

Л.Э. Гуревич

Основы физической кинетики

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
Л11

Л11 **Л.Э. Гуревич**
Основы физической кинетики / Л.Э. Гуревич – М.: Книга по Требованию, 2023. – 250 с.

ISBN 978-5-458-26618-5

Предлагаемая книга, являясь первым в литературе общим обзором физической кинетики, не претендует на охват всей области и ограничивается лишь самыми основными вопросами. Кинетические свойства тел исследуются лишь в общем виде. Численное решение кинетических уравнений; теория теплопроводности газов, состоящих из сложных молекул; зависимость коэффициента диффузии и других в смеси газов от ее состава; теория одноатомных газов по Чэпмену и Энскогу все такие вопросы опущены. Предполагается, что читатель знаком с классической и квантовой статистикой, основами квантовой механики, с понятием и простейшими свойствами тензоров и с основными понятиями теории упругости и гидродинамики.

ISBN 978-5-458-26618-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

работ. 1945 — 1950 гг., выполненных частью совместно с его близким другом проф. А.И. Лебединским, Лев Эммануилович выдвинул ряд новых физических идей, благодаря которым удалось существенно развить и конкретизировать теорию ранних стадий формирования Солнечной системы в ходе процесса гравитационной конденсации. В этих работах был создан также фундамент звездной космогонии; разработанная Львом Эммануиловичем теория конденсации звезд из разреженной газопылевой среды стала неотъемлемой составной частью современных представлений о звездообразовании. Он привнес в космогонию дух большой физики. Развитие этой науки продолжается сейчас в том направлении, которое Лев Эммануилович энергично отстаивал в острых космогонических дискуссиях начала 50-х годов. Среди работ Льва Эммануиловича по теории строения и эволюции звезд особое значение приобрели в наши дни исследования 1947 — 1954 гг., в которых была доказана возможность повторяющихся термоядерных взрывов в тонких внешних слоях звезды; эта идея стала основой теории барстеров — вспыхивающих рентгеновских звезд, открытых в 70-е годы. Изучение общих закономерностей эволюции концентрированных звездных систем, начатое в 1950 г., нашло продолжение в работах Льва Эммануиловича 1969 — 1971 гг., в которых была дана теория бурных процессов, способных протекать в плотных центральных частях галактических ядер и квазаров и создавать значительное энерговыделение, характерное для этих астрономических объектов. Лев Эммануилович хранил и развивал фридмановскую традицию в космологии в те годы, когда теория расширяющейся Вселенной подвергалась поруганию по вздорным идеологическим мотивам. В 60-е годы он создал в Физтехе активно работавшую космологическую школу, самым ярким достижением которой стала теория начального вакуумного состояния Вселенной. В этих работах Льва Эммануиловича, его учеников Э.Б. Глинера и И.Г. Дымниковой в 1965 — 1975 гг. было дано начало новому направлению в космологической теории, которое получило затем название инфляционной космологии и нашло исключительно плодотворное развитие в сотнях научных работ, выполненных в последнее десятилетие теоретиками разных стран.

Лев Эммануилович безмерно любил науку. Он верил в науку как в самый благодарный вид человеческой деятельности. Он верил в высокий смысл жизни, знал, как надо жить, со стойкостью переносил выпавшие на его долю беды. Он был счастлив своей наукой и умел передать это ощущение коллегам и ученикам.

*Ж.И. Алферов, Ю.Н. Ефремов, В.Е. Голант, В.Л. Гуревич,
Б.П. Захарченя, Г.Г. Зегря, И.П. Ипатова, В.И. Перель,
Н.Н. Парийский, А.Д. Чернин*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга, являясь первым в литературе общим обзором физической кинетики, не претендует на охват всей области и ограничивается лишь самыми основными вопросами.

Кинетические свойства тел исследуются лишь в общем виде. Численное решение кинетических уравнений; теория теплопроводности газов, состоящих из сложных молекул; зависимость коэффициента диффузии и других в смеси газов от ее состава; теория одноатомных газов по Чэпмену и Энскогу — все такие вопросы опущены.

Предполагается, что читатель знаком с классической и квантовой статистикой, основами квантовой механики, с понятием и простейшими свойствами тензоров и с основными понятиями теории упругости и гидродинамики.

В книге отсутствует сопоставление выводов теории с экспериментальными данными.

Такое ограничение ее содержания и может быть чрезмерная сжатость, представляя несомненный ее недостаток, диктовались в основном отсутствием места.

Автор надеется, что, несмотря на это, книга окажется небесполезной.

Л. Э. Гуревич

ОГЛАВЛЕНИЕ

*Часть I***МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ**

Глава I. Медленные необратимые процессы	6
§ 1. Задачи физической кинетики (6) § 2. Диффузия (9) § 3. Диффузия и перемещение частиц во внешнем поле (13) § 4. Теплопроводность (16) § 5. Внутреннее трение (17) § 6. Общий вид уравнений для медленных процессов (27)	
Глава II. Принцип симметрии кинетических коэффициентов	32
§ 7. Основные соотношения (32) § 8. Термоэлектрические явления (37) § 9. Другие применения принципа симметрии (42)	

*Часть II***МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Глава III. Макроскопические процессы в газах	45
§ 10. Кинетическое уравнение (45) § 11. Кинетическое уравнение для идеального газа (51) § 12. Принцип детального равновесия и его применение к столкновениям в газах (62) § 13. Столкновения в газах, сопровождающиеся химическими превращениями. (Понятие о химической кинетике) (67)	
Глава IV. Макроскопические процессы в твердом теле, связанные с перемещением атомов	89
§ 14. Классическая теория колебаний кристаллической решетки (89) § 15. Квантовая теория колебаний кристаллической решетки (100) § 16. Ангармоничность колебаний и взаимодействие волн решетки (103) § 17. Кинетическое уравнение для колебаний кристаллической решетки (108) § 18. Диффузионные процессы в твердых телах (и жидкостях) (121)	
Глава V. Электронные процессы в твердом теле	129
§ 19. Электронные процессы в металлах (129) § 20. Кинетическое уравнение для электронов в металле (148) § 21. Электронные процессы в полупроводниках (170)	

*Часть III***МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФИЦИЕНТОВ**

Глава VI. Определение кинетических коэффициентов	181
§ 22. Отклонение функции распределения от квазиравновесных значений (181) § 23. Коэффициент диффузии (186) § 24. Подвижность и электропроводность (190) § 25. Коэффициент теплопроводности (192) § 26. Коэффициент внутреннего трения и коэффициент затухания в идеальных газах (196) § 27. Коэффициент внутреннего трения и коэффициент затухания в жидкостях (207) § 28. Оценка коэффициентов внутреннего трения и коэффициента затухания в твердых телах (209) § 29. Подвижность и внутреннее трение в растворах сильных электролитов (215) § 30. Термоэлектрические коэффициенты в металлах (218)	
Глава VII. Пределы применимости методов главы VI для исследования кинетических коэффициентов	228
§ 31. Медленные процессы при больших отклонениях от равновесия (228) § 32. Ультразреженные газы (235).	

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Макроскопическая физика, т. е. учение о свойствах макроскопических тел, может быть разделена на две части: учение о равновесных состояниях тел и учение о макроскопических процессах. Первое обычно называется, в связи с методом, которым оно пользуется, статистической физикой; второе не имеет общепринятого названия; я буду в дальнейшем называть его физической (или макроскопической) кинетикой.

Обе эти ветви макроскопической физики ведут свое происхождение от кинетической теории газов, созданной в середине прошлого века Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом. Но дальнейшая судьба их различна.

Первая ветвь после долгих и до сих пор бесплодных поисков обоснования статистического метода обратилась к изучению конкретных свойств макроскопических тел. Объединившись с термодинамикой, она превратилась в конце концов в единую всеобъемлющую теорию, основанную на немногих общих принципах и пользующуюся единым общим методом, принципиально применимым ко всем проблемам этой теории. При этом оказалось возможным общее теоретическое изучение предельных случаев (статистический метод), а в промежуточных случаях — теоретическое исследование с частичным использованием экспериментальных данных (термодинамический метод).

Что касается второй ветви — макроскопической кинетики, то она тоже интенсивно развивалась в течение нескольких последних десятилетий.

В сущности, именно к физической кинетике относятся все следующие области физики, отчасти разработанные лишь в последние годы: теория магнитных свойств (кинетические свойства ферромагнетиков, кинетика намагничивания, теория гальвано- и термомагнитных коэффициентов); макроскопическая электродинамика и теория взаимодействия макроскопических тел со светом (усреднение микроскопических уравнений Лоренца, поглощение, рассеяние и распространение в телах света и рентгеновских лучей); теория гетерогенных процессов, т. е. процессов на границе двух фаз (фазовые переходы, зародыши конденсации и кристаллизации, кинетика испарения и адсорбции, первичное и вторичное излучение электронов, коэффициент аккомодации, электродные процессы); теория упругости и гидродинамика, в частности обширная область явлений турбулентности и сверхзвуковых скоростей; газовый разряд и пробой газов и твердых тел; „формальная“ кинетика химических реакций, кинетика химических превращений на поверхностях и в конденсированной фазе и явления катализа; явления возникновения и распро-

странения пламени, ударной волны, а также детонации, представляющие собой наложение первых двух явлений; количественная теория кинетических явлений в растворах сильных электролитов.

Приведенный перечень имел целью показать читателю, как многообразно содержание макроскопической кинетики, лишь малую и наиболее простую часть которой охватывает предлагаемая книга.

Несмотря на свое развитие, макроскопическая кинетика еще не превратилась в единую науку. До сих пор в мировой литературе существуют монографии по отдельным ее областям, но нет книг, излагающих ее с единой точки зрения. В физических высших учебных заведениях нет курсов общей кинетики, в лучшем случае имеются лишь специальные курсы по отдельным вопросам.

Это обстоятельство не случайно. Кинетика, как мы выясним в дальнейшем, принципиально отличается от учения о равновесии тем, что она не имеет единого универсального метода. Кинетические свойства тел гораздо существеннее зависят от детального механизма молекулярных взаимодействий, чем их равновесные свойства. Поэтому кинетика гораздо сложнее статистики.

Тем не менее, как я надеюсь показать в этой книге, макроскопическая кинетика может и должна быть представлена в виде единой науки, основанной на единой точке зрения и пользующейся немногими общими понятиями. Цель этой книги — вскрыть эти общие понятия и провести эту единую точку зрения.

ГЛАВА I

МЕДЛЕННЫЕ НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 1. Задача физической кинетики

В теории статистического равновесия [1] [2] существует универсальная функция распределения

$$\rho = e^{\frac{F-E}{kT}},$$

параметры которой E , F и T имеют простой макроскопический смысл. Это приводит к тому, что макроскопические свойства тел оказываются связанными многочисленными простыми закономерностями и в предельных случаях идеального газа и идеального кристалла выражаются в общем виде через молекулярные величины. Наоборот, в кинетике не существует универсальной функции распределения; изменение со временем неравновесных состояний зависит от таких не имеющих непосредственного макроскопического смысла величин, как вероятности переходов молекул в другие состояния при столкновениях. Это ведет к тому, что не существует общих, пригодных для всех тел кинетических уравнений, а только уравнения для предельных случаев идеальных газов и кристаллов. В связи с этим также не существуют за немногими исключениями общие количественные макроскопические связи между кинетическими величинами.

Для формулировки задач макроскопической кинетики существенны следующие обстоятельства. Всякое макроскопическое тело можно разделить на макроскопически малые части, т. е. такие части, которые,

будучи малы с макроскопической точки зрения, содержат еще множество молекул. Эти части, взаимодействуя с окружающими молекулами только на своей поверхности, являются почти изолированными, и потому им можно приписать определенные температуры, химические потенциалы и т. д. Статистическое равновесие устанавливается раньше всего в каждой такой малой части тела. Значительно медленнее протекают механические процессы во всем теле — передача давления с одного места на другое. Еще медленнее происходит установление полного статистического равновесия в большом объеме, а именно диффузия, теплопроводность, затухание макроскопических движений. Наконец, химическая реакция в газе происходит обычно медленнее, чем устанавливается механическое и тепловое равновесие; исключение представляют взрывные реакции. Эти резкие различия в скоростях и позволяют нам говорить о температурах отдельных частей тела или о температуре химически неравновесной смеси, т. е. описывать неравновесные состояния посредством понятий теории равновесия. Такое описание мы будем называть квазиравновесным.

Грубо говоря, необратимые процессы можно разделить на быстрые и медленные. В первых для наступления равновесия достаточно, чтобы состояние каждой частицы изменилось немного раз. В газах — время установления равновесия или, как говорят, время релаксации для быстрого процесса порядка времени свободного пробега; в твердых и жидких телах — порядка времени между двумя переходами частицы из одного положения равновесия в другое или порядка времени между двумя „столкновениями“ фононов. Установление электрического тока в проводнике при наличии электрического поля обычно есть быстрый процесс.

Медленными мы назовем те необратимые процессы, в которых равновесие наступает после бесчисленного множества микроскопических изменений. Так, множество „зигзагов“ броуновского движения молекулы приводит в конце концов к наблюдаемому макроскопически процессу диффузии. Обратимые механические и химические процессы медленны совсем по другим причинам: механические — потому, что они связаны с перемещением макроскопических масс; химические — потому, что в них участвуют не все частицы, а лишь те из них, которые „активированы“, т. е. обладают достаточным запасом энергии. Энергия при столкновениях частиц передается редко, но большими порциями сразу. Поэтому их кинетика тоже макроскопически наблюдаема, но подчиняется совсем иным законам. Задачи количественной теории макроскопических процессов обоих типов (быстрых и медленных) заключаются в следующем:

1. Для процессов, протекающих медленно, так что их течение наблюдается в макроскопическом опыте, теория должна дать их кинетику, т. е. закон их протекания во времени. Таковы обратимые процессы упругих колебаний, химической реакции, а также необратимые процессы диффузии, теплопроводности и др., для которых время релаксации (время установления равновесия) неизмеримо велико по сравнению со временем между двумя последовательными актами молекулярного взаимодействия (двумя столкновениями).

2. Кинетика быстрых процессов в силу их кратковременности нас не интересует. В этом случае теория должна оценить время релакса-

ции, т. е. время установления стационарного состояния. Экспериментально это время определяется по дисперсии соответствующего кинетического коэффициента, т. е. по его зависимости от частоты внешнего поля, возникающей при столь высокой частоте, что за один период не успевает установиться стационарный процесс.

3. Теория должна при всех условиях оценить порядок величины кинетических коэффициентов.

4. В тех редких случаях, когда между кинетическими величинами существуют точные связи, она должна их установить (принцип симметрии, глава II; принцип обратимости или принцип детального равновесия).

5. В предельных случаях идеальных газов и идеальных кристаллов должны быть сформулированы в возможно общей форме основные кинетические уравнения процессов.

6. В тех же предельных случаях теория должна выяснить зависимость кинетических величин от температуры и (если возможно) от плотности и других равновесных величин и установить приблизительные количественные связи между самими кинетическими величинами, если они существуют (закон Видемана-Франца, связь коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности в идеальном газе).

Для твердых тел, в которых тепловое движение осуществляется посредством колебаний, охватывающих все тело, введение понятия местной температуры, а следовательно и вообще квазиравновесное описание процессов встречает своеобразное затруднение. Однако это затруднение легко преодолимо.

Спектр колебаний макроскопического тела очень густ, так как $3N$ колебаний расположены в диапазоне частот от 0 до $\omega_{\max} = \frac{k\theta}{\hbar}$, где N — число частиц, θ — характеристическая температура Дебая. Поэтому разность энергий двух соседних колебаний $\hbar\Delta\omega \ll kT$, что позволяет превращать суммы по колебаниям в интегралы и приводит к свободной энергии, пропорциональной объему тела. Разделим тело на малые части, размеры l которых гораздо меньше размеров L тела, но которые содержат еще множество частиц. Монохроматическое колебание, локализованное в отдельной части, представляет собой пакет из колебаний всего тела, имеющий пространственные размеры l и следовательно волновое число в диапазоне $\delta k \sim \frac{1}{l}$, или частоту в диапазоне $\delta\omega = a\delta k \sim \frac{a}{l}$, где a — скорость распространения колебаний. Если

$$\hbar\delta\omega = \frac{\hbar a}{l} \ll kT,$$

то спектр таких „локальных колебаний“ еще достаточно густ, и вычисленная из них свободная энергия пропорциональна объему этих частей; значит их можно еще считать макроскопическими. Если в то же время $l \ll L$ (оба эти неравенства $\frac{\hbar a}{kT} \ll l \ll L$ очевидно совместны), то статистическое равновесие „локальных колебаний“ установится гораздо быстрее, чем во всем теле, и это равновесие можно характеризовать локальной температурой.