мы видим, что давление идеального газа оказывается численно равным $^2/_3$ от кинетической энергии поступательного движения молекул газа, находящихся в единице объема.

Наконец, найдем скорость молекул газа $v_{\text{н. в}}$, при которой максвелловское распределение имеет максимум, т. е. наиболее вероятную скорость. Для нахождения ее ищем максимум функции распределения, который определяется из условия

$$\frac{d}{dv}\left(e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\right)=0.$$

Легко находим

$$v_{\text{н. в}}=\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}. \tag{10,5}$$

Сравнивая (10,5) с (10,1), мы видим, что средняя скорость молекул на 13% больше наиболее вероятной.

Часто вводят также понятие о средней квадратичной скорости $\sqrt{\overline{v^2}}$, характеризующей энергию газовых молекул. В силу (10,2) эта величина равна

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}=1,22\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}. \tag{10,6}$$

Средняя квадратичная скорость на 22% больше наиболее вероятной. Это вполне естественно, так как вклад быстрых молекул в энергию должен быть больше, чем вклад медленных.

§ 11. Столкновения молекул между собой

Рассмотрим две молекулы, движущиеся в идеальном газе со скоростями v_1 и v_2. Очевидно, что для столкновения этих молекул друг с другом абсолютные величины и направления скоростей сами по себе не играют роли. Важно лишь, как происходит движение одной молекулы по отношению к другой. Если, например, обе молекулы движутся по прямой одна вслед за другой, то столкновение в единицу времени произойдет в том случае, если вторая молекула успеет за 1 секунду «догнать» первую молекулу. Скорости движения обеих молекул в пространстве по отношению к стенкам сосуда не играют роли.

Таким образом, при решении вопроса о столкновениях нужно рассмотреть их относительное движение. В § 42 ч. I было показано, что движение двух частиц можно всегда разложить на движение в пространстве общего центра тяжести и их относительное движение.

Напишем вероятность того, что первая молекула имеет скорость $\mathbf{v}_1$, а вторая $\mathbf{v}_2$, в виде

$$dw_{12}=dw_1\,dw_2=\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m_1v_1^2}{2kT}}\,d\mathbf{v}_1\left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m_2v_2^2}{2kT}}\,d\mathbf{v}_2.$$

Перейдем от переменных v_1 и v_2 к новым переменным $\dot{\boldsymbol{R}}$, $v_{\text{отн}}$, пользуясь формулами (42,4) ч. I. Тогда имеем

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = M\dot{R}^2 + \mu v_{\text{отн}}^2,$$

$$d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v}_2 = |I|\, d\dot{\boldsymbol{R}}\, dv_{\text{отн}},$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса, $M = m_1 + m_2$ и $|I|$ означает модуль якобиана преобразования от v_1, v_2 к $\dot{\boldsymbol{R}}$, $v_{\text{отн}}$:

$$|I| = \begin{vmatrix} \frac{\partial \boldsymbol{v}_1}{\partial \boldsymbol{v}_{\text{отн}}} & \frac{\partial \boldsymbol{v}_1}{\partial \dot{\boldsymbol{R}}} \\ \frac{\partial \boldsymbol{v}_2}{\partial \boldsymbol{v}_{\text{отн}}} & \frac{\partial \boldsymbol{v}_2}{\partial \dot{\boldsymbol{R}}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{m_2}{m_1 + m_2} & 1 \\ -\frac{m_1}{m_1 + m_2} & 1 \end{vmatrix} = 1.$$

Таким образом,

$$dw_{12} = \left(\frac{m_1 m_2}{2\pi (m_1 + m_2) kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v_{\text{отн}}^2}{2kT}} \times$$
$$\times\, d\boldsymbol{v}_{\text{отн}} \left(\frac{m_1 + m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{M\dot{R}^2}{2kT}}\, d\dot{\boldsymbol{R}} = dw_{\text{отн}}\, dw_{\text{ц. и}}.$$

Мы видим, что вероятность данного состояния движения двух частиц равна произведению вероятностей двух независимых событий — вероятности того, что частицы имеют данную относительную скорость:

$$dw_{\text{отн}} = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v_{\text{отн}}^2}{2kT}}\, dv_{\text{отн}}, \tag{11,1}$$

и вероятности того, что центр инерции системы из двух частиц движется в пространстве с данной скоростью:

$$dw_{\text{ц. и}} = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{M\dot{R}^2}{2kT}}\, d\dot{\boldsymbol{R}}.$$

В проблеме столкновений интерес представляет только первая вероятность. В случае частиц с равной массой $\mu = \frac{m}{2}$, так что

$$dw_{\text{отн}} = \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v_{\text{отн}}^2}{4kT}}\, d\boldsymbol{v}_{\text{отн}}. \tag{11,2}$$

С помощью распределения вероятностей (11,2) можно найти среднее значение скорости относительного движения $\bar{v}_{\text{отн}}$:

$$\bar{v}_{\text{отн}} = 4\pi\left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}}\, v_{\text{отн}}^3\, dv_{\text{отн}} = \sqrt{2}\bar{v}. \qquad (11,3)$$

Таким образом, средняя скорость относительного движения почти в полтора раза превышает среднюю скорость теплового движения.

Найдем теперь число столкновений, испытываемых в единицу времени молекулой в газе, имеющем плотность n. Мы будем предполагать, что газ является настолько разреженным, что молекулы сталкиваются попарно, и можно пренебречь столкновениями, при которых одновременно приходят в непосредственный контакт три и более молекул. Процесс соударения молекул можно характеризовать их эффективным сечением σ.

Рассматривая соударения между молекулами газа, будем считать, что все молекулы газа, кроме одной, неподвижны. Выделенная молекула движется по отношению к неподвижным со скоростью $v_{\text{отн}}$. Она проходит в единицу времени путь $v_{\text{отн}}$ и сталкивается со всеми частицами, лежащими в цилиндре объемом $\sigma v_{\text{отн}}$. Число таких столкновений равно, очевидно, $\sigma v_{\text{отн}} dn_{v_{\text{отн}}}$, где $dn_{v_{\text{отн}}} = n\, dw_{\text{отн}}$ и $dw_{\text{отн}}$ дается формулой (11,2).

Полное число соударений, испытываемых молекулой в единицу времени, получается интегрированием этого выражения по всем возможным значениям $v_{\text{отн}}$:

$$\nu = \int \sigma v_{\text{отн}}\, dn_{v_{\text{отн}}} = 4\pi\left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} n \int_0^\infty \sigma(v_{\text{отн}})\, e^{-\frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}}\, v_{\text{отн}}^3\, dv_{\text{отн}}. \qquad (11,4)$$

Если эффективное сечение столкновения можно считать не зависящим от скорости, то вместо (11,4) получаем

$$\nu = 4\pi\left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} n\sigma \int_0^\infty e^{-\frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}}\, v_{\text{отн}}^3\, dv_{\text{отн}} =$$

$$= n\sigma\bar{v}_{\text{отн}} = n\sigma\sqrt{2}\,\bar{v} = 4n\sigma\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}. \qquad (11,5)$$

Это и есть число столкновений, испытываемых молекулой в секунду.