающих максвелловским распределением скоростей.

что газы при обычных условиях действительно являются достаточно разреженными, так что, прежде чем столкнуться с другой молекулой, данная молекула должна пролететь относительно большое расстояние.

8.2. Вязкость и перенос импульса

Рассмотрим макроскопический объект, находящийся в жидкости или газе. Пусть среда, в которую помещен объект, находится в покое и на нее не действуют никакие внешние силы. Если объект находится в равновесном состоянии, он также покоятся. С другой стороны, если объект будет двигаться в среде, она не будет в равновесии. Молекулярные взаимодействия, ответственные за установление равновесия, проявят себя в макроскопических силах трения, действующих на движущийся объект и вызывающих его торможение. В хорошем приближении эти силы пропорциональны скорости объекта; они полностью исчезают, когда движение объекта прекращается. Величина сил трения зависит от свойства среды, называемого *вязкостью*. На один и тот же объект в патоке или мёде действуют большие силы, чем в воде. Соответственно, патока обладает гораздо большей вязкостью, чем вода. Мы займемся теперь более точным исследованием понятия вязкости и попытаемся объяснить микроскопическое происхождение вязкости в случае разреженного газа.

Определение коэффициента вязкости. Рассмотрим любую среду (жидкость или газ) и вообразим в ней некоторую плоскость, нормаль к которой направлена вдоль оси z . Среда ниже этой плоскости (т. е. на стороне с меньшими значениями z) испытывает некоторую среднюю силу на единицу поверхности (или среднее напряжение) \mathbf{P}_z со стороны жидкости, находящейся по другую сторону плоскости. Соответственно из третьего закона Ньютона следует, что на среду выше плоскости действует средняя сила $-\mathbf{P}_z$ со стороны среды, расположенной ниже плоскости. Средняя напряженность, нормальная к плоскости, т. е. z -компоненты \mathbf{P}_z , показывает среднее давление в среде, точнее, $P_{zz} = \bar{p}$. Если среда находится в равновесии, т. е. покоятся или движется с *постоянной* скоростью, то из соображений симметрии следует, что среднее значение сил, действующих *параллельно* плоскости, равно нулю. Таким образом, $P_{zx} = 0$. Заметим, что величина P_{zx} снабжена двумя индексами. Первый из них отвечает ориентации плоскости, а второй означает компоненту силы, лежащую в этой плоскости *).

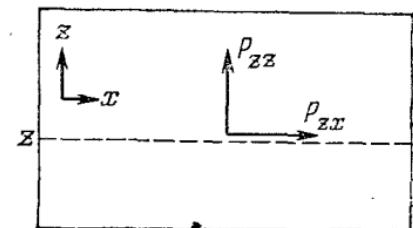


Рис. 8.3. Плоскость $z=\text{const}$ в жидкости. Находящаяся ниже этой плоскости жидкость действует с силой \mathbf{P}_z на жидкость над плоскостью.

*) Величина $P_{\alpha\gamma}$ (где α и γ означает x , y или z) называется *тензором давления*.