Распределение молекул по энергиям Больцмана: $dN_i = N\frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$.

<u>Средняя скорость движения в одном направлении</u>: $<\dot{x}> = \frac{\int_o^{\infty}\dot{x}\,dN}{N} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$.

<u>Рассмотрим трехмерное движение частиц по всем направлениям</u>:

$\frac{dN}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc$. $c_{наиб.вер.} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$, $\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$ и $\bar{c}^2 = \frac{3kT}{m}$.

Среднеквадратичная скорость: $\left(\bar{c}^2\right)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$.

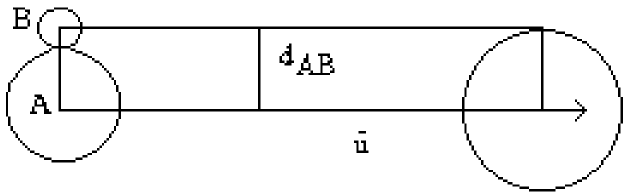
Вероятность того, что абсолютная величина скорости лежит в интервале $c_1 \leftrightarrow c_2$ определяется

$$W(c_1, c_2) = \frac{dN}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{3/2}\int_{v_1}^{v_2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)c^2 dc = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_{x_1}^{x_2}\exp(-t^2)t^2 dt,\quad x = \sqrt{\frac{m}{2kT}}c.$$

Функция ошибок $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{x_1}^{x_2}\exp(-t^2)dt$, $\operatorname{erf}(0) = 0$, $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. при $x << 1$ - в ряд и

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}x(1 - x^2/3 + ..) \text{ при } x >> 1 \quad erf(x) \approx 1 - \frac{\exp(-x^2)}{x\sqrt{\pi}}.$$

<u>Число соударений молекулы А с молекулами В в газе.</u>



<u>Общее число соударений молекулы А с всеми В</u> будет равно: $z = \pi d_{AB}^2\,\bar{u}\,n_B$, где средняя относительная скорость движения двух молекул $\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$, а $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ - приведенная масса. Тогда $z = d_{AB}^2\left(\frac{8\pi\, kT}{\mu}\right)^{1/2} n_B = d_{AB}^2\left\{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right\}^{1/2} n_B$.

<u>Среднее время между соударениями</u> молекулы А с молекулами В ($\tau = 1/z$) и длина свободного пробег молекулы А: $\lambda = \bar{\tau}\,\bar{c}_A = \frac{\bar{u}_A\,\mu^{1/2}}{d_{AB}^2 n_B (8\pi\, kT)^{1/2}} = \frac{1}{\pi d_{AB}^2 n_B\sqrt{\left(1 + \frac{M_A}{M_B}\right)}}$.

Для столкновений молекул А между собой: $\lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d_A^2 n_A}$. (Иногда $1/\sqrt{2}$ не учитывают.)

<u>В смеси газов полное число соударений молекул А и В</u>:

$$Z_{полн} = d_{AB}{}^2 \sqrt{8\pi kT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} N_A N_B + \frac{d_A{}^2}{2}\sqrt{8\pi kT\left(\frac{2}{M_A}\right)} N_A^2 + \frac{d_B{}^2}{2}\sqrt{8\pi kT\left(\frac{2}{M_B}\right)} N_B^2 =$$

$Z_{AB} + Z_{AA} + Z_{BB}$.

Первый член соответствует соударениям разных молекул. Второй и третий - соударениям одинаковых. Множитель 1/2 введен для того, чтобы не учитывать соударения молекулы 2 раза. Полное число соударений молекулы А со всеми другими будет суммой 1-го и второго членов, деленной на N_A.

<u>Свободный пробег А в смеси</u>: $\lambda = \dfrac{\sqrt{8kT/\pi M_A}}{Z_{AB} + 2Z_{AA}} = \dfrac{1}{\pi d_{AB}^2\left(\sqrt{1 + M_A / M_B}\right)N_B + \sqrt{2}\pi d_A^2 N_A}$.

Учитываем, что соударение А - А отражает движение двух молекул, и Z_{AA} умножаем на 2.

<u>σ - параметр потенциала Леннард - Джонса</u>, расстояние, при котором <u>U = 0.</u> $d = \sigma * 2^{1/6}$.

<u>Скорость ударов о стенку</u>: $z_w = \left(\dfrac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} n$ или при $p = nkT$: $z_w = \dfrac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$.

<u>Полное число двойных соударений всех молекул</u> $Z_{AB} = d_{AB}^2\left\{8\pi RT\left(\dfrac{1}{M_A} + \dfrac{1}{M_B}\right)\right\}^{1/2} n_A n_B$.

Для одинаковых молекул $Z = 2d^2\left\{\dfrac{\pi RT}{M}\right\}^{1/2} n^2$. <u>сечения соударения</u>: $\sigma = \pi d^2$.

<u>Число тройных соударений.</u> При двойном соударении молекулы находятся в состоянии столкновения и на некотором расстоянии между их жесткими сферами: $\delta \approx 1\,\mathring{A}$.

<u>Число тройных соударений</u>: $Z_{123} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2} d_{12}^2 d_{23}^2 \delta (kT)^{1/2}\left\{\dfrac{1}{\mu_{12}^{1/2}} + \dfrac{1}{\mu_{23}^{1/2}}\right\} n_1 n_2 n_3$.

При соударении двух молекул, считая только кинетическую энергию, <u>доля молекул, энергия которых лежит в малом интервале</u>: $N_\varepsilon = N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ или $N_E = N e^{-\frac{E}{RT}}$.

Если есть s степеней свободы и энергия каждой может быть записана двумя квадратичными членами: $Z_E = Z\left[\frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!}+\frac{(E/RT)^{s-2}}{(s-2)!}+...+1\right]e^{-E/RT}$. Поскольку энергия активации химических реакций много больше kT, то отношение каждого члена суммы к последующему будет равно: $\frac{E}{RT(s-1)} >> 1$ при E >> RT. И тогда, отбросив все слагаемые кроме первого, имеем: $Z_E = Z\frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-E/RT}$ - формула Гиншельвуда.

Время релаксации поступательной (t) энергии. Энергия, передаваемая частицей A неподвижной частице B: $\Delta\varepsilon_t = \frac{4m_A m_B}{(m_A+m_B)^2}\varepsilon$, где $\varepsilon = \frac{m_A v^2}{2}$, а $v = \left(3kT/m\right)^{1/2}$ – среднеквадратичная скорость. Усреднение по всем прицельным параметрам уменьшает $\Delta\varepsilon_t$ в 2 раза.

Время релаксации: $\tau_t = \frac{3}{2}\frac{(m_A+m_B)^2}{4m_A m_B}\tau_o$, где t_o – время свободного пробега = $1/z$, а z - число соударений A с B. При равной или близкой по величине массе частиц $\tau_t = \frac{3}{2}\tau_o$,т.е. величина порядка $10^{-(12-13)}$с. При существенно разных по массе частиц $\tau_t \approx \frac{m_{тяжелая}}{m_{легкая}}\tau_o > \tau_o$.

Теория активных соударений.

Скорость реакции (A + B → продукты) определяем как:

$$r = d_{AB}^2\left\{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right\}^{1/2} n_A n_B e^{-E/RT}$$ и для одинаковых молекул:

$$r = 2d^2\left\{\frac{\pi RT}{M}\right\}^{1/2} n^2 e^{-E/RT}$$

$$k = d_{AB}^2\left\{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right\}^{1/2} e^{-E/RT}$$ и для одинаковых молекул: $k = 2d^2\left\{\frac{\pi RT}{M}\right\}^{1/2} e^{-E/RT}$,

если скорость по одному из продуктов или $k = 4d^2\left\{\frac{\pi RT}{M}\right\}^{1/2} e^{-E/RT}$, если скорость по превращающемуся веществу.

Поправка Сезерленда $d_T^2 = d_o^2\,(1 + E_{взаим} / RT)$.