

Фундам. свойством хаотичного движения, свойственного Г., является высокая степень «забываемости» предыдущих событий. Так, для полной релаксации (затухания) появившихся по тем или иным причинам отклонений энергии частиц от ср. тепловой необходимо лишь 1–2 столкновения для поступательно-поступательной релаксации, 4–5 — для вращательно-вращательной, 10^{20} — для колебательно-поступательной и, наконец, 10^{22} — для колебательно-колебательной релаксации. Строгое рассмотрение релаксационных процессов в индивидуальных Г. и особенно в смесях возможно только при наличии собств. размера частиц и требует решения систем интегрально-дифференц. кинетич. ур-ний Больцмана, в простейших случаях сводящихся к Эйнштейну — Фоккера — Планка уравнениям, диффузии уравнениям и т. д., решение к-рых возможно лишь на больших совр. ЭВМ.

Наиб. просто в теории Maxwellла — Больцмана определяется время поступательно-поступательной релаксации $\tau_{\text{пп}}$. Если в Г., состоящем из двух типов частиц, летящая частица A с массой m_A сталкивается с покоящейся частицей B с массой m_B , то

$$\tau_{\text{пп}} = \frac{(m_A + m_B)^2}{m_A m_B} \tau, \quad (26)$$

где τ — время свободного пролёта частиц, зависящее от их диаметров. При $m_A = m_B$ время $\tau_{\text{пп}} \approx \tau$. В т. п. газе Лоренца, когда $m_A \gg m_B$, $\tau_{\text{пп}} \approx (m_A/m_B) \tau$, в газе Рэлея ($m_A \ll m_B$) $\tau_{\text{пп}} \approx (m_B/m_A) \tau$.

В реальном Г. появление неоднородности полей p и T , а также макроскопич. потоков приводит к возникновению переноса массы — диффузии, потоки переноса энергии — к появлению теплопроводности и переноса импульса — вязкости. Гл. особенность кинетич. процессов переноса в Г. (в отличие от жидкостей и твёрдых тел) — его столкновительный механизм. Поэтому осн. характеристикой этих процессов в Г. является длина свободного пробега. Кинетич. свойства конкретного Г. определяются соответствующими феноменологич. коэф. С точностью до порядка величины коэф. диффузии D , температуропроводности χ_T и кинематич. вязкости ν_k совпадают друг с другом, одинаково зависят от ср. скорости v и длины свободного пробега:

$$D \sim \chi_T \sim \nu_k \sim \bar{v} L. \quad (27)$$

Т. о., рассчитав L , напр., по ф-ле (22) при $n = N_0$ и приняв для \bar{v} значение 10^4 см/с, получим для коэффициентов D , χ_T и ν_k значение, равное 10^{-1} см²/с, что по порядку величины соответствует эксперим. данным.

Коэф. D , χ_T и ν_k пропорциональны $1/n$ и \sqrt{T} , в то время как коэф. теплопроводности λ и коэф. сдвиговой вязкости η от n не зависят, и для разреженных Г. также $\sim \sqrt{T}$. Для т. п. газа Кнудсена, в к-ром длина свободного пробега много больше характерных размеров сосуда, λ и η падают вместе с n ; в этом случае процессы переноса имеют смысл только при взаимодействии Г. с поверхностью твёрдого тела или жидкости.

Т. к. $D \approx \chi_T \approx \nu_k$, то при одинаковых значениях характеристического размера неоднородности (или дальности распространения этой неоднородности) время релаксации плотности, темп-ры или скорости перемещения будет примерно одинаковым:

$$\tau \sim l^2/K, \quad (28)$$

где $K = D$, χ_T или ν_k .

Более строгая теория переноса, основанная на рассмотрении систем кинетич. ур-ний, часто не допускает приведённой интерпретации с помощью длии свободного пробега, что объясняется необходимостью учёта (особенно при больших плотностях) сложного характера межмолекулярных взаимодействий, к-рые нельзя представить как столкновение упругих шариков, и, кроме того, нарушением локального равновесия, что характерно, напр., для газа Кнудсена.

Рассмотрим условия равновесия системы, состоящей из двух сосудов с Г., соединённых друг с другом тонкой диафрагмой с отверстием; в сосудах поддерживаются разные темп-ры T_1 и T_2 . Если длина свободного пробега L много меньше характерных размеров сосуда $\langle l \rangle$ (число Кнудсена $k_n = L/\langle l \rangle \ll 1$), то условием равновесия будет равенство давлений в сосудах $p_1 = p_2$, т. е. $n_1 k T_1 = n_2 k T_2$ или

$$n_1/n_2 = T_2/T_1. \quad (29)$$

Т. о., в этом случае плотность Г. выше в сосуде с более низкой темп-рой. В случае сильно разреженного Г., когда $k_n \gg 1$ (газ Кнудсена), условием равновесия будет не равенство давлений, а равенство потоков, идущих из разных сосудов павстречу друг другу. Согласно (16), получим:

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2, \quad (30)$$

и, учитывая, что $\bar{v} \sim \sqrt{T/m}$,

$$n_1/n_2 = \sqrt{m_1 T_2 / m_2 T_1}, \quad (31)$$

т. е. в условиях вакуума (во всяком случае, при $k_n \gg 1$) концентрация частиц в системе сообщающихся сосудов выше там, где выше темп-ра.

Один из наиб. общих и обоснованных подходов к разработке ур-ния состояния реальных Г. основан на т. н. виртуальном разложении по степеням V :

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right), \quad (32)$$

к-рое достаточно адекватно для состояний, удалённых от критич. точки. Виртуальное разложение возможно также по степеням p :

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (33)$$

В ур-ниях (32) и (33) виртуальные коэф. А, В и т. д. зависят только от темп-ры. При $V \rightarrow \infty$ или $p \rightarrow 0$ ур-ния (32) и (33) преобразуются в ур-ния состояния идеально-го Г.

С межмолекулярным взаимодействием связано также изменение темп-ры реального Г. при протекании его с малой пост. скоростью через пористую перегородку (дрессировка газов, см. Джоуля — Томсона эффект). При этом в зависимости от условий может происходить охлаждение Г. и его нагрев; при т. н. темп-ре инверсия темп-ра сохраняется.

Внутр. строение молекул Г. слабо влияет на термич. свойства — давление, темп-ру, плотность — и на связь между ними. Существенное значение в первом приближении играет только молекулярная масса. Калорические свойства Г. (теплоёмкость, энтропия и др.), напротив, существенно зависят от строения молекул. От него также зависят и электрич. и магн. свойства Г. Так, для расчёта теплоёмкости Г. при пост. объёме (c_V) необходимо знать число вибр. степеней свободы молекул. Для точного расчёта калорич. свойств Г. нужно знать также уровни энергии молекул. Для идеального Г. ми-венные калорич. параметры вычисляются с высокой точностью.

В Г. существенны два механизма поляризуемости молекул — деформационная и ориентационная поляризуемость. Электронные оболочки симметричных частиц, не имеющие собств. дипольного момента, во вибр. электрич. поле деформируются, в результате чего у них появляется дипольный момент в направлении поля. Поляризация газа из полярных молекул (т. е. молекул, обладающих собств. дипольным моментом) в электрич. поле сводится к появлению суммарного электрич. момента вдоль поля. Это явление наз. ориентационной поляризуемостью.

Г., состоящие из молекул, не обладающих собств.магн. моментом (напр., инертные Г., H_2 , CO_2 , H_2O), дипамагнитны. Если же молекулы имеют собств.магн.