МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 539.1

А.А. Ильиных, Е.С. Баев

ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИН СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ. ПОПЕРЕЧНОЕ СЕЧЕНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

На основе закона распределения длин свободного пробега возможен единый подход к определению таких величин, как средняя длина свободного пробега $< l >$, среднее время свободного пробега $<\tau>$, среднее число столкновений молекулы за 1 с $<\nu'>$. Отсутствие такого подхода иногда приводит к ошибочным выводам. Например, за среднюю величину времени свободного пробега берут

$$<\tau>=<l>/<v>, \qquad (1)$$

где $<\upsilon>$ – средняя арифметическая скорость молекул.

Хотя, уже исходя из определения средней путевой скорости $<\upsilon_S>$, следовало бы ожидать другое. Согласно определению

$$\left\langle \upsilon_S \right\rangle = \lim_{N\to\infty}\left[\sum_{i=1}^{N} r_i \left(\sum_{j=1}^{N} t_j\right)^{-1}\right],$$

где r_i, t_j – длина и время свободного пробега молекулы; N – число свободных пробегов молекулы.

Откуда следует

$$<\tau>=<l>/<\upsilon_S>.. \qquad (2)$$

Получим выражение для $<\tau>$ на основе применения закона распределения длин свободного пробега молекул. Убедимся в верности (2).

Плотность вероятности распределения длин свободного пробега молекул в этом законе имеет вид:

$$b=\sigma\cdot n\cdot exp(-\sigma\cdot n\cdot r), \qquad (3)$$

где σ – поперечное сечение столкновения; n – концентрация молекул; r – расстояние, отсчитываемое от точки предыдущего столкновения до точки последующего столкновения (длина свободного пробега).

Вероятность столкновения на участке пробега с границами от 0 до $r = 4\ l$ равна 0,98, а на участке с границами от 0 до ∞ равна 1.

Найдем выражение для средней длины свободного пробега:

$$\left\langle l\right\rangle = \left\langle r\right\rangle = \int_0^\infty rbdr = (\sigma n)^{-1}. \qquad (4)$$

В отличие от [1], мы не будем вводить понятие относительной скорости свободного пробега. В общем случае у молекул моменты времени начала движения к месту их столкновения друг с другом разные, а как известно относительную скорость движения в обычном понимании можно ввести, если эти моменты времени одинаковы. Следовательно, будем считать

$$\tau = r\cdot\upsilon^{-1},$$

где τ – время свободного пробега; r – его длина; υ – скорость движения молекулы.

Используя (3) и функцию распределения скоростей $f(\upsilon)$ Максвелла, найдем среднее время свободного пробега

$$<\tau> = <l>\cdot<\upsilon^{-1}>,$$

где

$$\left\langle \upsilon^{-1}\right\rangle = \int_0^\infty \upsilon^{-1} f(\upsilon)d\upsilon = \left(\frac{2}{\pi}\frac{m}{kT}\right)^{\frac{1}{2}};$$

m – масса молекулы; T – температура газа; k – постоянная Больцмана.

Сравнивая с (2), получим

$$\left\langle \upsilon_S\right\rangle = \left(\frac{\pi kT}{2m}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (5)$$

Так как $<\upsilon> > <\upsilon_S>$, то выражение (1) дает заниженное значение среднего времени свободного пробега. Найдем среднюю частоту столкновений молекулы

$$\nu = \upsilon\cdot r^{-1},$$

где ν – частота столкновений молекулы при движении со скоростью υ.

Используя (3) и функцию распределения скоростей $f(\upsilon)$ Максвелла, получим

Таблица 1. Сравнение поперечных сечений, вычисленных по формулам (6), (7), (9)

Газ	$d\cdot 10^9$	ρ	$D\cdot 10^4$	$\sigma_1\cdot 10^{18}$	$\sigma_э\cdot 10^{18}$	$\sigma_2\cdot 10^{18}$
	м	кг·м$^{-3}$	м^2·с$^{-1}$	м^2	м^2	м^2
He	0,22	0,178	1,62	0,152	0,092	0,215
Ar	0,35	1,781	0,156	0,385	0,308	0,544
H_2	0,28	0,089	1,28	0,246	0,165	0,348
N_2	0,38	1,246	0,17	0,454	0,333	0,642
O_2	0,36	1,425	0,18	0,407	0,294	0,576
CO_2	0,45	1,977	0,097	0,636	0,464	0,899

$$\langle\nu\rangle = \langle\upsilon\rangle\cdot\langle r^{-1}\rangle = \frac{\langle\upsilon\rangle}{\langle l\rangle}\int_0^\infty \frac{dx}{xe^x},$$

где $x = \sigma\cdot n\cdot r$.

Хотя принято считать, что

$$\langle\nu\rangle = \langle\upsilon\rangle / \langle l\rangle.$$

Таким образом, все полученное убеждает нас в плодотворности использования закона распределения длин свободного пробега молекул.

Основным параметром этого закона является σ – поперечное сечение столкновения.

Оценим величину поперечного сечения столкновения «сферических» молекул диаметром d. Будем считать, что объем V, связанный со свободным пробегом r молекулы (объем «тоннеля» длиной r и радиусом $d/2$), равен

$$V = \frac{\pi}{4}d^2 r.$$

Тогда объем такого тоннеля длиной $4\langle l\rangle$

$$V_0 = \frac{\pi}{4}d^2\cdot 4\langle l\rangle,$$

соответствует вероятности столкновения 0,98. Предположим, что он равен величине объема, которая приходится на одну молекулу в объеме, занимаемом газом. В этом случае получим, что

$$\pi d^2\langle l\rangle = n^{-1},$$

где n – концентрация молекул.

Следовательно,

$$\langle l\rangle = \left(\pi d^2\cdot n\right)^{-1}.$$

Согласно (4) получим, что

$$\sigma = \pi d^2. \qquad (6)$$

Внести коррективы в полученную оценку величины поперечного сечения столкновения σ можно на основе экспериментальных данных по величине коэффициента самодиффузии, который напрямую зависит от $\langle l\rangle$:

$$D = \frac{1}{3}\langle\upsilon\rangle\langle l\rangle.$$

Из этого выражения:

$$\langle l\rangle = 3D\langle\upsilon\rangle^{-1},$$

откуда согласно (4) следует

$$\sigma = (3Dn)^{-1}\langle\upsilon\rangle. \qquad (7)$$

На данный момент принято считать, что [1]

$$\langle l\rangle = \left(\sqrt{2}\pi d^2 n\right)^{-1}. \qquad (8)$$

В этом случае согласно (4)

$$\sigma = \sqrt{2}\pi d^2. \qquad (9)$$

В табл. 1 поперечные сечения, соответствующие (6), (7), (9), обозначены соответственно как σ_1, $\sigma_э$, σ_2.

Видим, что значения σ_1 ближе к значениям $\sigma_э$ по сравнению со значением σ_2.

Сравнение значений σ_1 с $\sigma_э$ наводит на мысль, что

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{\sqrt{2}} = \frac{\pi d^2}{\sqrt{2}}. \qquad (10)$$

В этом случае согласно (4)

$$\langle l\rangle = \frac{\sqrt{2}}{\pi d^2 n}. \qquad (11)$$

Таблица 2. Сравнение относительных погрешностей, вычисленных значений σ

Газ	ε_1	ε_2	ε_3
	%	%	%
He	65	134	17
Ar	25	77	12
H_2	49	111	5
N_2	36	93	4
O_2	38	96	2
CO_2	37	94	3

В табл. 2 относительные погрешности вычисленных значений σ по (6), (9), (10), обозначены соответственно ε_1, ε_2, ε_3.

$$\varepsilon = \frac{\left|\sigma - \sigma_э\right|}{\sigma_э}.$$

Сравнение ε_1, ε_2, ε_3 приводит нас к выводу, что результатом корректировки выражения для σ (6) можем считать выражение (10). Следовательно, выражением для средней длины свободного пробега будет (11).

Экспериментальные данные взяты из справочника [2] для нормальных условий газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеев, А. Н.* Молекулярная физика. – М. : Высш. шк., 1987. – 360 с.
2. *Григорьев, И. С.* Физические величины / И. С. Григорьев, Е. З. Мелихова. – М. : Энергоиздат, 1991. – 1232 с.

Авторы статьи:

Ильиных
Алексей Анисимович
- ст. преп. каф.физики КузГТУ,
Тел. 3842- 58-30-80

Баев
Евгений Сергеевич
- студент гр. ГО-061 КузГТУ
Тел. 3842- 58-30-80