© М.Х. Шульман

О ТЕМПЕРАТУРЕ ГАЗА И ЭНЕРГИИ СОУДАРЕНИЙ АТОМОВ

Стандартный вывод распределения Максвелла

Как известно, плотность функции распределения по энергии в фазовом пространстве для ансамбля равновесных гиббсовых систем описывается экспоненциальной функцией, т.е. логарифм плотности вероятности является *аддитивной* величиной. Это положение взаимно однозначным образом отвечает тому обстоятельству, что энергия любой части системы всегда равна сумме энергий составляющих ее субчастей. Применяя этот тезис к *одномерному* механическому движению атома, приходят к известному распределению вероятностей по скоростям

$$dw(v_x) = (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-mv_x^2/2kT)\, dv_x$$

где v_x - скорость движения атома вдоль выбранной оси x, k – постоянная Больцмана. Параметр распределения T обычно интерпретируется как величина, пропорциональная *средней кинетической энергии* хаотического движения атомов.

Дальнейший переход к *трехмерному* движению производят путем перемножения независимых распределений для соответствующих степеней свободы и переходом к сферической (вместо декартовой) системе координат. После этого полученное распределение принимает вид

$$dw(v) = 4\pi\, (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)\, v^2 dv$$

Вывод распределения Максвелла без допущения об аддитивности

Возвращаясь к одномерному случаю, легко заметить, что распределение вероятностей по скоростям является ни чем иным, как прекрасно известным *распределением Гаусса*, и может быть выведено безо всяких соображений относительно аддитивности энергии. Достаточно исходить из того, что

- масса всех частиц одинакова;
- среднее значение скорости вдоль оси равно ***нулю*** (т.е. равновероятны движения в обоих направлениях);
- скорость каждой частицы формируется в результате огромного числа столкновений, роль каждого из которых по отдельности крайне незначительна.

Заметим, что в числителе показателя экспоненты стоит отклонение от *средней* (в данном случае равной нулю) величины скорости, а в знаменателе – удвоенная дисперсия. Таким образом, величина

$$v_0 = (kT/m)^{1/2}$$

характеризует среднеквадратический *разброс* скоростей, а *температура* (при заданной массе частиц) оказывается мерой *хаотической* компоненты скорости частиц данного сорта.

Перепишем одномерное распределение Максвелла *для частиц с одинаковой массой* в виде

$$dw(v/v_0) = (1/2\pi)^{1/2} \exp[-(v/2v_0)^2]\, d(v/v_0)$$

Мы видим, что это распределение является в действительности функцией от относительной скорости (v/v_0), масса больше не входит в функцию распределения. Поэтому *для частиц с разной массой* (при наличии равновесия) мы можем не беспокоиться об их различии, лишь бы было зафиксировано данное значение относительной скорости. Разумеется, в этом случае более тяжелой массе будет отвечать соответственно меньшее значение v_0, и т.д.

В [2, гл. 39, параграф 4] Р.Фейнман пишет:

> “Что имеется в виду, когда говорят о равновероятном движении в любом направлении? … Идея заключается в том, что через заданный участок сферы с центром в точке столкновения проходит столько же молекул, сколько через любой другой участок сферы. … Все направления **w** равновероятны относительно движения центра масс”,

а затем продолжает в сноске:

> “Этот аргумент который приводил еще Максвелл, несколько коварен. Хотя окончательный вывод и справедлив, но он *не следует* непосредственно из соображений симметрии, которыми мы пользовались раньше. Ведь перейдя к движущейся через газ системе отсчета, мы можем обнаружить искаженное распределение скоростей. Мы не смогли найти простого доказательства этого результата.”

В связи с этим я считаю нужным заметить, что гипотетически возможны случаи, когда симметрия скоростей по направлениям может быть достаточно сильно возмущена, и тогда распределение Максвелла, конечно, также будет нарушено. Что же касается движущейся системы отсчета, то к подробному рассмотрению этого вопроса мы и переходим.

Распределение Максвелла в движущейся системе отсчета

Введенная интерпретация оказывается весьма полезной при переходе к задачам о распределении энергии в движущейся системе отсчета и при парных столкновениях. Приведенные выше соотношения справедливы в системе отсчета, *неподвижной* относительно общего центра тяжести всех атомов, составляющих газ (в такой системе суммарный импульс равен нулю).

Найдем теперь вид одномерного распределения вероятностей в системе отсчета, *движущейся со скоростью V относительно центра тяжести*. Поскольку *отклонения от среднего значения* скоростей физически никак не зависят от движения системы отсчета, дисперсия распределения не изменится, и распределение примет вид

$$dw(v_x) = (m/2\pi kT)^{1/2} exp[-m(V - v_x)^2/2kT]\, dv_x$$

где v_x – скорость движения уже в движущейся системе отсчета.

Вернемся, далее, в систему отсчета, *неподвижную относительно центра тяжести* всех атомов газа, и найдем распределение *относительной* скорости пары атомов (задача об энергии столкновений) . В учебной литературе эта задача обычно решается путем перехода к системе отсчета, связанной с центром тяжести *пары* частиц. Вероятность распределения представляется в виде двух независимых сомножителей, а кинетическая энергия пары - в виде двух соответствующих слагаемых. Первое слагаемое зависит лишь от суммарной массы и скорости движения центра тяжести пары (это слагаемое не имеет значения для данной проблемы), тогда как второе зависит от приведенной массы пары атомов и их взаимной относительной скорости. Поскольку для атомов с одинаковой массой *приведенная масса пары равна половине массы одного атома*, искомое распределение получается из распределения для скорости одиночного атома заменой величины *m* на *m/2*:

$$dw(v_x) = (m/4\pi kT)^{1/2} exp(-mv_x^2/4kT)\, dv_x$$

Между тем формально такой же результат можно получить не заменой *m* на *m/2*, а заменой *T* на *2T*. Это обстоятельство можно интерпретировать в том смысле, что сумма двух случайных нормально распределенных величин с нулевым математическим ожиданием и одинаковой дисперсией будет распределена, как и должно быть, по нормальному же закону с нулевым средним и удвоенной дисперсией. Из этого также следует, что найденное распределение справедливо лишь в *среднем* по всему ансамблю атомов, хотя в известном курсе [1] утверждается, что такой вид распределения относительной скорости справедлив для *каждого* конкретного атома. Это заключение заведомо *ошибочно* хотя бы для частицы, скорость которой (относительно центра тяжести газа как целого) сколь угодно близка к нулю. Между тем нетрудно найти правильный результат, руководствуясь используемой интерпретацией. Пусть теперь *V* - скорость *конкретной молекулы* (в системе отсчета, неподвижной относительно центра тяжести газа в целом), а не движущейся системы отсчета. В этом случае дисперсия скоростей *зависит* от величины *V* и может быть представлена в виде:

$$M\{(V - v_x)^2\} = M\{ V^2\} - 2M\{(V v_x)\} + M\{ v_x^2\} = V^2 + (kT/ m)$$

поскольку в указанной системе отсчета, неподвижной относительно центра тяжести газа в целом, т.е. при отсутствии корреляции между *V* и v_x, математическое ожидание их произведения равно нулю. В результате искомое распределение имеет вид

$$dw(v_x) = (m/2\pi kT^*)^{1/2} exp(-mv_x^2/2kT^*)\, dv_x$$

где температура *T** равна:

$$T^* = T + mV^2/k$$

В случае, когда скорость *V* выбранного нами атома равна среднеквадратической скорости $(kT/ m)^{1/2}$, мы и получаем среднее по ансамблю значение $T^* = 2T$, а при $V=0$ имеем исходный случай $T^* = T$. Заметим, что в данном случае температура характеризует соударение *двух* частиц, и вполне логичным было бы, говоря о доле энергии для *одной* частицы, использовать половину этой величины, что и приводит нас снова к обычно используемому значению температуры.

Ссылки

[1] **Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.** *Статистическая физика, ч. 1.* Москва, Наука, 1976.
[2] **Р.Фейнман, Р.Лейтон и М.Сэндс.** *Фейнмановские лекции по физике. Том 4. Кинетика. Теплота. Звук.* Москва, ”Мир”, 1976.