

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

§ 1. Функция распределения

Эта глава посвящена изложению кинетической теории обычных газов из электрически нейтральных атомов или молекул. Предметом изучения этой теории являются неравновесные состояния и процессы в идеальном газе. Напомним, что под идеальным подразумевается газ настолько разреженный, что каждая молекула в нем почти все время движется как свободная, взаимодействуя с другими молекулами лишь при непосредственных столкновениях с ними. Это значит, другими словами, что среднее расстояние между молекулами $\bar{r} \sim N^{-1/3}$ (N — число молекул в единице объема) предполагается большим по сравнению с их собственными размерами, точнее, по сравнению с радиусом действия межмолекулярных сил d ; малую величину $Nd^3 \sim (d/\bar{r})^3$ иногда называют «параметром газовойости».

Статистическое описание газа осуществляется *функцией распределения* $f(t, q, p)$ молекул газа в их фазовом пространстве. Она является, вообще говоря, функцией выбранных каким-либо образом обобщенных координат молекулы (совокупность которых обозначена через q) и соответствующих им обобщенных импульсов (совокупность которых обозначена через p), а в нестационарном состоянии — еще и от времени t . Обозначим посредством $dt = dq dp$ элемент объема фазового пространства молекулы; dq и dp условно обозначают соответственно произведения дифференциалов всех координат и всех импульсов. Произведение $f dt$ есть среднее число молекул, находящихся в заданном элементе dt , т. е. обладающих значениями q и p в заданных интервалах dq и dp . К смыслу понятия среднего в этом определении мы вернемся еще ниже.

Хотя функция f будет везде подразумеваться определенной как плотность распределения именно в фазовом пространстве, в кинетической теории целесообразно выражать ее через определенным образом выбранные переменные, которые могут и не являться канонически сопряженными обобщенными координатами и импульсами. Условимся, прежде всего, об этом выборе.

Поступательное движение молекулы всегда классично. Оно описывается координатами $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ее центра инерции и

импульсом p (или скоростью $v = p/m$) ее движения как целого. В одноатомном газе поступательным исчерпывается все движение частиц (атомов). В многоатомных же газах молекулы обладают еще и вращательными и колебательными степенями свободы.

Вращательное движение молекулы в газе практически всегда тоже классично¹⁾. Оно описывается, прежде всего, заданием вектора вращательного момента молекулы M . Для двухатомной молекулы этого достаточно. Такая молекула представляет собой ротатор, вращающийся в плоскости, перпендикулярной вектору M . Что же касается угла φ поворота оси молекулы в этой плоскости, то в реальных физических задачах функцию распределения можно считать независимой от него, т. е. все ориентации молекулы в указанной плоскости — равновероятными. Это обстоятельство связано с быстротой изменения угла φ при вращении молекулы, и его происхождение можно пояснить следующим образом.

Скорость изменения φ (угловая скорость вращения молекулы) есть $\dot{\varphi} = \Omega = M/I$. Среднее значение этой скорости $\bar{\Omega} \sim \bar{v}/d$, где d — молекулярные размеры, а \bar{v} — среднее значение линейных скоростей. Но различные молекулы имеют различные значения Ω , распределенные по некоторому закону вокруг $\bar{\Omega}$. Поэтому молекулы, имевшие в начальный момент одинаковые φ , очень быстро расходятся по значениям φ ; происходит, как говорят, быстрое «размешивание» по углам. Пусть в начальный момент $t = 0$ распределение молекул по углам $\varphi = \varphi_0$ (в интервале от 0 до 2π) и по Ω дается некоторой функцией $f(\varphi_0, \Omega)$. Выделим из нее независимое от φ среднее значение

$$\bar{f} = \bar{f}(\Omega) + f'(\varphi_0, \Omega), \quad \bar{f}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \Omega) d\varphi_0,$$

так что $f'(\varphi_0, \Omega)$ — знакопеременная функция с равным нулю средним значением. При дальнейшей эволюции за счет свободного вращения молекул ($\varphi = \Omega t + \varphi_0$) функция распределения меняется согласно

$$f(\varphi, \Omega, t) = \bar{f}(\Omega) + f'(\varphi - \Omega t, \Omega)$$

(причем аргумент $\varphi - \Omega t$ подразумевается приведенным к интервалу от 0 до 2π путем вычитания надлежащего целого крат-

¹⁾ Напомним, что условие классичности вращения состоит в неравенстве $\hbar^2/2I \ll T$ (где I — момент инерции молекулы, T — температура газа). Это условие в обычных газах может нарушаться разве что для водорода и дейтерия при низких температурах.

ного от 2π). С течением времени f' становится все более быстро осциллирующей функцией от Ω : характерный период осцилляций $\Delta\Omega \sim 2\pi/l$ и уже за время свободного (между двумя столкновениями) пробега молекул становится малым по сравнению с $\bar{\Omega}$. Но все наблюдаемые физические величины содержат в себе некоторое усреднение функции распределения по Ω ; вклад же быстро осциллирующей функции f' в такие средние пренебрежимо мал. Именно это и позволяет заменить функцию распределения $f(\varphi, \Omega)$ усредненной по углам функцией $\bar{f}(\Omega)$.

Изложенные соображения имеют, очевидно, общий характер и относятся к любым быстро меняющимся величинам (фазам), пробегающим значения в конечных интервалах.

Возвращаясь к вращательным степеням свободы молекул, отметим, что в многоатомных газах функция распределения может еще зависеть от углов, определяющих фиксированную ориентацию осей молекулы по отношению к вектору \mathbf{M} . Так, в молекулах типа симметрического волчка это — угол между \mathbf{M} и осью волчка (угол прецессии); от быстро меняющихся же углов вращения волчка вокруг собственной оси и прецессионного вращения этой оси вокруг \mathbf{M} функцию распределения снова можно считать не зависящей ¹⁾.

Колебательное движение атомов внутри молекулы практически всегда квантуется, так что колебательное состояние молекулы определяется соответствующими квантовыми числами. В обычных условиях (при не слишком высоких температурах), однако, колебания вообще не возбуждены и молекула находится на своем основном (нулевом) колебательном уровне.

В дальнейшем в этой главе мы будем обозначать символом Γ совокупность всех переменных, от которых зависит функция распределения, за исключением координат молекулы как целого (и времени t). Из элемента фазового объема dt выделим множитель $dV = dx dy dz$, а остальную его часть, преобразованную к используемым переменным (и проинтегрированную по углам, от которых функция f не зависит), обозначим символом $d\Gamma$. Величины Γ обладают важным общим свойством: это — интегралы движения, остающиеся постоянными для каждой молекулы в течение ее свободного (в отсутствие внешнего поля) движения между двумя последовательными столкновениями; в результате же каждого столкновения эти величины, вообще говоря, меняются.

¹⁾ При вращении молекулы типа шарового волчка (например, CH_4) остаются постоянными два угла, определяющие ориентацию молекулы по отношению к направлению \mathbf{M} (совпадающему с направлением угловой скорости Ω). При вращении молекулы типа асимметрического волчка остается постоянной комбинация углов, выражающаяся постоянным вращательной энергии $E_{\text{вр}} = M_x^2/2I_1 + M_y^2/2I_2 + M_z^2/2I_3$, где M_x , M_y , M_z — проекции постоянного вектора \mathbf{M} на вращающиеся главные оси инерции молекулы.

Напротив, координаты x , y , z молекулы как целого, разумеется, меняются в течение ее свободного движения.

Для одноатомного газа величинами Γ являются три компоненты импульса атома $p = mv$, так что $d\Gamma = d^3p$. Для двухатомной молекулы в Γ входит, помимо импульса p , еще и вращательный момент M ; соответственно элемент $d\Gamma$ можно представить в виде

$$d\Gamma = 2\pi d^3p M dM do_M, \quad (1,1)$$

где do_M — элемент телесных углов для направления вектора M^1). Для молекулы типа симметрического волчка в число величин Γ входит также и угол θ между M и осью волчка; элемент

$$d\Gamma = 4\pi^2 d^3p M^2 dM do_M d \cos \theta$$

(один множитель 2π возникает от интегрирования по углу вращения волчка вокруг своей оси, а другой множитель 2π — от интегрирования по углу прецессионного вращения).

Интеграл

$$\int f(t, r, \Gamma) d\Gamma = N(t, r)$$

есть плотность пространственного распределения частиц газа; $N dV$ есть среднее число молекул в элементе объема dV . В этой связи необходимо сделать следующие замечания.

Когда речь идет о бесконечно малом элементе объема dV , то подразумевается, собственно говоря, не математически, а физически малый объем, т. е. участок пространства, размеры которого очень малы по сравнению с характеристическими размерами задачи L , но в то же время велики по сравнению с размерами молекул. Это значит, другими словами, что утверждение о нахождении молекулы в данном элементе объема dV определяет положение молекулы в лучшем случае лишь с точностью до расстояний порядка ее размеров. Это обстоятельство весьма существенно. Если бы координаты частиц газа определялись точно, то при столкновении, скажем, двух атомов одноатомного газа, движущихся по определенным классическим траекториям, результат столкновения был бы тоже вполне определенным. Если

¹⁾ К выражению (1,1) можно прийти, написав сначала $d\Gamma$ в виде

$$d\Gamma = d^3p \delta(Mn) d^3M do_n = d^3p \delta(M \cos \theta) M^2 dM do_M d \cos \theta dp,$$

где $do_n = d \cos \theta dp$ — элемент телесных углов для направлений оси молекулы (θ — угол между этой осью и M). δ -функция выражает тот факт, что M имеет только две независимые компоненты (соответственно числу вращательных степеней свободы двухатомной молекулы) — момент M перпендикулярен оси молекулы. Пронтегрировав написанное выражение по $d \cos \theta dp$, получим (1,1).

же речь идет (как всегда в кинетической теории газов) о столкновении атомов, происходящем в данном физически малом элементе объема, то ввиду неопределенности точного взаимного расположения атомов результат столкновения тоже будет неопределенным и можно говорить лишь о вероятности того или иного его исхода.

Мы можем теперь уточнить, что, говоря о средней плотности числа частиц, мы имеем в виду усреднение по объемам определенных таким образом физически бесконечно малых элементов и соответственно по временам порядка величины времени пролета частиц через такие элементы.

Поскольку размеры элементов объема, по отношению к которым определена функция распределения, велики по сравнению с молекулярными размерами d , то расстояния L , на которых эта функция существенно меняется, во всяком случае должны быть тоже велики по сравнению с d . Соотношение же между размерами физически бесконечно малых элементов объема и средним межмолекулярным расстоянием \bar{r} может быть, вообще говоря, произвольным. Существует, однако, различие в характере определяемой функцией распределения плотности N в зависимости от величины этого соотношения. Если размеры элементов dV не велики по сравнению с \bar{r} , то плотность N не является макроскопической величиной: флуктуации числа частиц, находящихся в dV , сравнимы с его средним значением. Плотность N становится макроскопической величиной, лишь если она определена по отношению к объемам dV , содержащим много частиц; тогда флуктуации числа частиц в этих объемах относительно малы. Ясно, однако, что такое определение возможно лишь, если и характерные размеры задачи $L \gg \bar{r}$.

§ 2. Принцип детального равновесия

Рассмотрим столкновения молекул, из которых одна обладает значениями величин Γ , лежащими в заданном интервале $d\Gamma$, а другая — в интервале $d\Gamma_1$, причем в результате столкновения эти молекулы приобретают значения Γ в интервалах соответственно $d\Gamma'$ и $d\Gamma'_1$; для краткости будем говорить просто о столкновениях молекул Γ и Γ_1 с переходом $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$. Полное число таких столкновений, отнесенное к единице времени и к единице объема газа, можно написать в виде произведения числа молекул в единице объема (это число равно $\bar{f}(t, \mathbf{r}, \Gamma)d\Gamma$) на вероятность каждой из них испытать столкновение рассматриваемого типа. Последняя во всяком случае пропорциональна числу молекул Γ_1 в единице объема (равному $f(t, \mathbf{r}, \Gamma_1)d\Gamma_1$) и интервалам $d\Gamma', d\Gamma'_1$ значений величин Γ обеих молекул после