результат, что и точное решение линеаризованного уравнения Больцмана.

Если сечение зависит от скорости, то различие в выражении для возмущенной функции распределения сведется к числовому коэффициенту. Соответственно будут различными числовые коэффициенты в выражениях для вязкости. Поскольку вид функциональной зависимости сечения от скорости и углов для молекулярных столкновений известен плохо, нет никакой уверенности в значении числовых коэффициентов в формулах для кинетических коэффициентов. Поэтому релаксационное приближение, сильно упрощающее вычисления, дает, в сущности, столь же точное решение задачи.

§ 24. Диффузия легкой примеси в основном газе

Весьма важным случаем, допускающим существенное упрощение кинетического уравнения Больцмана, является диффузия частиц примеси легкого газа к основному тяжелому газу.

Мы будем считать, что концентрация примеси к основному газу мала, т. е. что число частиц примеси в единице объема $n \ll N$, где N — число частиц основного газа. Массу частиц легкого газа m мы будем считать малой по сравнению с массой M частиц основного газа.

Движение примеси может происходить под влиянием разности концентраций (диффузия) или разности температур (термодиффузия).

Мы будем считать, что число частиц основного газа в единице объема постоянно вдоль газа. Число частиц примеси в единице объема изменяется вдоль некоторого направления, которое мы выберем за ось x. Состояние системы будем считать стационарным, влияния внешнего поля сил мы рассматривать не будем. Напишем кинетическое уравнение для функции распределения частиц легкого газа [1]).

Функция распределения изменяется только в направлении оси x, так что ее можно написать в виде $f(p, \theta, x)$, где p — импульс частицы, а θ — угол, образуемый вектором импульса с осью x. Поскольку число частиц примеси мало́, их столкновения между собой можно не рассматривать. Поэтому в интеграле столкновений следует оставить лишь член, учитывающий столкновения частиц примеси с частицами основного газа. Столкновения легких частиц с тяжелыми можно считать вполне упругими, а скорость их движения — большой по сравнению со скоростью движения тяжелых молекул основного газа. Последние

---

[1]) В этом параграфе мы будем следовать книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944.

мы будем считать неподвижными и положим

$$v_{\text{отн}} \approx v,$$

где v — скорость движения частиц примеси. Соответственно, $\sigma(v_{\text{отн}}, \alpha) \approx \sigma(v, \alpha)$.

Интеграл столкновений приобретает следующий вид:

$$I = \int v_{\text{отн}} \sigma(v_{\text{отн}}, \alpha)(Ff' - Ff)\, d\boldsymbol{p}_1\, d\boldsymbol{\Omega} \approx vN \int \sigma(v, \alpha)(f' - f)\, d\boldsymbol{\Omega}. \quad (24,1)$$

Здесь F означает функцию распределения молекул основного газа, которая равнозначна функциям f_3 и f_1 в обозначениях предыдущего параграфа. Через f' обозначена функция f_2; $N = \int F\, d\boldsymbol{p}_1$ — полное число молекул основного газа в единице объема.

Поскольку частицы примеси испытывают лишь вполне упругие столкновения, их импульсы $\boldsymbol{p}'$ и $\boldsymbol{p}$ соответственно до и после столкновения имеют одно и то же абсолютное значение; процесс столкновения сопровождается лишь изменением направления полета, так что

$$f'(\boldsymbol{p}', x) \equiv f_2(p, \theta', x) = f(\theta', x),$$
$$f(\boldsymbol{p}, x) \equiv f(p, \theta, x) = f(\theta, x).$$

Аргумент p мы для краткости писать не будем. Физически это означает, что мы будем искать зависимость распределения частиц примеси от координаты x и направления полета по отношению к оси x при данном значении абсолютной величины импульса. В результате I можно написать в виде

$$I = vN \int \sigma\left(\frac{p}{m}, \alpha\right)[f(\theta', x) - f(\theta, x)]\, d\Omega.$$

Кинетическое уравнение (14,10) запишется соответственно как

$$\frac{p}{m}\cos\theta\, \frac{\partial f(\theta, x)}{\partial x} = vN \int \sigma\left(\frac{p}{m}, \alpha\right)[f(\theta', x) - f(\theta, x)]\, d\Omega. \quad (24,2)$$

В отличие от уравнения (14,10), найденное кинетическое уравнение (24,2) для функции распределения частиц примеси является линейным интегро-дифференциальным уравнением. Его приближенное решение можно найти в виде разложения по степеням малого параметра, в данном случае отношения $\frac{v_x}{v}$. Этот метод решения кинетического уравнения получил название метода Лоренца. Если разность концентрации или разность температур, вызывающая систематическое движение примеси вдоль оси x, достаточно мала (см. ниже), то направленное движение будет накладываться на беспорядочное движение. В среднем можно считать, что скорость упорядоченного движения v_x мала по сравнению со скоростью хаотического движения v. Отклонение системы от равновесного состояния, в котором имеется полная изотропия скоростей, будет мало́. Поэтому будем искать решение кинетического уравнения (24,2) в виде

$$f(\theta,\ x) \approx f_0(x) + v_x f_1(x) + \ldots \approx f_0 + v\cos\theta\, f_1. \qquad (24,3)$$

Здесь $f_0(x)$ — равновесная функция распределения в точке x (аргумент p не записан для краткости), т. е.

$$f_0(p,\ x) \equiv f_0 = n(x)\,\frac{m^{3/2}}{(2\pi kT_a)^{3/2}}\,e^{-\frac{p^2}{2mkT}};$$

здесь $n(x)$ — число частиц примеси в единице объема, отнесенное к точке x, $f_1(x)\,v\cos\theta$ — искомая малая поправка к статистическому распределению.

Величина v_x или $\cos\theta$, характеризующая степень анизотропии функции распределения, пропорциональна величине разности концентраций или температур, вызывающей эту анизотропию. Поэтому разложение (24,3) представляет, по существу, разложение в ряд по степеням малой анизотропии функции распределения.

Подставляя разложение (24,3) в (24,2), заметим прежде всего, что равновесная функция распределения обращает интеграл столкновений в нуль. Таким образом, в правой части (24,2) будет стоять величина

$$I = v^2 N \int \sigma(v,\ \alpha)\, f_1(x)\,[\cos\theta' - \cos\theta]\, d\Omega =$$
$$= v^2 N f_1(x) \int \sigma(v,\ \alpha)\,[\cos\theta' - \cos\theta]\,\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta.$$

В левой части имеем

$$\frac{p_x}{m}\frac{\partial f_0}{\partial x} + \left(\frac{p_x}{m}\right)^2 \frac{\partial f_1}{\partial x} \approx v\cos\theta\,\frac{\partial f_0}{\partial x}.$$

Член, содержащий производную $\frac{\partial f}{\partial x}$, опущен, как малый по сравнению с оставленным. Таким образом, получаем

$$\cos\theta\,\frac{\partial f_0}{\partial x} = vNf_1(x) \int \sigma(v,\ \alpha)\,[\cos\theta' - \cos\theta]\, d\Omega. \qquad (24,4)$$

Для дальнейшего необходимо связать углы θ' и θ, образуемые с осью x импульсами частиц с углом рассеяния α. Воспользуемся для этого известной формулой сферической тригонометрии (1,7), т. I, написав

$$\cos\theta' = \cos\theta\cos\alpha + \sin\theta\sin\alpha\cos\beta,$$

где $\beta = \psi_1 - \psi_2$, ψ_1 и ψ_2 — азимутальные углы векторов импульса $\boldsymbol{p}$ и $\boldsymbol{p}'$.

Тогда можем написать:

$$\int \sigma(v,\ \alpha)[\cos\theta' - \cos\theta]\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta =$$
$$= \int \sigma(v,\ \alpha)\cos\theta(\cos\alpha - 1)\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta +$$
$$+ \int \sigma(v,\ \alpha)\sin\theta\sin\alpha\cos\beta\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta =$$
$$= -2\pi\cos\theta\int \sigma(v,\ \alpha)(1-\cos\alpha)\sin\alpha\, d\alpha.$$

В последнем преобразовании учтено, что $\int \cos\beta\, d\beta = 0$. При этом (24,4) приобретает вид

$$\cos\theta\frac{\partial f_0}{\partial x} = -\cos\theta\cdot 2\pi N\left[\int_0^\pi \sigma(v,\ \alpha)(1-\cos\alpha)\sin\alpha\, d\alpha\right] f_1 v.$$

Отсюда следует, что искомая функция f_1 равна

$$f_1 = -\frac{1}{vN\sigma_{tr}}\frac{\partial f_0}{\partial x}, \tag{24,5}$$

где обозначено:

$$\sigma_{tr} = 2\pi\int_0^\pi \sigma(v,\ \alpha)(1-\cos\alpha)\sin\alpha\, d\alpha.$$

Величина σ_{tr} носит название транспортного сечения столкновения. В частном случае сечения не зависящего от угла рассеяния $\sigma(v, \alpha) = \sigma(v)$, имеем

$$\sigma_{tr} = \sigma(v)\, 2\pi\int_0^\pi (1-\cos\alpha)\sin\alpha\, d\alpha = 4\pi\sigma(v).$$

Если считать сталкивающиеся частицы твердыми шариками с радиусами r_1 и r_2, то $\sigma_{tr} = \pi(r_1 + r_2)^2$.

Величина

$$\lambda_{tr} = \frac{1}{N\sigma_{tr}} \tag{24,6}$$

носит название транспортной длины свободного пробега при движении частицы легкого газа в тяжелом. Ее наглядный смысл будет пояснен ниже. Вводя в (24,5) определение длины свободного пробега, находим

$$f_1(x) = -\lambda_{tr}\frac{\partial f_0(x)}{\partial x}\frac{1}{v} \tag{24,7}$$

и

$$f(p,\ x,\ \theta) = f_0(p,\ x) - \lambda_{tr}\cos\theta\frac{\partial f_0(p,\ x)}{\partial x}. \tag{24,8}$$

Зная функцию распределения, можно найти средний поток частиц примеси в выделенном направлении (т. е. вдоль оси x). По определению, средний поток частиц в направлении оси x — j_x равен

$$j_x = \int v_x f \, dp.$$

Действительно, $(v_x f)$ дает число легких частиц с данным импульсом, проходящим через сечение 1 *см*² за 1 секунду в направлении оси x. Интегрируя по всем значениям импульса, находим полное число частиц, проходящих через площадку 1 *см*² за 1 секунду в указанном направлений.

Подставляя значение f из (24,8), находим

$$j_x = \int v \cos\theta \, f_0(p, x) \, dp - \int v\lambda_{tr} \cos^2\theta \frac{\partial f_0}{\partial x} dp. \tag{24,9}$$

Ввиду изотропии функции распределения $f_0(p, x)$ первый интеграл обращается в нуль, так что

$$j_x = -\int v\lambda_{tr} \cos^2\theta \frac{\partial f_0}{\partial x} p^2 \, dp \sin\theta \, d\theta \, d\psi. \tag{24,10}$$

Рассмотрим сначала случай, когда температура газа постоянна, а вдоль оси x имеется градиент концентрации примеси $\frac{\partial c}{\partial x}$, где $c = \frac{n}{N+n} \approx \frac{n}{N}$. При этом можно непосредственно выполнить интегрирование, написав

$$j_x = -\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \, d\psi \frac{\partial}{\partial x}\int_0^{\infty} v\lambda_{tr} f_0 p^2 \, dp =$$

$$= -\frac{4\pi}{3}\frac{\partial}{\partial x}\int \frac{v}{N\sigma_{tr}} f_0 p^2 \, dp = -\frac{1}{3}\overline{\left(\frac{v}{\sigma_{tr}}\right)}\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{1}{3}\overline{\left(\frac{v}{N\sigma_{tr}}\right)} N \frac{\partial c}{\partial x}. \tag{24,11}$$

Здесь черта означает среднее значение по равновесному распределению, т. е.

$$\overline{\left(\frac{v}{\sigma_{tr}}\right)} = \frac{1}{n}\int \left(\frac{v}{\sigma_{tr}}\right) f_0 \, dp = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int \frac{v}{\sigma_{tr}} e^{-\frac{p^2}{2mkt}} p^2 \, dp.$$

Величина

$$D = \frac{1}{3}\overline{\left(\frac{v}{N\sigma_{tr}}\right)} = \frac{1}{3}\overline{(\lambda_{tr} v)} \tag{24,12}$$

является коэффициентом диффузии. Окончательно для потока частиц легкого газа сквозь тяжелый получаем

$$j_x = -DN\frac{dc}{dx}. \tag{24,13}$$

Если вместо концентрации c пользоваться числом частиц n легкого газа в единице объема, то

$$j_x = -D\frac{\partial n}{\partial x}. \tag{24,14}$$

Из определения коэффициента диффузии D ясно, что он является величиной существенно положительной. Поэтому поток примеси (легкого газа) всегда направлен в сторону убывания его концентрации.

Если каким-либо способом вдоль оси x все время поддерживается постоянная разность концентраций, в смеси газов будет существовать стационарное движение легкой компоненты (примеси) в направлении от большей концентрации к меньшей. Если же, наоборот, перепад концентрации не поддерживать искусственно, то произойдет выравнивание концентраций и состав смеси станет постоянным по всему сосуду.

Мы ограничились случаем диффузии примеси легких частиц в тяжелом газе. Аналогичным образом можно вычислить выражения для диффузии тяжелой примеси в легком газе. Мы на этом останавливаться здесь не будем.

Рассмотрим теперь подробнее смысл длины свободного пробега λ_{tr}.

Если легкая частица движется со средней скоростью $\bar{v}$, она сталкивается со всеми (неподвижными) частицами, лежащими в вырезаемом ею цилиндре высотой $\bar{v}$ и площадью σ_{tr}. Появление σ_{tr} вместо σ означает учет того обстоятельства, что не все соударения являются равно эффективными. Так, например, столкновения с углом рассеяния $\alpha \approx 0$ в меньшей степени изменяют направление полета и выводят частицу из этого цилиндра, чем столкновения с $\alpha = \pi$. Полное число столкновений равно соответственно $N\bar{v}\sigma_{tr}$. Путь, проходимый в среднем между двумя последовательными столкновениями, т. е. средняя длина свободного пробега, равен

$$\lambda_{tr} = \frac{\bar{v}}{N\bar{v}\sigma_{tr}} = \frac{1}{N\sigma_{tr}}. \tag{24,15}$$

Полезно отметить зависимость λ_{tr} от давления в газе. Поскольку $p = NkT$, имеем

$$\lambda_{tr} = \frac{kT}{p\sigma_{tr}}. \tag{24,16}$$

Если, в частности, считать сталкивающиеся частицы твердыми сферами и σ_{tr} выражается формулой $\sigma_{tr} = \pi(r_1 + r_2)^2$, где r_1 и r_2 — радиусы частиц, то

$$\lambda_{tr} = \frac{kT}{p}\frac{1}{\pi(r_1 + r_2)^2}.$$

Соответственно, коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3}\lambda_{tr}\bar{v} = \frac{1}{3\pi(r_1 + r_2)^2 p}\sqrt{\frac{8(kT)^3}{\pi m}}. \qquad (24,17)$$

Таким образом, коэффициент диффузии зависит от свойств диффундирующей частицы (ее массы и размера), а также радиуса молекул основного газа; он растет с температурой $\sim T^{3/2}$ и обратно пропорционален давлению.

Найдем теперь условия применимости найденного приближенного решения. Решение применимо, если разложение (24,3) достаточно быстро сходится. Для этого в свою очередь необходимо выполнение условия

$$|vf_1| \ll f_0,$$

или, если подставить значение f_1 из (24,5),

$$\lambda_{tr}\frac{1}{f_0}\frac{\partial f_0}{\partial x} \ll 1.$$

Последнее неравенство означает, что равновесная функция должна достаточно мало изменяться на расстоянии, равном длине свободного пробега.

§ 25. Термодиффузия в газах

Выше, рассматривая движение примеси легких частиц, мы считали температуру газа постоянной. Теперь мы откажемся от этого допущения и рассмотрим более общий случай, когда в направлении оси x одновременно происходит изменение концентрации диффундирующего газа и его температуры.

Найдем снова поток примеси легкого газа вдоль оси x, воспользовавшись формулой (24,10). В ней теперь мы не можем, однако, выносить величины, зависящие от температуры газа, за знак пространственного дифференцирования, так как сама температура изменяется от точки к точке. Перепишем поэтому формулу (24,10) в виде

$$j_x = -\int \frac{\cos^2\theta}{N}\frac{d}{dx}\left(\frac{v}{\sigma_{tr}} f_0\right) dp. \qquad (25,1)$$

Мы внесли под знак пространственного дифференцирования величины σ_{tr} и v, которые являются функциями истинной скорости частиц (но не средней скорости частиц, зависящей от температуры).

Выполняя интегрирование по углам, аналогично формуле (24,11), находим:

$$j_x = -\frac{4\pi}{3}\frac{1}{N}\frac{d}{dx}\int \frac{v}{\sigma_{tr}} f_0 p^2\,dp = -\frac{1}{3N}\frac{d}{dx} n\left(\overline{\frac{v}{\sigma_{tr}}}\right). \qquad (25,2)$$