

Средняя скорость теплового движения газовых молекул определяется формулой

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = v_m \sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1,12v_m$$

Уже при комнатной температуре она порядка скорости ружейной пули. Например, при 0°C для молекул водорода, азота и кислорода величина  $\bar{v}$  равна соответственно 1700 м/с, 455 м/с и 425 м/с. На ранней стадии развития кинетической теории газов столь большие значения скоростей молекул некоторым физикам казались невозможными. Если скорости молекул действительно так велики, — говорили они, — то запах пахучего вещества должен был распространяться от одного конца комнаты к другому практически мгновенно. На самом деле при отсутствии конвективных потоков воздуха время распространения запаха на такие расстояния может составлять многие минуты и даже часы. Распространение запаха посредством медленного *процесса диффузии*.

Для демонстрации медленной диффузии газов можно взять стеклянный цилиндр, закрытый сверху проволочной сеткой. Вдоль оси цилиндра пропущена тонкая стеклянная палочка или трубка, к которой на равных расстояниях прикреплено около 10 полосок фильтровальной бумаги, смоченных в фенолфталеине. На сетку сверху кладется вата, смоченная нашатырным спиртом. Выделяющийся аммиак диффундирует вниз. Диффузия наблюдается по покраснению полосок фильтровальной бумаги. Через 1–2 минуты начинается покраснение верхней полоски. Нижняя полоска начинает краснеть минут через 20. Аммиак легче воздуха, поэтому его проникновение вниз происходит только в результате диффузии. Стеклянный цилиндр служит для предотвращения возникновения потоков воздуха. Значительно медленнее происходит диффузия в жидкостях, хотя скорости теплового движения здесь такие же, что и в газах и в твердых телах. Если узкий и высокий стеклянный цилиндр наполнить дистиллированной водой, а затем на дно с помощью специальной трубки осторожно опустить кристаллы медного купороса, последние растворяются, и начинается диффузия. Чтобы ее заметить на глаз, нужны сутки или несколько суток. А для того, чтобы получился однородный раствор по всей высоте цилиндра, требуется несколько месяцев. В твердых телах диффузия происходит еще медленнее, и требуются специальные методы, чтобы ее обнаружить. Та же медленно происходит выравнивание температур между различными частями неравномерно нагретого газа посредством теплопроводности или выравнивание скоростей макроскопического движения газа посредством сил внутреннего трения.

Медленность диффузии и аналогичных ей явлений Клаузиус объяснил *столкновением молекул*. Молекула газа не все время движется свободно, а время от времени испытывает столкновения с другими молекулами. Свободно она пролетает короткое расстояние от одного столкновения до следующего. В момент столкновения скорость молекулы испытывает резкое изменение как по величине, так и по направлению. В результате траектория молекулы получается не прямой, а ломаной линией с большим количеством звеньев. Молекула беспорядочно мечется туда и сюда, и ее общее продвижение вперед происходит сравнительно медленно. Для количественного описания явления Клаузиус ввел понятие *средней длины свободного пробега*, т.е. среднего расстояния, которое пролетает молекула от одного столкновения до следующего.

Для вычисления средней длины свободного пробега будем пользоваться *моделью твердых шаров*. Между столкновениями молекулы - шары движутся по инерции прямолинейно и равномерно. В моменты столкновений между молекулами развиваются очень большие силы отталкивания, изменяющие их скорости по величине и направлению. Разумеется, такая грубая модель передает далеко не все черты явлений, которые

происходят при столкновениях. Молекулы могут распадаться и соединяться. Атомы могут ионизироваться, переходить в возбужденное состояние и т.д. Все это оставим сейчас без внимания. Модель твердых шаров может приблизительно правильно описать только *процессы рассеяния* молекул, в которых происходят изменения скорости и направления движения этих частиц в результате столкновений их между собой и со стенками сосуда, в котором заключен газ.

Для упрощения расчета предположим, что движется только одна молекула с постоянной скоростью  $v$ , а все остальные молекулы неподвижны. Будем называть движущуюся молекулу молекулой  $A$ . Вообразим, что с молекулой  $A$  жестко связана концентрическая с ней твердая сфера  $S$  вдвое большего диаметра. В момент столкновения расстояние между центрами сталкивающихся молекул равно диаметру молекулы  $d$ . Следовательно, в этот момент центр неподвижной молекулы, с которой столкнулась молекула  $A$ , окажется на поверхности сферы ограждения последней. Очевидно, он не может проникнуть внутрь этой сферы. Между двумя последовательными столкновениями молекулы  $A$  ее сфера ограждения описывает цилиндр, длина которого и есть свободный пробег молекулы  $A$ . Из таких цилиндров складывается поверхность, описываемая с течением времени сферой ограждения (рис. 1).

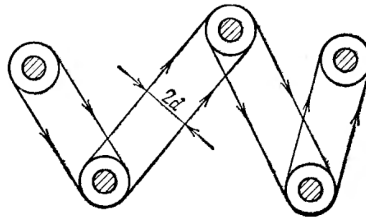


Рис. 1: столкновение молекул.

Для краткости будем называть эту поверхность ломаным цилиндром. Если центр другой молекулы лежит внутри или на боковой поверхности этого цилиндра, то она столкнется с молекулой  $A$ . В противном случае столкновения не произойдет. Пусть  $V$  — объем ломаного цилиндра, описываемого сферой  $S$  в единицу времени. Среднее число  $z$  столкновений движущейся молекулы с другими молекулами в единицу времени равно среднему числу последних в объеме  $V$ , т.е.  $z = Vn$ , где  $n$  — число молекул в единице объема. Мы предполагаем, что средняя длина свободного пробега  $\lambda$  очень велика по сравнению с диаметром сферы ограждения  $2d$ . Тогда можно пренебречь теми частями объема  $V$ , которые приходятся на изломы цилиндра, т.е. при вычислении  $V$  цилиндр можно считать прямым, а его высоту равной скорости молекулы  $v$ . В этом приближении  $V = \sigma v$ , где  $\sigma = \pi d^2$  — площадь поперечного сечения цилиндра. Следовательно,

$$z = n\sigma v. \quad (1)$$

Путь, пройденный молекулой  $A$  за единицу времени, равен  $v$ . Разделив его на среднее число столкновений  $z$ , найдем среднюю длину свободного пробега молекулы:

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \quad (2)$$

Из вывода следует, что при получении формул (1) и (2) можно рассуждать так, как если бы все молекулы, с которыми сталкивается молекула  $A$ , были точечными, а радиус молекулы  $A$  увеличен вдвое, т.е. молекула  $A$  заменена ее сферой ограждения. Такая замена может рассматриваться как вычислительный прием для учета конечных

размеров молекул, сталкивающихся с молекулой А. Конечно, формулы (1) и (2) не точны, поскольку в основу их вывода положено предположение, что движется только одна молекула, а все остальные неподвижны. Строгий расчет был дан Максвеллом с учетом максвелловского распределения молекул по скоростям. Максвелл получил:

$$z = \sqrt{2}n\sigma\bar{v}, \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{0,707}{n\sigma} \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) отличаются от приближенных формул (1) и (2) только численными коэффициентами. Упрощенные формулы (1) и (2) дают не только правильные порядки величин, но, что особенно важно, приводят к верной зависимости числа столкновений и длины свободного пробега от концентрации и размеров молекул.

При рассмотрении процесса столкновений играет роль не абсолютная скорость выделенной молекулы, а ее скорость *относительно молекулы с которой она сталкивается*. Выделим мысленно ту группу молекул, которые движутся относительно молекулы А с одной и той же скоростью  $v_{io}$ . Пусть  $n_i$  - число таких молекул в единице объема. Число столкновений  $z_i$  молекула А с молекулами выделенной группы в единицу времени можно найти по формуле (1), которая дает  $z_i = n_i\sigma v_{io}$ . Полное число столкновений молекулы со всеми остальными молекулами найдется суммирование этого выражения по всем скоростным группам, т.е. по всем возможным значениям индекса  $i$ :

$$z = \sum_i n_i\sigma v_{io}.$$

Введя среднюю относительную скорость

$$\bar{v}_o = \frac{1}{n} \sum n_i v_{io}$$

Получим

$$z = n\sigma\bar{v}_o, \quad (5)$$

и следовательно

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_o} \cdot \frac{1}{n\sigma}. \quad (6)$$

На закон максвелла распределения скоростей можно смотреть не как на закон распределения скоростей всех молекул газа в один и тот же момент времени, а как на закон распределения одной и той же молекулы, которые она последовательно принимает в различные моменты времени. Воспользуемся следующей интерпретацией. Пусть  $v_1, v_2, \dots, v_N$  - скорости, принимаемые молекулой непосредственно после первого, второго и последующих столкновений. Если число  $N$  стремится к бесконечности, то эти скорости распределятся по закону Максвелла. Это непосредственно следует из равноправия всех молекул и хаотичности молекулярного теплового движения. В моменты столкновений на молекулу действуют беспорядочно меняющиеся силы  $F_1, F_2, \dots$ . Они-то и приводят к установлению максвелловского распределения скоростей молекулы

в рассматриваемые моменты времени. Под  $v_1, v_2, \dots, v_N$  мы понимаем скорости относительно системы отсчета, в которой газ как целое покоится. Введем теперь скорости молекулы относительно остальных молекул, которыми она обладала в промежутках между последовательными столкновениями. Пусть  $v_{1o}$  означает скорость молекулы после первого столкновения *относительно молекулы с которой произошло это столкновение*,  $v_{2o}$  - скорость после второго столкновения *относительно молекулы, с которой произошло второе столкновение* и т.д. Как известно из механики при рассмотрении относительного движения двух частиц одну из них можно считать неподвижной. Относительное движение второй частицы (например, частицы ) формально описывается уравнением Ньютона, как в неподвижной системе. При этом силы  $F_1, F_2, \dots$  остаются прежними, но масса частицы А должна быть заменена приведенной массой. Если молекулы одинаковы ( $m_1 = m_2 = m$ ) то приведенная масса равна  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2}$ . Таким образом, при относительном движении все происходит так, как если бы масса молекулы уменьшилась в два раза. Так как силы  $F_1, F_2, \dots$  и моменты времени их действия остаются прежними, то в эти моменты относительные ускорения молекулы А будут вдвое превосходить ее же ускорение в неподвижной системе отсчета. Отсюда непосредственно следует, что *распределение относительных скоростей будет максвелловским*. А так как эффективная масса молекулы в относительном движении вдвое меньше  $m$  то все относительные скорости окажутся больше соответствующих абсолютных скоростей в  $\sqrt{2}$  раз. В частности  $\bar{v}_o = \sqrt{2}\bar{v}$ , и формулы (5) и (6) переходят в (3) и (4).

Рассмотрим теперь более важный случай, когда сталкивающиеся молекулы различны. Пусть одна молекула сорта 1 с массой  $m_1$  и радиусом  $r_1$  движется в среде молекул сорта 2 с массами  $m_2$ , радиусами  $r_2$  и концентрацией  $n_2$ . Если бы молекулы сорта 2 были неподвижны, то остались бы справедливы формулы (1) и (2). В них надо было бы только заменить  $z$  на  $\bar{z}_{12}$   $n$  - на  $n_2$ ,  $v$  на  $\bar{v}_1$ ,  $\sigma$  на  $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$ . Сферой ограждения молекулы 1 теперь является концентрическая с ней сфера радиуса  $d = r_1 + r_2$ . Учтем теперь максвелловское распределения скоростей, используя эти формулы в (5) и (6). На основании изложенного выше средняя относительная скорость  $\bar{v}_o$  и средняя скорость молекулы 1  $v_1$  обратно пропорциональны квадратным корням  $\sqrt{\mu}$  и  $\sqrt{m_1}$ , т.е.

$$\bar{v}_o = \bar{v}_1 \sqrt{\frac{m_1}{\mu}} = \bar{v}_1 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}.$$

С учетом соотношения  $m_1 \bar{v}_1^2 = m_2 \bar{v}_2^2$  этот результат можно представить в более симметричной форме

$$\bar{v}_o = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}.$$

Для среднего числа столкновений  $\bar{z}_{12}$ , претерпеваемых молекулой сорта 1 с молекулами сорта 2 в единицу времени, получаем

$$\bar{z}_{12} = n_2 \sigma_{12} 2 \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2},$$

а для средней длины свободного пробега молекулы 1 сорта 1

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_2 \sigma_{12} \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}\right)^2}} = \frac{1}{n_2 \sigma_{12} \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}}.$$

При  $m_1 = m_2$  эти выражения переходят в максвелловские формулировки (3) и (4).

Наконец, рассмотрим случай смеси двух различных газов. Пусть  $r_1$  и  $r_2$  означают радиусы молекул этих газов, а  $n_1$  и  $n_2$  — их концентрации. Теперь движущаяся молекула может сталкиваться не только с молекулами, себе подобными, но и с молекулами другого типа. В соответствии с этим с ней следует связать две сферы ограждения в зависимости от того, с молекулами какого типа она сталкивается. Введем четыре величины

$$\sigma_{11} = \pi (2r_1)^2 = 4\pi r_1^2, \quad \sigma_{12} = \sigma_{21} = \pi (r_1 + r_2)^2, \quad \sigma_{22} = \pi (2r_2)^2 = 4\pi r_2^2.$$

Для чисел столкновений в единицу времени молекулы первого и молекулы второго газов получаем соответственно (без учета максвелловского распределения скоростей):

$$z_1 = (n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12}) \bar{v}_1, \quad z_2 = (n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22}) \bar{v}_2$$

а для средних длин свободного пробега

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12}}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22}}.$$

С учетом максвелловского распределения и различных масс частиц формулы примут вид:

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1\sigma_{11}\sqrt{2} + n_2\sigma_{12}\sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}},$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{n_1\sigma_{21}\sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}} + n_2\sigma_{22}\sqrt{2}}.$$

Далее, примем во внимание то, что в рассмотренной выше задаче мы рассчитывали длину свободного пробега в трехмерном случае. В моделируемой нами задаче молекулы имеют только 2 степени свободы, поэтому ломаный цилиндр вырождается в ломаный прямоугольник. Задача при этом не претерпевает существенных изменений. Меняются лишь сечения сфер ограждения (они перейдут соответственно в диаметры кругов ограждения):

$$\sigma_{11} = 4r_1, \quad \sigma_{12} = \sigma_{21} = 2(r_1 + r_2), \quad \sigma_{22} = 4r_2.$$

В итоге получим:

$$\lambda_1 = \frac{1}{4\sqrt{2}n_1r_1 + 2n_2(r_1 + r_2)\sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}},$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2n_1(r_1 + r_2)\sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}} + 4\sqrt{2}n_2r_2}.$$