

## ЛЕКЦИЯ № 5

### ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

*Макро- и микросостояния. Статистический вес.*

*Равновесные и неравновесные состояния.*

*Необратимые процессы. Энтропия.*

*Формулировка второго начала термодинамики.*

*Третье начало термодинамики*

Существует несколько различных формулировок второго начала термодинамики, которые эквивалентны между собой. Исторически второе начало термодинамики возникло на основе анализа работы тепловых машин, и формулировки второго начала термодинамики (Клаузиуса, Кельвина, Освальда) так или иначе связаны с принципиальными ограничениями, накладываемыми на превращение тепловой энергии (энергии хаотического, неупорядоченного движения) в механическую работу.

В современной термодинамике второе начало формулируется как закон возрастания энтропии.

Понятие энтропии можно четко и ясно сформулировать в рамках статистической термодинамики, где энтропия  $S$  определяется как величина, пропорциональная натуральному логарифму числа квантовых состояний  $\Omega$ , доступных для системы:

$$S \equiv k \ln \Omega, \quad (5.1)$$

здесь  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана.

В классической механике нет аналога квантового состояния, поэтому возникает вопрос: «Что же именно мы должны подсчитать, как найти величину  $\Omega$  – число квантовых состояний?» Без некоторого привлечения понятий квантовой механики при подсчете энтропии реальных физических систем здесь принципиально нельзя обойтись.

Квантовая физика будет изложена в следующих разделах конспектов, поэтому для иллюстрации статистического определения энтропии мы воспользуемся простейшей моделью.

## § 1. Макро- и микросостояния. Статистический вес

**Макросостояние** – это состояние тела, содержащего огромное число частиц ( $N \sim N_A$ ), *заданное с помощью макроскопических величин, характеризующих все тело в целом*. Такими величинами могут быть давление  $p$ , объем  $V$ , температура  $T$ , внутренняя энергия  $U$ .

Задать **микросостояние** – это значит задать состояния всех частиц, из которых состоит макроскопическое тело.

В классической механике состояние материальной точки считается заданным, если задан ее радиус-вектор  $\vec{r}$  и вектор ее скорости  $\vec{v}$ . Величины  $\vec{r}$  и  $\vec{v}$  изменяются с течением времени *непрерывно*, поэтому в рамках классической механики нельзя ввести понятие «**число состояний, в которых может находиться частица**». Такая возможность появляется при описании микрочастиц на более глубоком, квантовом уровне, где величины, характеризующие состояние микрочастиц, изменяются скачкообразно, дискретно.

**Статистический вес (статвес)** – это число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

Мы будем обозначать статвес греческой буквой  $\Omega$ .

Рассмотрим простую модель, иллюстрирующую понятия макро-, микросостояния, статистического веса.

Пусть идеальный газ состоит из  $N$  частиц, помещенных в сосуд, разделенный пополам перегородкой. В перегородке имеется небольшое отверстие, через которое молекулы могут случайным образом переходить из левой половины в правую и обратно (рис. 5.1).

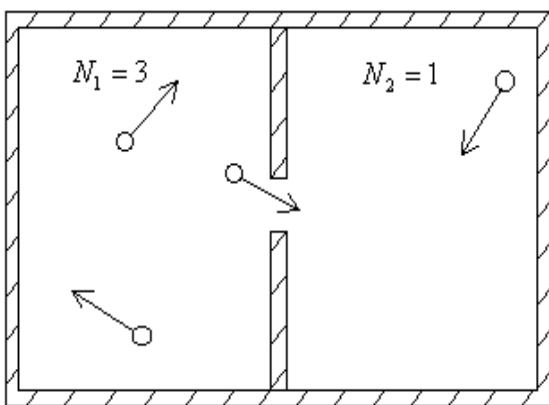


Рис. 5.1

Макросостояние будем задавать числом молекул  $N$  в левой половине сосуда (тогда будет известно и число молекул в правой половине  $N_2 = N - N_1$ ). Так как давление идеального газа

$$p = nkT,$$

то при заданном объеме сосуда  $V$  и температуре газа  $T$  такой способ задания макросостояния определяет величину давления  $p$  в левой и правой половине сосуда. Таким образом, макросостояние будет иметь определенные значения трех параметров состояния:  $p$ ,  $V$ ,  $T$ .

Для задания микросостояний будем считать, что частицы чем-то отличаются друг от друга и мы их сможем пронумеровать.

Микросостояние в нашей модели будем считать заданным, если известны номера молекул, находящихся слева от перегородки (разумеется, при этом известны и номера молекул, находящихся справа). Ясно, что такое задание микросостояния не является полным, но для иллюстрации нужных нам понятий это достаточно хорошая модель.

Рассмотрим простейший случай, когда число молекул  $N = 4$ . Все возможные комбинации для этого случая представлены на рис. 5.2.

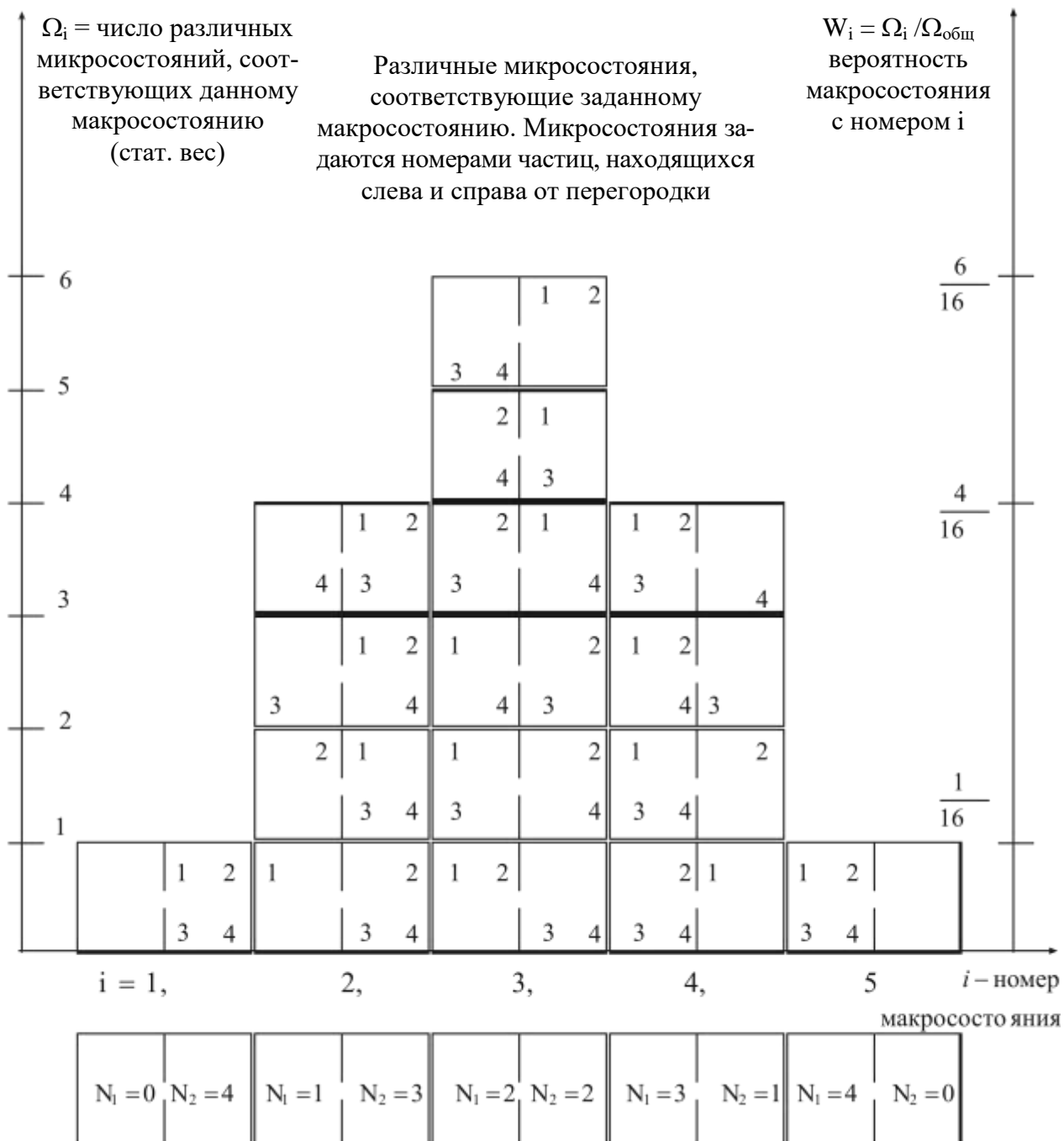
В прямоугольниках, изображающих сосуд с перегородкой, цифрами обозначены номера молекул, находящихся по обе стороны перегородки. Каждый такой прямоугольник с молекулами обозначает определенное микросостояние.

Прямоугольники микросостояний сгруппированы в столбики, соответствующие разным макросостояниям. Макросостояния (их у нас пять) обозначены прямоугольниками с цифрами, обозначающими число молекул слева и справа от перегородки. Всего микросостояний  $16 = 2^4$ , так как каждая молекула, независимо от других, может находиться в двух положениях: слева и справа. Молекул 4, значит общее число микросостояний  $\Omega_{\text{общ}} = 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^4 = 16$ . Высота столбиков микросостояний дает число различных микросостояний  $\Omega_i$ , соответствующих заданному макросостоянию с номером  $i$ .

Предположим, что все 16 микросостояний рассматриваемой системы *равновероятны*, т. е. встречаются с одинаковой частотой (это предположение носит название *эргодической гипотезы*). Тогда вероятность (2.2) реализации макросостояния с номером  $i$  будет пропорциональна статвесу  $\Omega_i$  этого состояния:

$$w_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\text{общ}}}. \quad (5.2)$$

Из рассмотренного примера видно, что с наименьшей вероятностью ( $1/16$ ) реализуются состояния с  $N_1 = 0, N_2 = 4$  и с  $N_1 = 4, N_2 = 0$ , т. е. макросостояния с крайне неравномерным распределением молекул между половинками сосуда. Наибольшая вероятность у макросостояния с номером  $i = 3$ , где слева и справа от перегородки находится одинаковое число молекул.



Различные макросостояния, они задаются числами  $N_1$  и  $N_2$ ,  
 $N_1$  – число частиц слева от перегородки;  
 $N_2$  – число частиц справа от перегородки.  
 $\Omega_{\text{общ}}$  – общее число микросостояний.  
 $\Omega_{\text{общ}} = 2^N$ , где  $N$  – число частиц. У нас  $N = 4$ ,  $\Omega_{\text{общ}} = 2^4 = 16$

Рис. 5.2

Можно показать, что число микросостояний  $\Omega_i = (N_1, N - N_1)$  нашей модельной системы для произвольного числа молекул  $N$  определяется следующим способом:

$$\Omega_i(N_{1_i}, N - N_{1_i}) = \frac{N!}{N_{1_i}!(N - N_{1_i})!},$$

здесь  $N!$  – произведение всех целых чисел от единицы до  $N$ , т. е.  $N! \equiv 1, 2, 3, \dots (N-1) \cdot N$  (читается как «эн факториал»). При увеличении числа частиц как растет общее число микросостояний  $\Omega_{\text{общ}} = 2^N$ , так и увеличивается разница в статистических весах  $\Omega_i$  различных макросостояний. Для  $N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  1/моль, вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда:

$$w_1 = \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{общ}}} \approx \frac{1}{2^{10^{23}}} \approx \frac{1}{10^{3 \cdot 10^{22}}}.$$

Это число настолько мало, что можно считать, что такое событие никогда не произойдет.

## **§ 2. Равновесные и неравновесные состояния. Необратимые процессы**

Макроскопическая система, состоящая из большого числа частиц ( $N \sim N_A$ ), согласно эргодической гипотезе, проводит одинаковое время во всех своих микросостояниях. В результате с большей вероятностью реализуются макросостояния с наибольшим статистическим весом, в этих макросостояниях система проводит большую часть своего времени. Иногда система случайным образом оказывается в макросостояниях с меньшим статвесом, но так как статвес их мал, проводит в них незначительную часть своего времени. При этом физические величины, характеризующие систему, испытывают кратковременные отклонения от своих средних значений. Такие отклонения называются *флуктуациями*.

**Равновесным** называется такое макроскопическое состояние системы, которое не имеет тенденции к изменению с течением времени. Ясно, что равновесное макросостояние – это такое состояние, которое реализуется наибольшим числом микросостояний, т. е. статвес равновесного состояния максимален.

Неравновесные состояния – это состояния со статвесом меньшим, чем у равновесного. В неравновесном состоянии система находится тем меньше, чем меньше его статвес.

**Необратимым** называется процесс, обратный которому маловероятен.

Если собрать все молекулы в одной половине сосуда и убрать перегородку, то газ распространится на весь сосуд. Вероятность того, что он вновь соберется в одной половине сосуда, как мы подсчитали в конце раздела предыдущего параграфа, исчезающе мала, можно считать, что такой процесс никогда не произойдет.

### **§ 3. Энтропия. Формулировка второго начала термодинамики. Третье начало термодинамики**

Энтропия  $S$  определяется как натуральный логарифм статистического веса макросостояния, умноженный на постоянную Больцмана:

$$\boxed{S \equiv k \ln \Omega}. \quad (5.1)$$

Это выражение для энтропии получено Л. Больцманом, и формула носит название формулы Больцмана.

Статистический вес  $\Omega$  – это число доступных квантовых состояний для системы, находящейся в данном макросостоянии.

Число состояний  $\Omega$  и логарифм от него – величины безразмерные, следовательно, размерность энтропии определяется размерностью постоянной Больцмана  $k$  – Дж/К.

Логарифм, как известно, функция монотонная, следовательно, свойства энтропии определяются свойствами макросостояния:

1) энтропия изолированной системы возрастает при протекании необратимого процесса (так как при этом возрастает статвес макросостояния);

2) энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна (это свойство энтропии также связано со статвесом, который максимален в равновесном состоянии).

***Второе начало термодинамики утверждает, что энтропия изолированной системы не может убывать.***

Второе начало термодинамики называется ***законом возрастания энтропии.***

**Энтропия и количество тепла, получаемое системой, связаны между собой.**

Можно показать, что если система получает в обратимом процессе количество тепла  $\delta Q$  при температуре  $T$ , то ее энтропия возрастает на величину

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}} \text{ (для обратимого процесса)}. \quad (5.3)$$

Для необратимого процесса энтропия возрастает и за счёт необратимости, и за счёт возможного получения количества тепла  $\delta Q$  при температуре  $T$ .

Тогда

$$\boxed{dS > \frac{\delta Q}{T}} \text{ (для необратимого процесса).}$$

*Связаны между собой также энтропия и беспорядок.*

*Упорядоченным называют состояние, осуществляемое малым числом способов, т. е. у упорядоченного состояния статвес (5.2) мал, значит, мала и энтропия (5.1).*

*Беспорядочное, или случайное, состояние – это состояние, которое может реализовываться большим числом способов.*

Значит, энтропия беспорядочного состояния велика.

Таким образом, энтропия может служить мерой беспорядка в системе.

С ростом температуры растёт энтропия системы, уменьшается ее упорядоченность.

Энтропия *отдельных частей* изолированной системы *может уменьшаться*. Но происходит это только в том случае, если в результате *взаимодействия* этих выделенных *неизолированных (открытых)* частей системы с остальными частями энтропия последних *увеличивается* так, что в результате энтропия всей изолированной системы возрастает. Можно сказать, что *упорядоченность* этих отдельных частей системы может возрасти, но *только за счёт увеличения беспорядка у соседей*.

В последнее время в науке развивается направление, связанное с изучением пространственно-временного упорядочивания в различных системах. Это направление называется **синергетикой**. Термин «синергетика» ввёл немецкий физик Герман Хакен. Греческое слово *Sinergetike* означает «сотрудничество, совместное действие». Синергетика является теорией *самоорганизации*. Под самоорганизацией понимают процессы спонтанного перехода открытых неравновесных систем от неупорядоченного состояния к упорядоченному за счёт совместного действия большого числа элементарных подсистем, составляющих макроскопическую систему.

## Третье начало термодинамики

При абсолютном нуле все квантовые системы переходят в основное состояние. Если оно единственное, то его статвес равен единице и энтропия

$$S = k \ln 1 = 0.$$

Значит, энтропия всякого тела стремится к нулю при стремлении к нулю абсолютной температуры, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (5.4)$$

Это утверждение называется третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста.

### § 4. Энтропия идеального газа

Для обратимого процесса

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \text{ см. (5.3).}$$

Из первого начала термодинамики (4.6), примененного к идеальному газу (4.12), следует, что:

$$\delta Q = dU + pdV = \frac{m}{M} C_V dT + pdV.$$

Объединяя эти равенства, получим:

$$dS = \frac{m}{M} C_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}. \quad (5.5)$$

Заменим  $\frac{p}{T} = \frac{m}{M} R \frac{1}{V}$  (см. (1.2), уравнение Клапейрона – Менделеева).

Тогда

$$dS = \frac{m}{M} \left( C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right).$$

После интегрирования получим:

$$\Delta S = \frac{m}{M} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (5.6)$$

## ИТОГИ ЛЕКЦИИ № 5

1. Макросостояние тела, содержащего огромное число частиц ( $N \sim N_A$ ), – это состояние, заданное с помощью макроскопических величин, характеризующее все тело в целом.

Задать микросостояние – значит, задать состояния всех частиц, из которых состоит макроскопическое тело.

2. Статистический вес макросостояния (статвес  $\Omega$ ) – это число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Эргодическая гипотеза утверждает: все микросостояния макросистемы равновероятны. Поэтому вероятность реализации макросостояния с номером  $i$  пропорциональна статвесу  $\Omega_i$  этого состояния:

$$w_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\text{общ}}},$$

где  $\Omega_{\text{общ}}$  – общее число микросостояний.

3. В рамках статистической физики энтропия  $S$  макросистемы – это натуральный логарифм статистического веса этого состояния, умноженный на постоянную Больцмана (5.1):

$$S \equiv k \ln \Omega,$$

где  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

4. Равновесным называется такое состояние макросистемы, которое не имеет тенденции к изменению с течением времени. Статвес равновесного состояния максимален. Соответственно, и энтропия равновесного состояния максимальна. Неравновесные состояния – это состояния со статвесом меньшим, чем у равновесного и, соответственно, с энтропией меньшей, чем у равновесного состояния.

5. Необратимым называется процесс, обратный которому маловероятен. Энтропия изолированной системы возрастает при протекании необратимого процесса, поэтому второе начало термодинамики называют законом возрастания энтропии. Энтропия изолированной системы не может убывать, она или возрастает, или остается постоянной.

6. Энтропия и количество тепла, получаемого системой в обратимом процессе, связаны между собой соотношением (5.3):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Для необратимого процесса:

$$\boxed{dS > \frac{\delta Q}{T}}.$$

7. Энтропия всякого тела стремится к нулю при стремлении к нулю абсолютной температуры:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Это утверждение называется третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста.

8. В случае обратимого процесса для идеального газа приращение энтропии дается формулой (5.6):

$$\Delta S = \frac{m}{M} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

## ЛЕКЦИЯ № 6

### ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ДИФФУЗИИ И ДРУГИХ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

*Эффективный диаметр молекул.*

*Средняя длина свободного пробега.*

*Диффузия. Закон Фика. Самодиффузия в газах.*

*О физической кинетике других неравновесных процессов*

Статистическая физика и термодинамика, каждая своим способом, изучают равновесные состояния физических систем и обратимые процессы, происходящие в них.

Аналогично **физическая кинетика и термодинамика неравновесных процессов**, каждая своим способом, изучают процессы в неравновесных системах. **Термодинамика неравновесных процессов** дает общую феноменологическую теорию макроскопического описания неравновесных процессов. В отличие от термодинамики неравновесных процессов, физическая кинетика исходит из представлений о молекулярном строении рассматриваемых физических систем и силах взаимодействия между молекулами.

#### § 1. Эффективный диаметр молекул

Как мы знаем из основных положений молекулярно-кинетической теории, молекулы на близких расстояниях отталкиваются друг от друга.

Движение двух молекул, летящих навстречу друг другу, проще проанализировать, если использовать закон сохранения механической энергии применительно к этим молекулам. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул  $W_{\text{п}}(r)$  изображена на рис. 6.1. На расстоянии  $r_0$  потенциальная энергия достигает минимума, а силы взаимодействия обращаются в ноль.

При большом расстоянии между молекулами ( $r \gg r_0$ )  $W_{\text{п}} = 0$ , в этом случае их полная энергия  $W$  является суммой их кинетических энергий. При сближении молекул сначала, до точки  $r_0$ , действуют силы притяжения, затем – силы отталкивания. За счет работы сил от-

талкивания кинетическая энергия молекул уменьшается, и при некотором расстоянии молекулы на мгновение останавливаются.

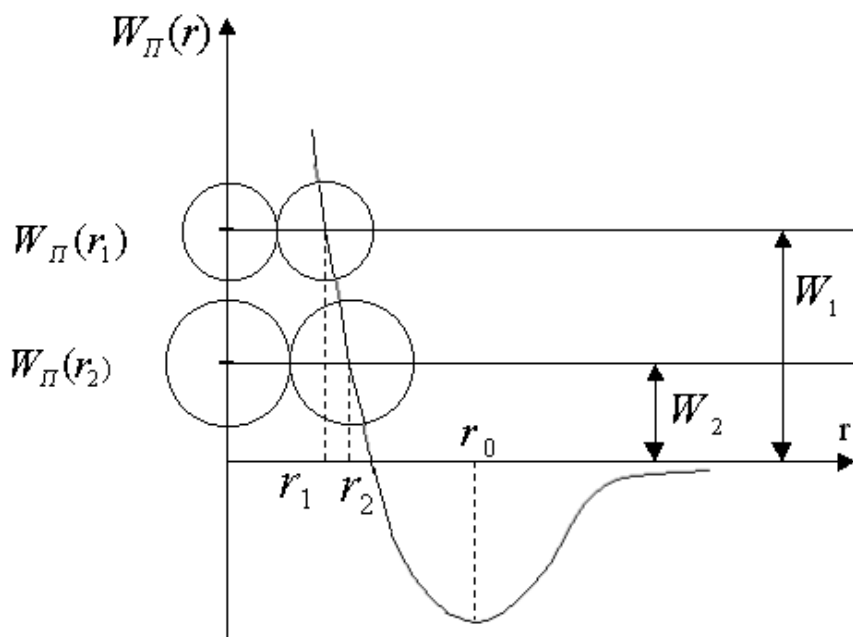


Рис. 6.1

В этот момент времени полная энергия молекул  $W$  равна потенциальной энергии их взаимодействия  $W_{\Pi}(r)$ . Ясно, что с увеличением полной энергии минимальное расстояние, на которое могут сблизиться молекулы, уменьшается. Так, на приведенном рисунке полная энергия  $W_1$  больше

полной энергии  $W_2$ . Поэтому расстояние  $r_1$ , на которое могут сблизиться молекулы с энергией  $W_1$ , меньше, чем расстояние  $r_2$ , на которое сближаются молекулы с энергией  $W_2$ .

В случае соударения двух одинаковых шаров минимальное расстояние между центрами шаров равно их диаметру. Поэтому **эффективным диаметром молекулы  $d$  называют минимальное расстояние, на которое сближаются при соударении центры двух молекул.**

Ясно, что эффективный диаметр молекул зависит от скорости их сближения (кинетической энергии на большом расстоянии), а значит – от температуры.

## § 2. Средняя длина свободного пробега

Будем считать молекулы шарами с диаметром  $d$ , равным эффективному диаметру. Будем также считать, что все молекулы движутся в случайных направлениях с одинаковой скоростью, равной средней скорости  $\langle v \rangle$ . Тогда средняя длина свободного пробега  $\lambda$  будет связана со средней скоростью молекул  $\langle v \rangle$  простой формулой:

$$\lambda = \langle v \rangle \tau, \quad (6.1)$$

здесь  $\tau$  – среднее время свободного пробега, т. е. среднее время, в течение которого молекула движется между двумя последовательными соударениями. Иными словами, за время  $\tau$  молекула в среднем испытывает одно столкновение.

Величина  $\tau$  зависит от числа молекул в единице объема  $n$  (концентрации), их эффективного диаметра  $d$  и средней относительной скорости  $v_{\text{отн}}$  сталкивающихся молекул.

Средняя относительная скорость движения молекул  $v_{\text{отн}}$  больше, чем их средняя скорость  $\langle v \rangle$ . Можно показать, что:

$$v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

На рис. 6.2 проиллюстрирован процесс столкновения двух молекул в системе отсчета, где молекула 2 покоится. Молекула 1 может столкнуться с молекулой 2, если центр молекулы 2 расположен от линии движения молекулы 1 не дальше чем  $d$  – эффективный диаметр молекул. Это значит, что в объеме изображенного на рисунке цилиндра в среднем должна находиться одна молекула.

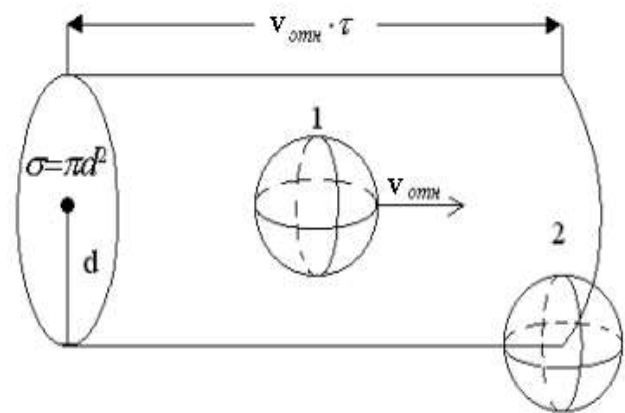


Рис. 6.2

Обозначим площадь основания этого цилиндра буквой  $\sigma$ . Величина  $\sigma$  называется полным сечением столкновения двух молекул. Объем будет равен  $\sigma \cdot (v_{\text{отн}} \cdot \tau)$ . Умножив этот объем на концентрацию  $n$ , мы получим число молекул  $N$  в объеме изображенного цилиндра, которое, как сказано выше, должно быть равно единице (одно столкновение за время  $\tau$ !), т. е.

$$\sigma(v_{\text{отн}} \tau)n = 1.$$

Откуда

$$\tau = \frac{1}{n\sigma v_{\text{отн}}}. \quad (6.2)$$

Подставляя сюда  $v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \langle v \rangle$ , получим:

$$\tau = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2} \langle v \rangle}. \quad (6.3)$$

Подставив в формулу для  $\lambda$  из (6.1) величину  $\tau$  из (6.3), получим формулу, связывающую длину свободного пробега с концентрацией молекул и полным сечением столкновения  $\sigma$ :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}.$$

Напомним, что  $\sigma = \pi \cdot d^2$ , а  $d$  – эффективный диаметр молекулы, он уменьшается с ростом температуры.

Так как по формуле (1.5):

$$p = nkT,$$

то для  $\lambda$  получим:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}. \quad (6.4)$$

Оценим  $\lambda$  для газа, находящегося при **нормальных условиях** ( $p = 1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$ ,  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ К}$ ).

Примем, что эффективный диаметр молекул  $d \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , тогда

$$\lambda = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{\sqrt{2}\pi(2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^5} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Таким образом,  $\lambda \gg d$ , т. е. при обычных условиях молекула пролетает относительно большое расстояние прежде, чем столкнется с другой молекулой.

### § 3. Диффузия. Закон Фика

**Диффузией** называется самопроизвольное выравнивание концентрации смеси различных веществ, происходящее вследствие теплового движения частиц вещества.

Диффузия происходит в направлении уменьшения концентрации вещества и ведет к равномерному распределению его по занимаемому объему.

Плотность потока молекул  $j$  – это отношение числа молекул  $dN$ , прошедших за время  $dt$  через площадку  $dS_{\perp}$ , расположенную перпендикулярно движению молекул, к  $dt$  и  $dS_{\perp}$ , т. е.:

$$\boxed{j \equiv \frac{dN}{dt dS_{\perp}}}, \quad (6.5)$$

$$[j] = \frac{1}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}.$$

Опытным путем установлено, что в случае, когда  $n = n(z)$ :

$$\boxed{j = -D \frac{dn}{dz}}, \quad (6.6)$$

здесь  $D$  – коэффициент диффузии, его размерность  $[D] = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ ;

$\frac{dn}{dz}$  – градиент концентрации молекул (при  $n = n(z)$ ).

Приведенная связь плотности потока молекул с градиентом концентрации носит название **закона Фика**. Здесь записан закон Фика для случая, когда концентрация  $n$  зависит только от одной пространственной переменной  $z$ .

#### § 4. Самодиффузия в газах

Рассмотрим газ, состоящий из двух почти одинаковых, но отличающихся друг от друга компонент (например, ядра атомов у одной компоненты являются радиоактивными).

Пусть концентрация  $n_1$  первой компоненты зависит от одной координаты, скажем

$$n_1 = n_1(z) \neq \text{const}.$$

При этом полная концентрация молекул остается неизменной, т. е.

$$n = n_1 + n_2 = \text{const},$$

где  $n_2$  – концентрация второй компоненты. Она, как и  $n_1$ , тоже не будет постоянной.

Изобразим площадку  $dS$ , расположенную перпендикулярно оси  $z$ , и найдем плотность потока молекул, пересекающих эту площадку (рис. 6.3).

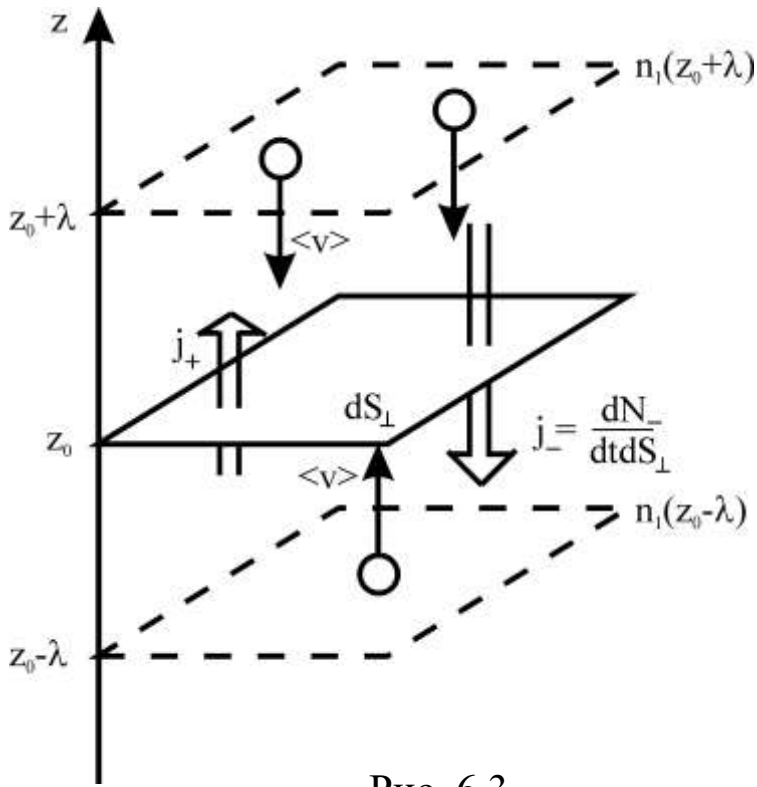


Рис. 6.3

Будем считать, что в направлении оси  $z$  со средней скоростью  $\langle v \rangle$  движется  $1/6$  часть всех молекул. Тогда через площадку  $dS$  за время  $dt$  пройдет  $dN_+$  молекул снизу:

$$dN_+ = \frac{1}{6} n_1(z_0 - \lambda) dS \langle v \rangle dt$$

и  $dN_-$  – молекул сверху:

$$dN_- = \frac{1}{6} n_1(z_0 + \lambda) dS \langle v \rangle dt.$$

В выражениях для  $dN_+$  и  $dN_-$  концентрации  $n_1$  взяты на расстояниях  $\pm\lambda$  от площадки  $dS$ , так как в среднем последнее соударение молекулы испытывали на расстоянии средней длины свободного пробега  $\lambda$ .

Результирующее число молекул  $dN$ , прошедших через площадку  $dS$  за время  $dt$ , будет равно:

$$dN = dN_+ - dN_- = \frac{1}{6} \langle v \rangle dS dt [n_1(z_0 - \lambda) - n_1(z_0 + \lambda)].$$

Стоящее в квадратных скобках приращение величины  $n_1$  на расстоянии  $2\lambda$  можно заменить ее дифференциалом:

$$[n_1(z_0 - \lambda) - n_1(z_0 + \lambda)] = -[n_1(z_0 + \lambda) - n_1(z_0 - \lambda)] = -\frac{dn_1}{dz} 2\lambda.$$

Это можно сделать, если  $\frac{dn_1}{dz} 2\lambda \ll n_1(z_0)$ .

С учетом (6.5) получим следующее выражение для плотности диффузионного потока молекул:

$$j = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{dn_1(z)}{dz}. \quad (6.7)$$

Сравнивая полученную здесь формулу для плотности диффузионного потока молекул с законом Фика (6.6), получим для коэффициента диффузии следующее выражение:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda. \quad (6.8)$$

Ввиду упрощенного рассмотрения диффузии, величине численного коэффициента  $1/3$  нельзя придавать серьезного значения, но зависимость  $D$  от  $\langle v \rangle$  и  $\lambda$  даже при приближенном рассмотрении получилась верная.

## § 5. О физической кинетике других неравновесных процессов

Физическая кинетика позволяет исследовать не только явление диффузии, но и многие другие неравновесные процессы, например, теплопроводность. Физическая кинетика в состоянии обосновать экспериментально установленный закон теплопроводности и установить, как коэффициент теплопроводности зависит от микроскопических характеристик теплопроводящей среды.

Физическая кинетика позволяет обосновать и экспериментально установленный закон внутреннего трения (вязкости) в жидкостях и газах, а также выяснить, как коэффициент вязкости зависит от микроскопических характеристик вещества.

Физическая кинетика позволяет, например, исследовать электропроводность металлов. Она в состоянии обосновать уже знакомый нам из электродинамики закон Ома в дифференциальной форме:

$$\bar{j} = \sigma \bar{E}$$

и выяснить, как удельная электрическая проводимость вещества  $\sigma$  зависит от его микроскопических характеристик. Классическая теория электропроводности, развитая П. Друде, дает для  $\sigma$  следующий результат:

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda}{2m\langle v \rangle}, \quad (6.9)$$

где  $n$  – концентрация свободных электронов в металле;

$e$  – элементарный заряд;

$\lambda$  – средняя длина свободного пробега электрона в металле, которая определяется столкновениями свободных электронов с ионами металла;  
 $m$  – масса электрона;  
 $\langle v \rangle$  – его средняя скорость.

Так как, в соответствии с (3.11),  $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ , то из формулы (6.9) следует, что

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{T}}. \quad (6.10)$$

Между тем, опыт показывает, что для металлов:

$$\sigma \sim \frac{1}{T}. \quad (6.11)$$

Это противоречие теории эксперименту можно устранить только на основе квантово-механического рассмотрения движения электрона в металле. Основы квантовой физики будут изложены в пятой части настоящего курса лекций, результаты квантовой теории электропроводности будут приведены там же.

## ИТОГИ ЛЕКЦИИ № 6

1. Физическая кинетика – микроскопическая теория процессов в неравновесных средах. В физической кинетике методами квантовой или классической статистической физики изучают процессы переноса энергии или импульса, заряда, вещества в различных физических системах. В отличие от термодинамики неравновесных процессов, физическая кинетика исходит из представления о молекулярном строении рассматриваемых сред.

2. Эффективным диаметром молекулы  $d$  называют минимальное расстояние, на которое сближаются при соударении центры двух молекул. Эффективный диаметр зависит от температуры идеального газа.

3. Средняя длина свободного пробега молекулы  $\lambda$  – это среднее расстояние, которое пролетает молекула между двумя последовательными соударениями. Величина  $\lambda$  может быть найдена по формуле:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p},$$

где  $\sigma = \pi \cdot d^2$  – сечение столкновения двух молекул;  $n$  – концентрация газа;  $p$  – давление.