§ 39. Столкновения молекул

Молекулы газа, заключенного в сосуде, сталкиваются при своем движении с его стенками. Вычислим среднее число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки за единицу времени.

Выберем какой-нибудь элемент поверхности стенки сосуда и введем систему координат с осью z, направленной перпендикулярно к этому элементу поверхности (который можно теперь написать в виде $dx\,dy$). Из молекул газа в единицу времени долетят до стенки сосуда, т. е. столкнутся с ней, только те, координаты z которых не больше, чем компонента v_z их скорости по этой оси (которая, конечно, должна к тому же быть направлена к стенке, а не в противоположную сторону).

Число $d\nu_v$ столкновений молекул в единицу времени (отнесенное к единице площади поверхности стенки), при которых компоненты скорости лежат в заданных интервалах dv_x, dv_y, dv_z, получится, следовательно, умножением распределения (38,4) на объем цилиндра с основанием 1 *см*² и высотой, равной v_z. Мы получим тогда

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} v_z\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (39,1)$$

Отсюда легко найти полное число ν ударов молекул газа об единицу поверхности стенки сосуда в единицу времени. Для этого проинтегрируем (39,1) по всем скоростям v_z от 0 до ∞ и по v_x и v_y от $-\infty$ до $+\infty$ (по v_z не надо интегрировать от $-\infty$ до 0, так как при $v_z < 0$ молекула летит в сторону, противоположную стенке, и, следовательно, не столкнется с ней). Это дает

$$\nu = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}} \qquad (39,2)$$

(плотность газа выражена через его давление согласно уравнению Клапейрона).

Формулу (39,1) можно написать в сферических координатах в пространстве скоростей, вводя вместо v_x, v_y, v_z абсолютную величину скорости v и полярные углы θ и φ, определяющие ее направление. Если выбрать полярную ось по оси z, то $v_z = v\cos\theta$ и

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) v^3 \sin\theta\cos\theta\,d\theta\,d\varphi\,dv. \qquad (39,3)$$

Рассмотрим теперь столкновения молекул газа друг с другом. Для этого необходимо найти предварительно распределение молекул по их скоростям (скорость есть везде скорость центра инерции) относительно друг друга. При этом мы выбираем какую-нибудь из молекул газа и рассматриваем движение всех остальных молекул относительно этой, т. е. для каждой молекулы мы рассматриваем не ее абсолютную скорость v (относительно стенок сосуда), а скорость v' относительно некоторой другой молекулы. Другими словами, вместо того чтобы иметь дело с отдельными молекулами, мы каждый раз рассматриваем относительное движение пары молекул, причем не интересуемся движением их общего центра инерции.

Из механики известно, что энергия относительного движения двух частиц (с массами m_1 и m_2) равна $^1/_2 m'v'^2$, где $m' = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ — их «приведенная масса», а v' — относительная скорость. Поэтому распределение молекул идеального газа по относительным скоростям имеет такой же вид, как и распределение по абсолютным скоростям, но только вместо m стоит приведенная масса m'. Поскольку все молекулы одинаковы, $m' = m/2$, и мы получаем для числа молекул в единице объема, обладающих скоростью относительно данной молекулы, лежащей между v' и $v'+dv'$, выражение

$$dN_{v'} = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv'^2}{4T}\right) v'^2\, dv'. \qquad (39,4)$$

Столкновения молекул друг с другом могут сопровождаться различными процессами: отклонением их (рассеянием) на определенный угол, распадом на атомы и т. д. Процессы, происходящие при столкновениях, принято характеризовать их эффективными сечениями. Именно, *эффективным сечением* или просто сечением для некоторого процесса, происходящего при столкновении данной частицы с другими, называется отношение вероятности такого столкновения в единицу времени к плотности потока частиц (плотностью потока называется количество соответствующих частиц в единице объема, помноженное на их скорость). Поэтому число столкновений (в единицу времени) данной частицы с другими, сопровождающихся некоторым процессом с сечением σ, равно

$$\nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv'^2}{4T}} \sigma v'^3\, dv'. \qquad (39,5)$$

Полное число таких столкновений, происходящих в единицу времени во всем объеме газа, равно, очевидно, $\nu' N/2$.

Задачи

1. Найти число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки в единицу времени, при которых угол между направлением скорости молекулы и нормалью к поверхности лежит между θ и $\theta + d\theta$.

Решение.

$$d\nu_\theta = \frac{N}{V}\left(\frac{2T}{m\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\theta\, d\theta.$$

2. Найти число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки в единицу времени, при которых абсолютная величина скорости лежит между v и $v+dv$.

Решение.

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^3\,dv.$$

3. Найти полную кинетическую энергию $E_{\text{уд}}$ молекул газа, ударяющихся об единицу поверхности стенки в единицу времени.

Решение.

$$E_{\text{уд}} = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}} = P\sqrt{\frac{2T}{m\pi}}.$$

4. Найти число столкновений одной молекулы с остальными в единицу времени. При этом молекулы считаются твердыми шарами радиуса r.

Решение. Сечение столкновений молекул друг с другом будет теперь $\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$ (так как столкновение происходит всякий раз, когда молекулы проходят друг мимо друга на расстоянии, меньшем $2r$). Подставляя это в (39,5), находим

$$\nu = 16r^2\sqrt{\frac{\pi T}{m}}\frac{N}{V} = 16r^2\sqrt{\frac{\pi}{mT}}P.$$

§ 40. Неравновесный идеальный газ

Распределение Больцмана может быть выведено еще и совсем иным способом, непосредственно из условия максимальности энтропии газа в целом, рассматриваемого как замкнутая система. Этот вывод представляет существенный самостоятельный интерес, поскольку он основан на методе, дающем возможность вычислить энтропию газа, находящегося в произвольном неравновесном макроскопическом состоянии.

Всякое макроскопическое состояние идеального газа можно характеризовать следующим образом. Распределим все квантовые состояния отдельной частицы газа по группам, каждая из которых содержит близкие состояния (обладающие, в частности, близкими энергиями), причем как число состояний в каждой группе, так и число находящихся в них частиц все же очень велики. Перенумеруем эти группы состояний номерами $j = 1, 2, \ldots$, и пусть G_j есть число состояний в j-й группе, а N_j — число частиц в этих состояниях. Тогда набор чисел N_j будет полностью характеризовать макроскопическое состояние газа.

Задача о вычислении энтропии газа сводится к задаче об определении статистического веса $\Delta\Gamma$ данного макроскопического состояния, т. е. числа микроскопических способов, которыми это состояние может быть осуществлено. Рассматривая каждую группу из N_j частиц как независимую систему и обозначая посредством $\Delta\Gamma_j$ ее статистический вес, можем написать:

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j. \qquad (40,1)$$

Таким образом, задача сводится к вычислению $\Delta\Gamma_j$.