ЛЕКЦИЯ 11

Броуновское движение. Столкновение частиц. Диффузия

11.1. Уравнение движения частицы в среде

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{F} - \frac{1}{B}\dot{\vec{r}} \text{ — } \textbf{уравнение Ланжевена}.$$

Спроецируем его на ось x: $m\,\ddot{x} = F_x - \frac{1}{B}\dot{x}$.
Умножим все на x:

$$m\,x\,\ddot{x} = x\,F_x - \frac{1}{B}\,x\,\dot{x},$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\left(x^2\right) \;=\; 2\,x\,\dot{x}, \\ \frac{d^2}{dt^2}\left(x^2\right) \;=\; 2\,(\dot{x})^2 + 2\,x\,\ddot{x}\,; \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x\dot{x} = \frac{1}{2}\frac{dx^2}{dt}, \\ x\ddot{x} = \frac{1}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - \dot{x}^2\,; \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - m\dot{x}^2 = xF_x - \frac{1}{2B}\frac{dx^2}{dt}.$$

$$\frac{\overline{m\dot{x}^2}}{2} = \frac{KT}{2}, \quad \overline{xF_x} = 0 \text{ (т. к } x \text{ и } F_x \text{ — две независимые величины).}$$

$$\frac{m}{2}\frac{d^2\overline{x^2}}{dt^2} + \frac{1}{2B}\frac{d\overline{x^2}}{dt} = KT.$$

Обозначим для удобства

$$z = \frac{d\overline{x^2}}{dt} \quad \Rightarrow \quad \frac{dz}{dt} = \frac{2KT}{m} - \frac{z}{mB} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dz}{\frac{2KT}{m} - \frac{z}{mB}} = dt \quad \Rightarrow \quad \boxed{z(t) = 2KTB\left(1 - e^{-t/mB}\right)}.$$

$\eta = 10^{-2}$ П (Гауссова система, вязкость воды),

$$a = 10^{-4}\,\text{см}, \qquad m = \frac{4}{3}\pi a^3\rho \sim 10^{-11}\,\text{г}, \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{Bm} = \frac{6\pi\eta a}{m} \sim 10^6\,\text{с}^{-1}.$$

Если мы подставим все это в экспоненту, то для $t > 10^{-5}$ с $e^{-t/Bm} \ll 1$, следовательно,

$$z(t) = 2KTB = \frac{d\overline{x^2}}{dt} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\overline{x^2} = 2KTBt}$$

— **закон Эйнштейна – Смолуховского**.

$$\overline{x^2} = \frac{KT}{3\pi\eta a}\,t.$$

Другие координаты будут точно такими же.

Обозначим $KTB = D$ — коэффициент диффузии броуновской частицы. Тогда закон принимает вид: $\boxed{\overline{x^2} = 2Dt}$.

Если мы имеем дело с плоским слоем (двухмерный случай): $\overline{r^2} = 4Dt$, где $D = KTB = \frac{KT}{6\pi\eta a}$.

(трехмерный случай): $\overline{r^2} = 6Dt$.

11.2. Явления переноса.

За счет хаотического движения атомов и молекул переносится: масса (диффузия), энергия (теплопроводность), импульс (вязкость).

Длина свободного пробега — это расстояние, которая пробегает молекула от столкновения к столкновению. Рассматривать будем только двойные удары. Это явление не квантовое, длины волн де-Бройля каждой молекулы много меньше среднего расстояния между молекулами. Время свободного пробега много больше времени удара.

Среднее расстояние между частицами: $1/\sqrt[3]{n}$, где n!— концентрация. Картинка свободного полета частицы (все частицы неподвижны, кроме рассматриваемой): σ —

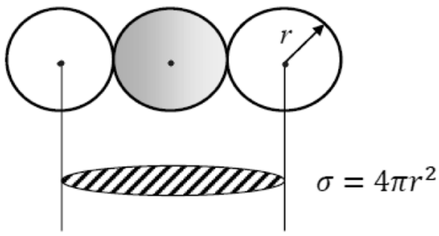

Рис. 11.1.

сечение столкновений, λ — длина свободного пробега, $\lambda\sigma$ — объем коридора, по которому частица пролетает без столкновений ($r \sim 3\text{Å}$).

$1 = \lambda\sigma n \rightarrow$ число встретившихся в коридоре частиц

$$\Rightarrow \quad \boxed{\lambda = \frac{1}{\sigma n}} \quad \lambda = \frac{1}{4\pi r^2 n}.$$

Кроме того:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\nu} \quad \Rightarrow \quad \nu = n\bar{v}\sigma,$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость, с которой движется частица, ν — частота ударов.

Относительная скорость движения частиц:

$$\overrightarrow{v_{\text{отн}}} = \vec{v} - \vec{v'}, \quad \overline{v^2_{\text{отн}}} = \overline{v^2} - \overline{v'^2} - \overline{2vv'\cos\alpha},$$

где

$$\overline{2vv'\cos\alpha} \rightarrow 0, \quad \Rightarrow \quad \overline{v_{\text{отн}}} = \sqrt{2}\,v, \quad \Rightarrow \quad \boxed{\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}}$$

— более точная оценка (учтена относительность движения).

Пример. Возьмем воздух:

$$T = 300K, \quad P = 10^6\,\text{дин}/\text{см}^2, \quad r \approx 10^{-8}\text{см}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \simeq 4\cdot 10^4\,\frac{\text{см}}{\text{с}},$$

$$\lambda = \frac{KT}{\sigma P} \quad \left(n = \frac{P}{KT}\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\lambda \sim 2\cdot 10^{-5}\,\text{см}}.$$

На самом деле длина свободного пробега зависит от температуры, но этой зависимостью обычно пренебрегают.

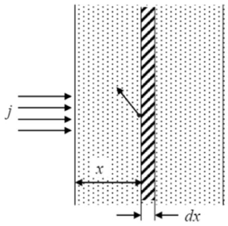

Рис. 11.2.

11.3. Закон Сазерленда

$\sigma = \sigma_0\left(1+\frac{\varsigma}{T}\right)$, ς — константа Сазерленда. Рассмотрим следующую ситуацию: есть некая среда, на которую направлен поток частиц. j — плотность потока частиц $\left[\frac{\text{число част.}}{\text{см}^2\,c}\right]$. Эти частицы рассеиваются на молекулах среды.

$$dj(x) = -j(x)\underbrace{\frac{dx}{\lambda}} = -j(x)\,dx\,\sigma n$$

(здесь $\frac{dx}{\lambda}$ — вероятность рассеяния частиц).

$$j(x) = j_0 e^{-x/\lambda}.$$

Запустим в среду N_0 частиц (испытаний), таким образом:

$$dN_{\text{расс}} = -dN = N_0\exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)\cdot\frac{dx}{\lambda},$$

Вероятность рассеяться:

$$d\omega(x) = \frac{dN_{\text{расс}}}{N_0} = e^{-\frac{x}{\lambda}}\cdot\frac{dx}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \quad \bar{x} = \frac{\int\limits_0^\infty x\exp\left(-x/\lambda\right)dx}{\int\limits_0^\infty \exp\left(-x/\lambda\right)dx} = \frac{\lambda^2}{\lambda} = \lambda \quad \Rightarrow \quad \bar{x} = \lambda$$

— удельная длина свободного пробега.

$$\overline{x^2} = \frac{\int\limits_0^\infty x^2\exp\left(-x/\lambda\right)dx}{\int\limits_0^\infty \exp\left(-x/\lambda\right)dx} = \frac{2\lambda^3}{\lambda} = 2\lambda^2 \quad \Rightarrow \quad \overline{x^2} = 2\lambda^2,$$

$\Rightarrow$ Дисперсия:

$$\sigma_x^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = 2\lambda^2 - \lambda^2 = \lambda^2 \quad \Rightarrow \quad \sigma_x = \lambda.$$

Относительная флуктуация длины свободного пробега:

$$\frac{\sqrt{\sigma_x^2}}{\bar{x}} = 1.$$

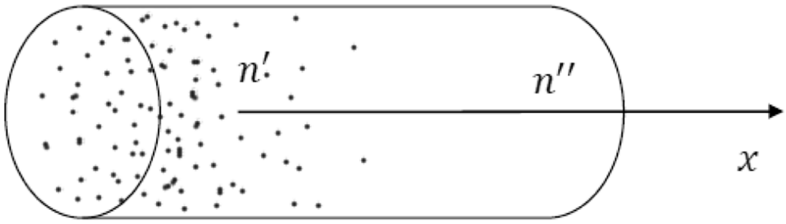

Рис. 11.3.

11.4. Самодиффузия

Рассмотрим одномерную самодиффузию — самодиффузию в трубе: поместим в нее один газ, но в начале трубы атомы будут «мечеными».

$$j\left[\frac{\text{г}}{\text{см}^2\cdot c}\right] \quad \text{или} \quad \left[\frac{\text{шт}}{\text{см}^2\cdot c}\right] \quad \text{или} \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^2\cdot \text{с}}\right].$$

Мы будем пользоваться вариантом j $\left[\frac{\text{шт}}{\text{см}^2\cdot\text{с}}\right]$.

$$j_x = -D\frac{\partial n_1}{\partial x} \text{ — **первый закон Фика**},$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial x} \simeq \frac{n^{''} - n^{'}}{l},$$

n_1 — концентрация «меченых» молекул, l — длина трубы.

Рассмотрим нестационарную диффузию **(второй закон Фика)**:

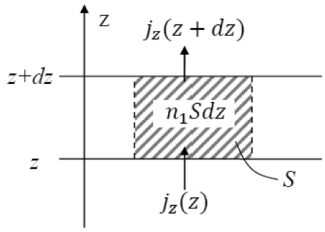

Рис. 11.4.

$n_1\, S\, dz$ — число частиц с концентрацией n_1, которые находятся в объеме между слоями z и $z + dz$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[n_1\, S\, dz\right] = S\, j_z(z) - S\, j_z(z+dz),$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{j_z(z+dz) - j_z(z)}{dz} = -\frac{\partial j}{\partial z},$$

$$\boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} =} - \frac{\partial}{\partial z}\left[-\frac{\partial n_1}{\partial z}\cdot D\right] \boxed{= D\,\frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}}$$

— **второй закон Фика** для нестационарной диффузии.

Выделим три площадки, находящиеся на равных расстояниях:

Рассматриваем движение молекул по трем осям x, y, z. Значит, вправо, по оси z движется $N/6$ молекул, или $\frac{1}{6}n\bar{v}$. Тогда за время dt через мерную площадку проходит поток:

$$j_z = \frac{1}{6}\left(n^{'} - n^{''}\right)\bar{v} = -D\,\frac{n^{'} - n^{''}}{2\lambda} \;\Rightarrow\; \boxed{D = \frac{1}{3}\lambda\,\bar{v}} \text{ — коэффициент диффузии.}$$

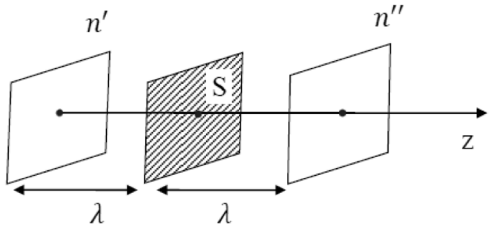

Рис. 11.5.

$$D \sim \frac{1}{n\sigma}\sqrt{T} \Rightarrow \sim \frac{T\sqrt{T}}{P\sigma}.$$

11.5. Диффузия заряженных частиц

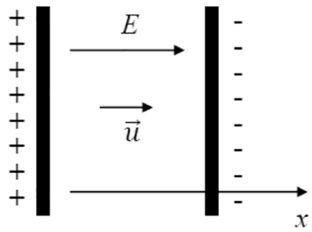

Рис. 11.6.

μ — подвижность заряженной частицы, B — подвижность не заряженной частицы

$$\Pi(x) = -F \cdot x = -eEx, (\text{ работа против сил поля}),$$

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{\Pi(x)}{KT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{eEx}{KT}\right).$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{eE}{KT} \cdot n\,; \quad j(x) = -\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{eE}{KT} \cdot D \cdot n$$

— в стационарном состоянии переноса вещества нет. Но есть два потока навстречу друг другу: один поток чисто диффузионный за счет разности концентраций частиц, а другой дрейфовый:

$$j_{\text{др}} = nu = n\mu E \ = j(x) = \frac{eE}{KT}Dn \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu = \frac{eD}{KT}} \quad \left(B = \frac{D}{KT}\right).$$

В атмосфере в гравитационном поле:

$$j_{\text{вверх}} = -D\frac{\partial n}{\partial z}\,; \quad j_{\text{вниз}} = n \cdot u = n \cdot B \cdot mg = n\frac{D}{KT}mg,$$

$$\Rightarrow \quad j_{\text{ввех}} = j_{\text{вниз}}, \text{ то}: \quad \frac{\partial n}{n} = -\frac{mg}{KT}dz.$$

$$\Rightarrow \quad n = n_0 \exp\left[-\frac{mgz}{KT}\right] \text{ — \textbf{формула Больцмана}}.$$

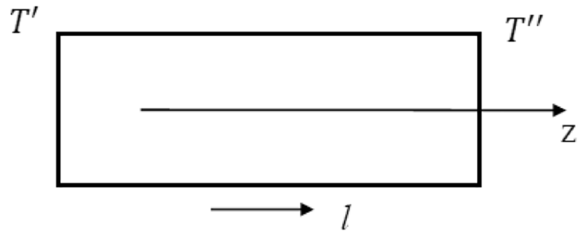

Рис. 11.7.

11.6. Теплопроводность

Рассмотрим одномерное перемещение

$$\boxed{j = -æ\frac{\partial T}{\partial x}}$$

— **закон Фурье**.

$$j\left[\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2\cdot\text{с}}\right]\ (\text{или}\ q),\quad æ\left[\frac{\text{эрг}}{\text{с}\cdot\text{см}\cdot\text{К}}\right]\ \text{— коэффициент теплопроводности.}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \approx \frac{T'' - T'}{l}\ \text{— градиент температуры.}$$

Коэффициент температуропроводности:

$$a = \frac{æ}{C_V}\left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right].$$

Берем три площадки:

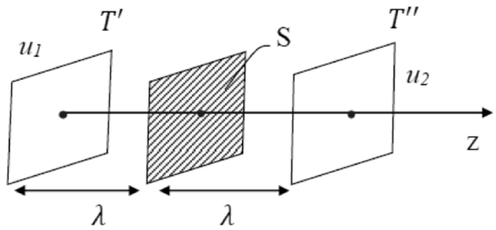

Рис. 11.8.

u_1, u_2 — внутренняя энергия на этих уровнях. $u_1 = \frac{i}{2}KT'$ $u_2 = \frac{i}{2}KT''$.

$$\underbrace{j_1}_{\text{слева направо}} = \frac{1}{6}n\bar{v}u_1\,;\quad \underbrace{j_1}_{\text{справа налево}} = \frac{1}{6}n\bar{v}u_1\,;\qquad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow\quad j = \frac{1}{6}n\bar{v}(u_1 - u_2) = \frac{1}{6}n\bar{v}\frac{i}{2}K(T'' - T') = -æ\,\frac{T'' - T'}{2\lambda}\quad\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\quad \frac{i}{2}K = C_V^{1\ \text{молекулы}} æ = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda C_V^{1\ \text{молекулы}}.$$

Умножим и разделим последнее выражение на массу одной молекулы m:

$$\boxed{æ = \frac{1}{3}\,\lambda\,\rho\,\bar{v}\,C_V^{\text{уд}}.}$$

$$æ \sim \frac{1}{n\sigma} mn \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \cdot \frac{iK}{2m} \sim \frac{1}{\sqrt{m}} \quad \text{(при T=const).} \qquad \left(\text{Здесь } \bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}\right),$$

$$\boxed{æ \sim \frac{1}{\sqrt{m}}, \quad \text{T=const}}$$

если газ никак не меняется: $æ \sim \sqrt{T}$.