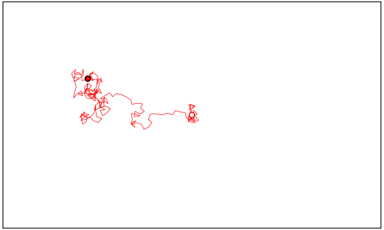
# Лекция 12
# Движение молекул

# Случайные блуждания



точка совершает череду перемещений случайной длины в случайных направлениях

модель поведения как молекулы, так и макрочастицы

**в изотропной $3D$–задаче**

$$\left\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \right\rangle (t) = 6Dt$$

- Марковский процесс: каждое следующее перемещение не зависит от предыдущих
- Самая простая модель: одномерная задача, в которой все перемещения $\delta x$ случайны, но распределены одинаково и независимо, причем $\langle \delta x \rangle = 0$, $D[\delta x] \equiv \sigma^2_{\delta x}$:

$$\text{Полное перемещение: } \Delta x = \sum_{i=1}^{N} \delta x_i$$

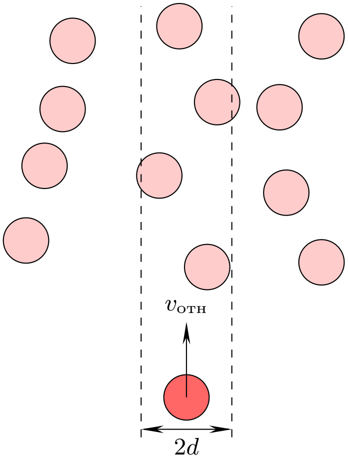
$$\text{Его среднее: } \langle \Delta x \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \delta x_i \rangle = 0$$

$$\text{Его дисперсия: } D[\Delta x] = \left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} D[\delta x_i] = N\sigma^2_{\delta x}$$

- Число отрезков $N = t/\tau_0$, где $\tau_0$ — среднее время между столкновениями (время свободного пробега). Отсюда получаем

$$D[\Delta x](t) = \frac{\sigma^2_{\delta x}}{\tau_0} t \equiv 2Dt, \text{ где } D = \frac{\sigma^2_{\delta x}}{2\tau_0} \text{ — к-т диффузии}$$

# Свободный пробег молекулы




- Рассмотрим «среднестатистическую» молекулу, движущуюся относительно других молекул со средней скоростью $v_{\text{отн}} = \langle v \rangle \sqrt{2}$
- Впереди на расстоянии $L = v_{\text{отн}} T$ она гипотетически заденет все молекулы, центры которых лежат ближе, чем диаметр молекулы $d$ к оси ее движения
- Число таких молекул $N(L) = n\pi L d^2$, где $n$ — концентрация
- Оценим среднее время свободного пробега $\tau_0$ из того, что $N(v_{\text{отн}}\tau_0) = 1$:

$$\tau_0 = \frac{1}{\pi n v_{\text{отн}} d^2}$$

Соответственно, средняя длина свободного пробега

$$\lambda = \langle v \rangle \tau_0 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi \mathrm{p} d^2}$$

обратно пропорциональна концентрации

# Явления переноса

**ДИФФУЗИЯ**

передача количества примеси между областями с высокой и низкой концентрацией

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ**

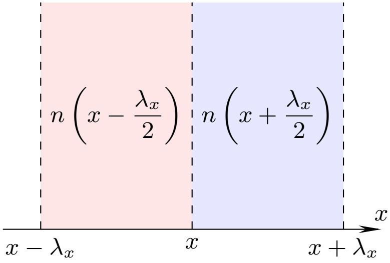
передача кинетической энергии между областями с высокой и низкой температурой

**ВЯЗКОСТЬ**

передача импульса между слоями газа (жидкости), текущими с разными скоростями

все три явления происходят из-за **разности потоков** переносимого параметра

# Диффузия




одномерная задача диффузии

$$j_x = -D\frac{\partial n}{\partial x}$$

$3D$ – обобщение

$$\mathbf{j} = -D\,\mathrm{grad}\,n$$

уравнение Фика

• Рассмотрим в $1D$-задаче воображаемую стенку с площадью $S$. Через нее за время $\tau_0$ свободно пройдут все молекулы примеси, лежащие правее и левее нее ближе, чем на «$x$-длину свободного пробега» $\lambda_x$, и движущиеся в нужных направлениях (половина молекул летят «не туда»):

$$\Delta N_{\rightarrow} \approx \frac{1}{2}n\left(x-\frac{\lambda_x}{2}\right)S\lambda_x \text{ и } \Delta N_{\leftarrow} \approx \frac{1}{2}n\left(x+\frac{\lambda_x}{2}\right)S\lambda_x,$$

где $n(x)$ — зависимость концентрации примеси от $x$.

• Суммарный поток частиц примеси через границу равен

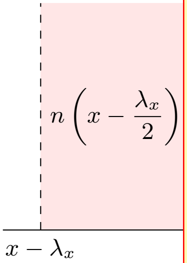
$$j_x = \frac{\Delta N_{\rightarrow} - \Delta N_{\leftarrow}}{S\tau_0} \approx -\frac{1}{2}\frac{\lambda_x}{\tau_0}\cdot\frac{\partial n}{\partial x}\lambda_x = -\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}}_{\equiv D}\frac{\partial n}{\partial x}$$

• Подставим $j_x$ в уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0 \quad\Rightarrow\quad \frac{\partial n}{\partial t} - D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0$$

уравнение диффузии

# Диффузия




**оценки по Стратоновичу**

$$\lambda_x = \lambda \frac{\langle |v_x| \rangle}{\langle v \rangle}, \text{ где}$$

$$\langle v \rangle = \int\limits_0^{\infty} \frac{4\pi v^3}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\langle |v_x| \rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{|v_x|}{\sqrt{2\pi kT/m}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

отсюда получаем

$$D = \frac{\lambda_x^2}{2\tau_0} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\lambda^2}{2\tau_0} = \frac{1}{8} \lambda \langle v \rangle = \frac{1}{8} \frac{1}{\sqrt{2}\pi n_{\text{газ}} d^2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

традиционные оценки дают множитель $1/3$ вместо $1/8$

при существенно различных массах и размерах молекул примеси и газа требуется коррекция «$\sqrt{2}$» и «$d^2$»

суть в том, что $D \sim (n_{\text{газ}} d^2)^{-1} \sqrt{T/m}$

одномерная за

$j_x =$

$3D$ – о

$\mathbf{j} = -$

уравне

стенку с площа-
ойдут все моле-
е ближе, чем на
кущиеся в нуж-
ят «не туда»):

$\left(x+\dfrac{\lambda_x}{2}\right) S\lambda_x,$

меси от $x$.

границу равен

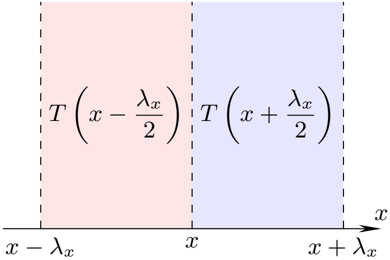
$$\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}}_{\equiv D} \frac{\partial n}{\partial x}$$

ги:

уравнение диффузии

# Теплопроводность

газ с постоянной концентрацией $n_0$, но неоднородно нагретый




одномерная задача

$$j_{Qx} = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}$$

$3D$ – обобщение

$$\mathbf{j}_Q = -\chi \operatorname{grad} T$$

- Потоки *частиц* влево и вправо на сей раз равны:

$$\Delta N_{\rightarrow} = \Delta N_{\leftarrow} \equiv \Delta N \approx \frac{1}{2} n_0 S \lambda_x$$

- Но не равны потоки тепла (энергии), так как газ нагрет неоднородно. Пусть на каждую частицу приходится энергия $E_0(T) = c_V T/N_A$, тогда

$$\Delta Q_{\substack{\rightarrow\\ \leftarrow}} = \Delta N \frac{c_V}{N_A} T\left(x \mp \frac{\lambda_x}{2}\right)$$

- Суммарный поток тепла равен

$$j_{Qx} = \frac{\Delta Q_{\rightarrow} - \Delta Q_{\leftarrow}}{S\tau_0} \approx -\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\frac{c_V n_0}{N_A}\frac{\partial T}{\partial x} = -\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\rho c_V^{(\text{уд})}}_{\equiv \chi}\frac{\partial T}{\partial x}$$

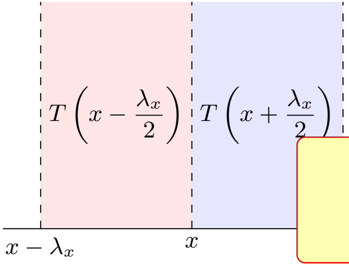
- Подставим $j_{Qx}$ в ЗСЭ для $w_Q \equiv n_0 E_0(T) = \rho c_V^{(\text{уд})} T$:

$$\frac{\partial w_Q}{\partial t} + \frac{\partial j_{Qx}}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial w_Q}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

уравнение теплопроводности

# Теплопроводность

газ с постоянной концентрацией $n_0$, но неоднородно нагретый




- Потоки *частиц* влево и вправо на сей раз равны:

$$\Delta N_{\rightarrow} = \Delta N_{\leftarrow} \equiv \Delta N \approx \frac{1}{2} n_0 S \lambda_x$$

- Но не равны потоки тепла (энергии), так как газ нагрет неоднородно. Пусть на каждую частицу приходится энергия

так как $\lambda_x^2/\tau_0 \sim n_0^{-1}$

**к-т теплопроводности $\chi$**
**не зависит от концентрации**

- Суммарный поток тепла равен

$$j_{Qx} = \frac{\Delta Q_{\rightarrow} - \Delta Q_{\leftarrow}}{S\tau_0} \approx -\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\frac{c_V n_0}{N_A}\frac{\partial T}{\partial x} = -\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\rho c_V^{(\text{уд})}}_{\equiv \chi}\frac{\partial T}{\partial x}$$

одномерная задача

$$j_{Qx} = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}$$

$3D$ – обобщение

$$\mathbf{j}_Q = -\chi \, \mathrm{grad}\, T$$

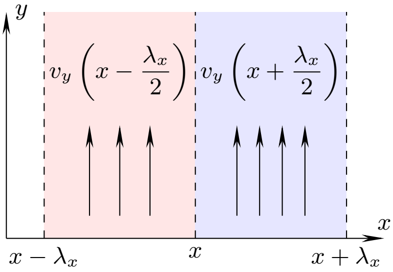
- Подставим $j_{Qx}$ в ЗСЭ для $w_Q \equiv n_0 E_0(T) = \rho c_V^{(\text{уд})} T$:

$$\frac{\partial w_Q}{\partial t} + \frac{\partial j_{Qx}}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial w_Q}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

уравнение теплопроводности

# Вязкость

случайные блуждания между регулярными потоками




- $x$-потоки *частиц* влево и вправо равны, но не равны потоки переносимых ими $y$-импульсов:

$$\Delta N_{\rightarrow} = \Delta N_{\leftarrow} \equiv \Delta N \approx \frac{1}{2} n_0 S \lambda_x$$

$$\Delta p_{y\substack{\rightarrow \\ \leftarrow}} = \Delta N \cdot m_0 v_y \left(x \mp \frac{\lambda_x}{2}\right)$$

- Суммарный поток $y$-импульса равен

$$(j_{py})_x = \frac{\Delta p_{y\rightarrow} - \Delta p_{y\leftarrow}}{S\tau_0} \equiv \frac{dF_{xy}}{dS} \approx -\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\rho}_{\equiv\eta} \frac{\partial v_y}{\partial x}$$

это $y$-компонента силы вязкого трения $\mathbf{F}_x$, действующая на единицу площадки $S_x$, ортогональной оси $Ox$.

- **Коэффициент динамической вязкости** $\eta$ в газах не зависит от концентрации, и пропорционален коэффициенту теплопроводности: $\chi = c_V^{(\text{уд})}\eta$

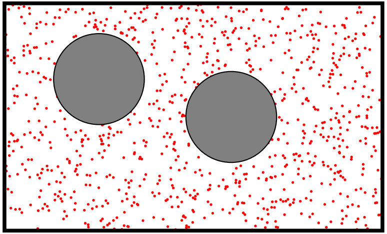
одномерная задача

$$\frac{dF_{xy}}{dS_x} = -\eta \frac{\partial v_y}{\partial x}$$

$3D$ – обобщение

$$\frac{dF_{ij}}{dS_i} = -\eta \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$$

# Броуновское движение



- инородные макрочастицы размером $10^3 - 10^5 d_{\text{мол}}$
- практически не взаимодействуют друг с другом
- двигаются хаотически из-за многочисленных соударений с молекулами

• Мелкие частицы в жидкости или газе испытывают заметное влияние от случайных соударений с молекулами, приводящее к их случайному блужданию — **броуновскому движению** (1827)

• Сами молекулы недоступны визуальному наблюдению, но, наблюдая за движением броуновских частиц, возможно оценить число молекул в единичном объеме

## ТЕОРИЯ ЭЙНШТЕЙНА-СМОЛУХОВСКОГО

• К-т вязкого трения сферической частицы радиуса $r_0$, согласно уравнениям классической гидродинамики

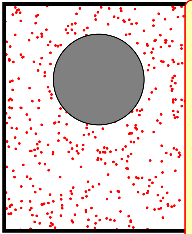
$$\gamma \equiv F_{\text{тр}}/v = 6\pi\eta r_0$$

• Случайное блуждание броуновской частицы и вязкость вещества имеют одну и ту же молекулярную природу. К-т диффузии случайного блуждания равен

$$D = RT/\gamma N_A$$

значение $R$ было измерено после договоренности, что 1 моль $\equiv$ 2 грамма $H_2$

# Броуновское движение



**а при чём здесь диффузия?**

стохастическое диф. ур-е Ланжевена

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} - \gamma\mathbf{v} + \mathbf{R},$$

где $\mathbf{F}$ — регулярная сила, $\mathbf{R}$ — случайная

можно показать, что

$$\left\langle |\dot{\mathbf{r}}|^2 \right\rangle (t) \to \mathrm{const} \equiv \frac{3RT}{mN_A} \text{ и } \left\langle |\mathbf{r}|^2 \right\rangle (t) = 6\frac{RT}{\gamma N_A} t$$

вместо этого можно рассматривать уравнение
для PDF координат броуновской частицы $w(\mathbf{r}, t)$:
(уравнение Эйнштейна-Фоккера-Планка)

$$\frac{\partial w}{\partial t} - \frac{RT}{\gamma N_A}\Delta w + \frac{\nabla(\mathbf{F}w)}{\gamma} = 0$$

при $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ получаем уравнение «диффузии» для $w(\mathbf{r}, t)$

• инородные м
размером $10^3$

• практически
ствуют друг с

• двигаются х
многочисленн
молекулами

спытывают за-
с молекулами,
—

у наблюдению,
частиц,
чном объеме

ковского

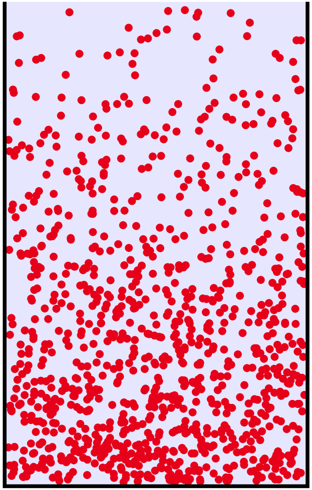
цы радиуса $r_0$,
динамики

ицы и вязкость
ую природу.
вен

$$D = RT/\gamma N_A$$

значение $R$ было измерено
после договоренности,
что 1 моль $\equiv$ 2 грамма $H_2$

# Опыты Перрена



мельчайшие шарики, взвешенные в глицерине

• И Эйнштейн (1905), и Перрен (1908) были убеждены, что термодинамические законы справедливы для молекул любых размеров, и даже не молекул вообще.

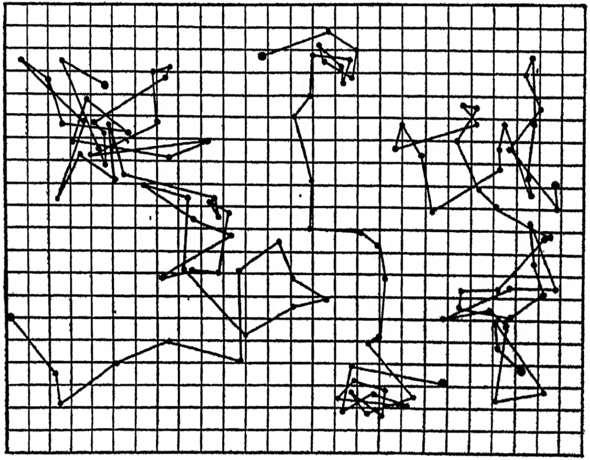
• Для проверки теории Эйнштейна, Перрен изготовил мельчайшие (0.2–5 мкм) шарики гуммигута (особой древесной смолы). Несколько месяцев ушло на центрифугирование шариков и их разделение по размерам.

• Перрен наблюдал хаотичное движение шариков, фокусируясь на различные горизонтальные слои. Удалось подтвердить, что средний квадрат смещения линейно растет со временем. Измеренный таким образом коэффициент диффузии позволил весьма точно рассчитать число Авогадро:

$$N_A = \frac{RT}{\gamma D} = \frac{RT}{6\pi\eta r_0 D} \approx 70.5 \times 10^{22} \text{ © J.B. Perrin}$$

• Перрен также измерял концентрации шариков на разных высотах, и гипотеза о применимости распределения Больцмана привела к схожим оценкам.

# Опыты Перрена



**опыты Перрена стали доказательством реальности молекул**