

О неравенстве парциальных температур однородной смеси газов в состоянии термодинамического равновесия

Ю. М. ЛОСКУТОВ

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
e-mail: loskutov@polly.phys.msu.ru

УДК 531.19+533.7

Ключевые слова: парциальные температуры, термодинамическое равновесие.

Аннотация

Дано модифицированное определение состояния термодинамического равновесия однородной многокомпонентной смеси газов. Оно основано на анализе дискретного характера столкновений, а не на сглаженной по многократным столкновениям динамической картине с физическим введением кинетического времени dt . Применение строгих математических методов, адекватно отражающих дискретный характер столкновений, привело к качественно новой структуре функций распределения и неожиданным физическим следствиям. Показано, что из-за различия вероятностей встречных и сопутствующих столкновений частиц парциальные температуры однородной смеси газов в состоянии термодинамического равновесия не могут быть равными. Найдено, что отношения парциальных температур к температуре смеси зависят от молекулярных весов и концентраций газовых компонент.

Abstract

Yu. M. Loskutov, On the inequality of partial temperatures of a homogeneous gas mixture in thermodynamical equilibrium state, Fundamentalnaya i prikladnaya matematika, vol. 15 (2009), no. 6, pp. 63–75.

A modified definition of the state of thermodynamical equilibrium of a homogeneous multicomponent gas mixture is given. It is based on the discrete character of collisions but not on the smoothed by multiple collisions dynamical structure with the physical determination of the kinetic time dt . Application of rigorous mathematical methods which adequately describe the discrete character of collisions leads to a qualitatively new structure of the distribution functions and unexpected physical consequences. It is shown that owing to the inequality of head-on and head-tail collisions of particles, partial temperatures of a homogeneous multicomponent gas mixture in thermodynamical equilibrium cannot be equal to each other. It is found that relations of the partial temperatures to the mixture temperature are dependent on the molecular weights and concentrations of the gas components.

1. Общие замечания

Исследованиям функций распределения и кинетических уравнений посвящено огромное число работ (см., например, [1–10, 12, 13]). Что же заставило автора вернуться к казалось бы совершенно ясному вопросу? Решающими явились следующие соображения.

Представим себе, что мы наблюдаем за столкновениями молекул смеси газов в состоянии термодинамического равновесия. Какая картина будет развиваться перед нами с течением времени? Первое, что можно будет заметить, — это то, что за каждый промежуток времени Δt_0 , равный среднему времени свободного пробега, встречных столкновений (столкновений частиц со скоростями $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 < 0$) будет происходить в любом объёме больше, чем столкновений сопутствующих (столкновений частиц со скоростями $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 > 0$). (В принципе это справедливо не только в отношении парных столкновений.) Это является прямым следствием известного неравенства вероятностей столкновения частиц при встречном и сопутствующем их движении. Если смесь двухкомпонентна, то всё сказанное будет относиться как к столкновениям однопородных молекул (т. е. молекул с одинаковыми массами), так и к столкновениям молекул разного типа (т. е. молекул с разными массами). Отсюда следует, что состоянию термодинамического равновесия не может отвечать равенство средних кинетических энергий молекул «лёгкой» и «тяжёлой» компонент смеси. Действительно, из классической механики хорошо известно, что при встречном столкновении частиц с одинаковой кинетической энергией более лёгкие частицы приобретают, а более тяжёлые теряют часть кинетической энергии. В случае сопутствующих столкновений картина обратная. Так как вероятности встречных столкновений превышают вероятности сопутствующих столкновений, то равенство средних кинетических энергий лёгких и тяжёлых молекул не будет соблюдаться: лёгкая компонента несколько повысит свою энергию, а тяжёлая соответственно понизит. Направленная от тяжёлых частиц к лёгким передача энергии прекратится, как только средняя кинетическая энергия молекул «лёгкой» компоненты превысит на определённую величину среднюю кинетическую энергию молекул «тяжёлой» компоненты. Теперь в любой промежуток времени Δt_0 обусловленное столкновениями среднее изменение $\overline{\Delta T_\alpha}$ кинетической энергии молекул одной ($\alpha = 1$) и другой ($\alpha = 2$) компонент смеси станет равным нулю. Очевидно, именно это состояние и следует признать равновесным.

Надо заметить, что если бы среднее изменение энергии определялось за кинетическое время dt , сглаженное по многократным столкновениям, то мы не смогли бы проследить за процессом перераспределения энергий, реализующимся на «дискретном» уровне однократных столкновений. Иначе говоря, условие обращения в нуль $\overline{dT_\alpha}/dt$ не позволяло бы в общем случае судить о соотношении средних кинетических энергий молекул одного и другого сорта в равновесном состоянии. Это значит, что условию $\overline{dT_\alpha}/dt = 0$ отвечает в общем случае множество решений для функций распределения (см. раздел 2). В отличие от этого, условие обращения в нуль $\overline{\Delta T_\alpha}$ будет свидетельствовать о состоянии термо-

динамического равновесия, в котором отсутствует перераспределение энергий между компонентами смеси, т. е. условию $\Delta\bar{T}_\alpha = 0$ будут удовлетворять вполне определённые функции распределения (см. раздел 2). Они-то и должны приводить к неравенству средних кинетических энергий \bar{T}_α молекул разных сортов в равновесном состоянии.

Такое заключение означает, что представление бинарных функций распределения в состоянии термодинамического равновесия в виде произведения функций унарных (максвелловского типа) будет противоречить обязательному для равновесного состояния условию отсутствия перераспределений энергии между компонентами смеси. Чтобы убедиться в этом, обратимся к цепочке кинетических уравнений Боголюбова—Борна—Грина—Кирквуда—Ивона (в общепринятых обозначениях), ограничившись учётом парных столкновений:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + (\mathbf{v}_i \cdot \nabla_i) f_i = \sum_k n_k \int \frac{\partial \Phi_{ik}(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial F_{ik}}{\partial \mathbf{p}_i} d^3 x_k d^3 p_k, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{ik}}{\partial t} + (\mathbf{v}_i \cdot \nabla_i) F_{ik} + (\mathbf{v}_k \cdot \nabla_k) F_{ik} - \\ - \frac{\partial \Phi_{ik}(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial F_{ik}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial \Phi_{ik}(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|)}{\partial \mathbf{r}_k} \frac{\partial F_{ik}}{\partial \mathbf{p}_k} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Мы выбрали условия таким образом, что производной $\partial F_{ik}/\partial t$ в уравнении (2) можно пренебречь. Тогда после интегрирования по x_k, p_k получим

$$\int \frac{\partial \Phi_{ik}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial F_{ik}}{\partial \mathbf{p}_i} d^3 x_k d^3 p_k = \int (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_i) \frac{\partial F_{ik}}{\partial \mathbf{r}_{ik}} d^3 x_{ik} d^3 p_k,$$

где $\mathbf{r}_{ik} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i$. Применяя далее обычную (см., например, [4—6]) процедуру интегрирования по x_{ik} и полагая*

$$F_{ik}|_{|\mathbf{r}_{ik}| \rightarrow \infty} \rightarrow F_{ik}(t, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_k), \quad (3)$$

приведём уравнения (1) к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t} &= n_1 \int d^3 \tilde{v}_1 d\sigma_{11} u_{11} [F'_{11}(\mathbf{v}'_1, \tilde{\mathbf{v}}'_1, t) - F_{11}(\mathbf{v}_1, \tilde{\mathbf{v}}_1, t)] + \\ &+ n_2 \int d^3 v_2 d\sigma_{12} u_{12} [F'_{12}(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, t) - F_{12}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)], \\ \frac{\partial f_2}{\partial t} &= n_2 \int d^3 \tilde{v}_2 d\sigma_{22} u_{22} [F'_{22}(\mathbf{v}'_2, \tilde{\mathbf{v}}'_2, t) - F_{22}(\mathbf{v}_2, \tilde{\mathbf{v}}_2, t)] + \\ &+ n_1 \int d^3 v_1 d\sigma_{21} u_{21} [F'_{21}(\mathbf{v}'_2, \mathbf{v}'_1, t) - F_{21}(\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_1, t)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь

$$u_{11} \equiv |\mathbf{v}_1 - \tilde{\mathbf{v}}_1|, \quad u_{22} \equiv |\mathbf{v}_2 - \tilde{\mathbf{v}}_2|, \quad u_{12} = u_{21} \equiv |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|,$$

*Здесь соотношение (3) всего лишь символизирует необязательность факторизации бинарных функций по унарным при переходе к интегралам столкновений с использованием унитарных операторов, «отодвигающих» события при $|\mathbf{r}_{ik}| \rightarrow \infty$ к состоянию до и после рассеяния.

$d\sigma_{ik}$ — дифференциальные сечения рассеяния молекул (i, k) , а штрихами помечены величины в состоянии после рассеяния; кроме того, для дальнейшего удобства здесь сделан переход от интегралов по импульсам к интегралам по скоростям.

Обычно при предельном переходе (3) используется гипотеза ослабления корреляций, сводящая предельное значение F_{ik} к мультипликативной форме унарных функций:

$$F_{ik}(t, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_k) = f_i(t, \mathbf{p}_i) f_k(t, \mathbf{p}_k). \quad (3a)$$

Тем самым система (4) замыкается на унарных функциях, а её решения в случае термодинамического равновесия принимают вид максвелловских распределений

$$f_i = A_i \exp\left(-\frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2\theta}\right) \quad (5)$$

с одним параметром θ , определяющим температуру смеси.

В уравнения (4) входят вероятности $dw_{ik} = n_k u_{ik} d\sigma_{ik}$ столкновения и рассеяния частиц за единицу кинетического времени. Если от этих вероятностей перейти к вытекающим из них вероятностям

$$dw_{ik} \equiv \frac{n_{ik} dw_{ik}}{n_k \sigma_{ik}} \int u_{ik} d\Omega = \frac{3n_{ik}}{2\pi} \frac{d\sigma_{ik}}{\sigma_{ik}} \frac{v_i v_k |\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_i|}{|v_k + v_i|^3 - |v_k - v_i|^3} \quad (6)$$

однократных столкновений в единице объёма частиц со скоростями $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_k$ (n_{ik} здесь введено как число указанных столкновений в единице объёма), то соответствующие интегралы столкновений будут давать изменения унарных функций при однократных столкновениях частиц в единице объёма. Переход в (4) от dw_{ik} к $d\omega_{ik}$ с заменой $\partial f_i / \partial t$ на Δf_i не сказывается на функциях распределения в состоянии термодинамического равновесия. Что касается условий отсутствия перераспределений энергии между компонентами смеси вследствие столкновений, то они запишутся в виде*

$$\overline{\Delta T_1} = \int d^3 v_1 d^3 \tilde{v}_1 dw_{11} F_{11} \Delta T_1 + \int d^3 v_1 d^3 v_2 dw_{12} F_{12} \Delta T_1 = 0. \quad (7)$$

Здесь учтено, что в состоянии равновесия $F'_{ik} = F_{ik}$. Изменение $\Delta T_1 \equiv T'_1 - T_1$, обусловленное столкновением молекул с массами m_1 и m_2 , определяется выражением

$$T'_1 - T_1 = \mu(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}) - \mu(\mathbf{u}' \cdot \mathbf{v}), \quad (8)$$

где $\mu \equiv m_1 m_2 / m$, $m \equiv m_1 + m_2$, $\mathbf{u} \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$, $\mathbf{u}' \equiv \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1$, $\mathbf{v} \equiv (m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2) / m$. Подставляя в (7) выражения (8) и (3a) и учитывая (5), легко убедиться, что первый из интегралов в (7) обращается в нуль, а второй, связанный со столкновениями молекул разных масс, в нуль не обращается. Это значит, что решения вида (3a), базирующиеся на гипотезе ослабления корреляций, не удовлетворяют условию отсутствия перераспределений энергии между лёгкой и тяжёлой

* Второе условие $\overline{\Delta T_2} = 0$ в случае двухкомпонентной смеси будет следствием первого.

компонентами смеси. Следовательно, решения вида (3а) с одним параметром θ должны быть заменены более общими решениями, содержащими не только интеграл энергии, но и другие интегралы движения, т. е. решениями с большим числом параметров.

Возможность появления разных интегралов движения в решениях кинетических уравнений сама по себе ничему не противоречит и вполне естественна, поскольку исходное уравнение Лиувилля для полной функции распределения системы из N частиц может содержать в принципе $6N$ интегралов движения. Однако остаётся вопрос: как это можно согласовать с распределением Гиббса, получаемым из довольно общих соображений? Здесь уместно отметить, что каноническое распределение Гиббса выводится в предположении (оправданном для систем с очень большим числом частиц) о малости вклада приграничных областей в энергии соседних подсистем и вкладом этим пренебрегают. В следующих разделах будет показано, что общее решение для равновесных функций распределения большого числа частиц включает члены, много меньшие тех, которые содержатся в приграничных областях, неизбежно возникающих при традиционном выводе распределения Гиббса. Если этими членами пренебречь*, то в итоге общее решение перейдёт в распределение Гиббса со всеми вытекающими последствиями. Если же переход к унарным и бинарным функциям распределения осуществлять с учётом этих малых членов, то в итоге они дадут вклады, сравнимые с вкладом от интеграла энергии.

Итак, из изложенного выше следует, что в общем случае равновесные функции распределения должны содержать несколько интегралов движения, а значит, и несколько свободных параметров. Эти параметры будут определяться следующими физическими условиями.

1. Унарные равновесные функции распределения молекул определённого сорта, получаемые из разных бинарных или многочастичных функций, должны быть идентичными.
2. Чтобы состояние термодинамического равновесия было устойчивым, необходимо потребовать выполнения условия минимальности плотности энергии системы в этом состоянии**.
3. Чтобы в системе отсутствовали процессы перераспределения энергии между её компонентами, необходимо потребовать обращения в нуль вызываемых однократными столкновениями средних изменений кинетических энергий молекул в единице объёма.

Из дальнейшего будет видно, что эти условия приводят к однозначно определённым выражениям для равновесных функций распределения.

*Строго говоря, этими членами пренебрегают и при выводе распределения Гиббса, так как вводимые там плотности ищутся как функции лишь одного интеграла энергии, другие же интегралы движения (например, импульса) не учитываются.

**В поставленной задаче это условие эквивалентно условию минимума свободной энергии, так как в ней рассматривается состояние термодинамического равновесия системы с постоянным числом частиц и постоянными, характеризующими смесь в целом, энтропией S и температурой θ .

2. Случай двухкомпонентной смеси

Пусть система состоит из однородной смеси N_1 молекул с массами m_1 и N_2 молекул с массами $m_2 \geq m_1$. Тогда, как известно, уравнениям (1), (2) в состоянии термодинамического равновесия будут удовлетворять любые функции двух переменных (отделённых точкой с запятой)

$$F_{ik} = F_{ik} \left(\mu_{ik} \left(\frac{\mathbf{p}^{(i)}}{m_i} - \frac{\mathbf{p}^{(k)}}{m_k} \right)^2; \mathbf{p}^{(i)} + \mathbf{p}^{(k)} \right). \quad (9)$$

Чтобы унарные функции распределения, получаемые из бинарных, имели вид максвелловских распределений, двухпараметрические решения (9) должны иметь экспоненциальную форму. Руководствуясь соображениями удобства, представим их в виде*

$$\begin{aligned} F_{11} &= A_{11} \exp \left\{ -\frac{1}{2(1+\lambda_0)\theta_1 m_1} \left[\mathbf{p}_1^{(1)2} + \mathbf{p}_2^{(1)2} + \frac{\lambda_0}{1-\lambda_0} (\mathbf{p}_1^{(1)} + \mathbf{p}_2^{(1)})^2 \right] \right\}, \\ F_{22} &= A_{22} \exp \left\{ -\frac{1}{2(1+\lambda_0)\theta_2 m_2} \left[\mathbf{p}_1^{(2)2} + \mathbf{p}_2^{(2)2} + \frac{\lambda_0}{1-\lambda_0} (\mathbf{p}_1^{(2)} + \mathbf{p}_2^{(2)})^2 \right] \right\}, \\ F_{12} &= A_{12} \exp \left\{ -\frac{1-\lambda}{2\theta_{12}m} \left[\frac{m}{m_1} \mathbf{p}_1^{(1)2} + \frac{m}{m_2} \mathbf{p}_1^{(2)2} + \frac{2\lambda}{1-\lambda} (\mathbf{p}_1^{(1)} + \mathbf{p}_1^{(2)})^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь индексы (1), (2) над импульсами \mathbf{p}_i характеризуют сорт молекул (m_1, m_2), $\lambda = \lambda(\varepsilon)$, $\varepsilon \equiv (m_2 - m_1)/(m_2 + m_1)$, $\lambda_0 \equiv \lambda(0)$. Легко убедиться, что условиям $dT_\alpha/dt = 0$, соответствующим (7) при замене dw_{ik} на dw_{ik} , удовлетворяет множество равновесных решений (10) с произвольными параметрами λ_0 and λ , о чем и говорилось в разделе 1. Если в (10) положить $\lambda = \lambda_0 = 0$, то функции F_{ik} факторизуются, а температуры θ_1 и θ_2 вследствие условия 1 из раздела 1 сравниваются. Это приведёт к противоречию с условием 3 из раздела 1. Стало быть, частные решения с $\lambda(\varepsilon) = 0$ не могут отвечать термодинамическому равновесию и в качестве равновесных должны быть взяты более общие решения с $\lambda(\varepsilon) \neq 0$.

Решения (10) вытекают также из многочастичной функции распределения F , удовлетворяющей условию неизменности на каждом интервале Δt_0 однократных столкновений. Она имеет вид

$$\begin{aligned} F &= A \exp \left\{ -\frac{1}{2(1+\lambda_0)\theta_1 m_1} \left[\sum_{i_1=1}^{N_1^{(11)}} \mathbf{p}_{i_1}^{(1)2} + \frac{\lambda_0 \mathbf{P}_{(11)}^2}{1 - (N_1^{(11)} - 1)\lambda_0} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2(1+\lambda_0)\theta_2 m_2} \left[\sum_{i_2=1}^{N_2^{(22)}} \mathbf{p}_{i_2}^{(2)2} + \frac{\lambda_0 \mathbf{P}_{(22)}^2}{1 - (N_2^{(22)} - 1)\lambda_0} \right] - \right. \end{aligned}$$

*В [11] решения для бинарных функций распределения однотипных молекул взяты с параметром $\lambda_0 = 0$. Такие решения также удовлетворяют системе уравнений (1), (2). Более последовательно, однако, рассматривать λ_0 как предел $\lambda(\varepsilon)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, где $\varepsilon \equiv (m_2 - m_1)/m$.

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1 - \lambda}{2\theta_{12}m} \left[\frac{m}{m_1} \sum_{i_3=1}^{N_1^{(12)}} \mathbf{P}_{i_3}^{(1)2} + \frac{m}{m_2} \sum_{i_3=1}^{N_2^{(12)}} \mathbf{P}_{i_3}^{(2)2} + \right. \\
 & \left. + \frac{2\lambda \mathbf{P}_{(12)}^2}{1 - (N_1^{(12)} + N_2^{(12)} - 1)\lambda + (N_1^{(12)} - N_2^{(12)})\varepsilon\lambda} \right] \Bigg\}, \quad (11)
 \end{aligned}$$

где

$$\mathbf{P}_{(11)} \equiv \sum_{i_1=1}^{N_1^{(11)}} \mathbf{P}_{i_1}^{(1)}, \quad \mathbf{P}_{(22)} \equiv \sum_{i_2=1}^{N_2^{(22)}} \mathbf{P}_{i_2}^{(2)}, \quad \mathbf{P}_{(12)} \equiv \sum_{i_3=1}^{N_1^{(12)}} \mathbf{P}_{i_3}^{(1)} + \sum_{i_3=1}^{N_2^{(12)}} \mathbf{P}_{i_3}^{(2)},$$

индексами i_1, i_2, i_3 помечены молекулы, относящиеся к подгруппам столкновений $(m_1, m_1), (m_2, m_2), (m_1, m_2)$ соответственно, а числа $N_1^{(11)}, N_2^{(22)}$ и $N_1^{(12)}, N_2^{(12)}$ дают количество молекул одного и другого сорта в той или иной подгруппе, при этом $N_1^{(11)} + N_1^{(12)} = N_1, N_2^{(22)} + N_2^{(12)} = N_2$.

В случае большого числа молекул члены F с $N_\alpha^{(\alpha\beta)}$ в знаменателях будут малы по сравнению с остальными, поскольку импульсы $\mathbf{P}_{(\alpha\beta)}$ из-за хаотичности движений молекул* не могут заметно превышать импульсы $\mathbf{P}^{(\alpha)}$. Если этими членами пренебречь, то в силу равенств

$$\frac{1}{(1 + \lambda_0)\theta_1} = \frac{1 - \lambda}{\theta_{12}} = \frac{1}{(1 + \lambda_0)\theta_2} = \frac{1}{\theta_0},$$

вытекающих из условия 1 раздела 1, мы придём к распределению Гиббса с одной температурой θ_0 со всеми вытекающими отсюда последствиями для бинарных и унарных функций распределения. Если же указанными членами не пренебрегать и учитывать их при переходе к бинарным и унарным функциям распределения, то их конечный вклад окажется сравнимым с остальными членами. Действительно, нетрудно убедиться, что каждое интегрирование по одному из импульсов $\mathbf{P}^{(\alpha)}$ эквивалентно уменьшению в (11) соответствующего числа $N_\alpha^{(\alpha\beta)}$ на единицу. Стало быть, решения (10) отвечают решениям (11) с $N_1^{(11)} = 2, N_2^{(22)} = 2$ и $N_1^{(12)} = N_2^{(12)} = 1$ при нулевых значениях прочих $N_\alpha^{(\alpha\beta)}$.

Требую (в соответствии с условием 1 из раздела 1) идентичности унарных функций распределения для однотипных молекул, получаемых из F_{ii} и F_{ik} , т. е. выполнения равенств

$$\begin{aligned}
 f_1 &= \int F_{11} d^3 \mathbf{P}_2 = \int F_{12} d^3 \mathbf{P}_1 = A_1 \exp \left\{ - \frac{\mathbf{P}_1^{(1)2}}{2m_1\theta_1} \right\}, \\
 f_2 &= \int F_{22} d^3 \mathbf{P}_2 = \int F_{12} d^3 \mathbf{P}_1 = A_2 \exp \left\{ - \frac{\mathbf{P}_1^{(2)2}}{2m_2\theta_2} \right\},
 \end{aligned}$$

* Система отсчёта выбирается так, чтобы средний импульс молекулярной смеси в ней был равен нулю.

придём к связям параметров*

$$\theta_1 = \theta_{12} \frac{1 + \varepsilon\lambda}{1 - \lambda^2}, \quad \theta_2 = \theta_{12} \frac{1 - \varepsilon\lambda}{1 - \lambda^2}. \quad (12)$$

Чтобы установить связь температур θ_1 , θ_2 и θ_{12} со средней температурой θ смеси, воспользуемся сформулированным в конце первого раздела условием минимальности плотности E энергии системы в состоянии термодинамического равновесия: $\partial E(\lambda)/\partial \lambda = 0$, где $E(\lambda) = n_1\theta_1 + n_2\theta_2$, а θ_1 и θ_2 определены в (12). Тогда

$$\theta_{12} = C \frac{1 - \lambda^2}{n + (n_1 - n_2)\varepsilon\lambda},$$

где $n = n_1 + n_2$. Константа $C = n_1\theta_1 + n_2\theta_2$, являющаяся плотностью средней кинетической энергии смеси, может быть задана также величиной $n\theta$. В итоге находим, что

$$\theta_{12} = \frac{(1 - \lambda^2)n\theta}{n + (n_1 - n_2)\varepsilon\lambda}, \quad \theta_1 = \frac{(1 + \varepsilon\lambda)n\theta}{n + (n_1 - n_2)\varepsilon\lambda}, \quad \theta_2 = \frac{(1 - \varepsilon\lambda)n\theta}{n + (n_1 - n_2)\varepsilon\lambda}. \quad (13)$$

Примечательной здесь является зависимость парциальных равновесных температур θ_1 и θ_2 от молекулярных весов и концентраций компонент смеси. Если по каким-то причинам молекулярная смесь разбивается на множество подсистем с подавляющей концентрацией в каждой подсистеме молекул одного сорта (с $n_2 \gg n_1$ в одних и $n_1 \gg n_2$ в других подсистемах), то парциальные температуры θ_1 и θ_2 подсистем практически выравниваются (см. (13)). Это объясняется тем, что столкновения молекул разных сортов, благодаря которым и возникает эффект неравенства θ_1 и θ_2 , будут происходить лишь в приграничных областях подсистем. В силу сказанного передача тепла от более холодного тела к более горячему оказывается невозможной.

Наконец, чтобы установить связь параметра λ с ε , воспользуемся третьим сформулированным в конце первого раздела условием: условием отсутствия в состоянии термодинамическом равновесия перераспределений энергии между молекулами смеси при их столкновениях. Учитывая, что в (7) интеграл с F_{11} тождественно обращается в нуль, получим уравнение

$$\int d^3v_1 d^3v_2 (T'_1 - T_1) F_{12} dw_{12} = 0, \quad (7a)$$

где выражение $T'_1 - T_1$ определено в (8). После интегрирования по углам рассеяния и одной из скоростей (7a) принимает вид**

* Их можно также получить из (11), полагая там $N_1^{(11)} = 1$ или $N_1^{(12)} = 1$ и $N_2^{(22)} = 1$ или $N_2^{(12)} = 1$ при нулевых значениях других $N_\alpha^{(\alpha\beta)}$.

** Предложенное в [14] доказательство равенства средних значений кинетических энергий молекул разного сорта в состоянии термодинамического равновесия нельзя признать справедливым, поскольку в нём упускается из вида, что изменение ΔT_1 не является кинематической величиной, а обусловлено динамическим процессом столкновений, которые сами имеют вероятностный характер, и эти вероятности в доказательстве не учитываются.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2|1+x|^3}{|1+x|^3 - |1-x|^3} \int_0^1 dy y^2 \frac{x^2 - 1 + \varepsilon y^2(1+x)^2}{(x^2 - 2bxy^2 + a^2)^4} = 0, \quad (14)$$

где

$$a^2 \equiv \frac{(1-\varepsilon)(1-\varepsilon\lambda)}{(1+\varepsilon)(1+\varepsilon\lambda)}, \quad b \equiv \frac{\lambda(1-\varepsilon)}{1+\varepsilon\lambda}.$$

Интеграл (14) берётся лишь по одной из переменных. Поэтому зависимость λ от ε приходится искать компьютерными методами. Однако соответствующие вычисления оказываются проще, если в (14) сохранить оба интеграла.

На рис. 1 а дана графическая зависимость λ от ε . Как видно, для всех ε величина λ положительна, а при $\varepsilon \rightarrow 1$ она стремится к нулю, что согласуется и с качественными соображениями: при $\varepsilon \rightarrow 1$ вероятности встречных и сопутствующих столкновений должны выравниваться, т. е. будут выравниваться и θ_1, θ_2 . На рис. 1 б приведена зависимость $\varepsilon\lambda$ от ε , характеризующая отношение парциальных равновесных температур θ_1 и θ_2 . Из неё следует, что максимальная разность температур лёгкой (θ_1) и тяжёлой (θ_2) компонент смеси возникает при отношении молекулярных весов $m_2/m_1 \simeq 4,26$ и достигает примерно 15,5 % от θ_2 . С уходом от этого отношения влево и вправо разность $\theta_1 - \theta_2$ регулярно уменьшается, стремясь к нулю при $\varepsilon \rightarrow 0$ и $\varepsilon \rightarrow 1$.

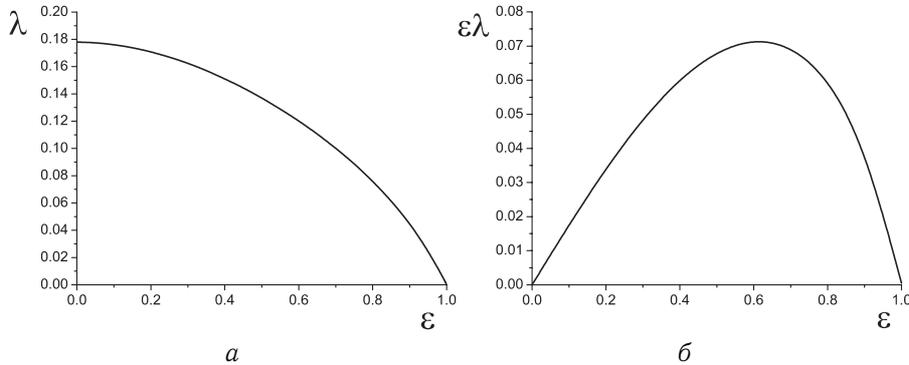


Рис. 1. Графики зависимости λ от ε (а) и $\varepsilon\lambda$ от ε (б), характеризующие отношение парциальных равновесных температур лёгкой (θ_1) и тяжёлой (θ_2) компонент

3. Случай многокомпонентной смеси

Если смесь является многокомпонентной и образована молекулами с массами $m_1 \leq m_2 \leq \dots \leq m_s$, то бинарные функции распределения в состоянии термодинамического равновесия, если их выразить через скорости, будут иметь согласующийся с (10) вид:

$$\begin{aligned}
F_{\alpha\alpha} &= (1 - \lambda_0^2)^{-3/2} \left(\frac{m_\alpha}{2\pi\theta_\alpha} \right)^3 \exp \left\{ -\frac{m_\alpha}{2(1 - \lambda_0^2)\theta_\alpha} \left[\mathbf{v}_1^{(\alpha)2} + \mathbf{v}_2^{(\alpha)2} + 2\lambda_0 \mathbf{v}_1^{(\alpha)} \cdot \mathbf{v}_2^{(\alpha)} \right] \right\}, \\
F_{\alpha\beta} &= \frac{[(1 - \lambda_{\alpha\beta}^2) m_\alpha m_\beta]^{3/2}}{(2\pi\theta_{\alpha\beta})^3} \exp \left\{ -\frac{m_{\alpha\beta}}{4\theta_{\alpha\beta}} \left[(1 - \varepsilon_{\alpha\beta})(1 - \varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta}) \mathbf{v}_1^{(\alpha)2} + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + (1 + \varepsilon_{\alpha\beta})(1 + \varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta}) \mathbf{v}_1^{(\beta)2} + 2\lambda_{\alpha\beta}(1 - \varepsilon_{\alpha\beta}^2) \mathbf{v}_1^{(\alpha)} \cdot \mathbf{v}_1^{(\beta)} \right] \right\}. \quad (15)
\end{aligned}$$

Здесь $m_{\alpha\beta} \equiv m_\alpha + m_\beta$, $\varepsilon_{\alpha\beta} = -\varepsilon_{\beta\alpha} \equiv (m_\beta - m_\alpha)/m_{\alpha\beta}$, а зависимые величины $m_{\alpha\beta}$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}$ связаны с независимыми $m_{1\alpha}$ и $\varepsilon_{1\alpha}$ выражениями

$$m_{\alpha\beta} = m_{1\alpha} + \varepsilon_{1\beta} m_{1\beta}, \quad \varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\varepsilon_{1\beta} - \varepsilon_{1\alpha}}{1 - \varepsilon_{1\alpha}\varepsilon_{1\beta}}. \quad (16)$$

Функции (15) можно получить и из многочастичной функции распределения

$$\begin{aligned}
F &= A \exp \left\{ -\frac{1}{2(1 + \lambda_0)} \sum_{\alpha=1}^s \frac{1}{m_\alpha \theta_\alpha} \left[\sum_{i=1}^{N_\alpha^{(\alpha\alpha)}} \mathbf{p}_i^{(\alpha)2} + \frac{\lambda_0 \mathbf{P}_{(\alpha\alpha)}^2}{1 - (N_\alpha^{(\alpha\alpha)} - 1)\lambda_0} \right] - \right. \\
&\quad - \sum_{\beta > \alpha=1}^s \frac{1 - \lambda_{\alpha\beta}}{2\theta_{\alpha\beta} m_{\alpha\beta}} \left[\frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha^{(\alpha\beta)}} \mathbf{p}_i^{(\alpha)2} + \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} \sum_{i=1}^{N_\beta^{(\alpha\beta)}} \mathbf{p}_i^{(\beta)2} + \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{2\lambda_{\alpha\beta} \mathbf{P}_{(\alpha\beta)}^2}{1 - (N_\alpha^{(\alpha\beta)} + N_\beta^{(\alpha\beta)} - 1)\lambda_{\alpha\beta} + (N_\alpha^{(\alpha\beta)} - N_\beta^{(\alpha\beta)})\varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta}} \right] \right\}, \quad (17)
\end{aligned}$$

где

$$\mathbf{P}_{(\alpha\alpha)} \equiv \sum_{i=1}^{N_\alpha^{(\alpha\alpha)}} \mathbf{p}_i^{(\alpha)}, \quad \mathbf{P}_{(\alpha\beta)} \equiv \sum_{i=1}^{N_\alpha^{(\alpha\beta)}} \mathbf{p}_i^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^{N_\beta^{(\alpha\beta)}} \mathbf{p}_i^{(\beta)},$$

$N_\alpha^{(\alpha\beta)}$ — число молекул с массами m_α , участвующих в (m_α, m_β) -столкновениях. Если в случае большого числа молекул разных сортов пренебречь в (17) членами с $N_\alpha^{(\alpha\beta)}$ в знаменателях, то, как и в разделе 2, мы вновь придём к распределению Гиббса с одной общей для всех компонент смеси температурой.

Интегрирование (17) по одному из импульсов $\mathbf{p}_i^{(\alpha)}$ эквивалентно уменьшению в F соответствующего $N_\alpha^{(\alpha\beta)}$ на единицу, так что (15) отвечает (17) с $N_\alpha^{(\alpha\alpha)} = 2$ и $N_\alpha^{(\alpha\beta)} = N_\beta^{(\alpha\beta)} = 1$. Из условия идентичности унарных функций, получаемых из разных бинарных функций, следуют равенства

$$\theta_\alpha = \theta_{\alpha\beta} \frac{1 + \varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta}}{1 - \lambda_{\alpha\beta}^2}, \quad \theta_\beta = \theta_{\alpha\beta} \frac{1 - \varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta}}{1 - \lambda_{\alpha\beta}^2}.$$

С их помощью зависимые значения $\lambda_{\alpha\beta}$ выражаются через независимые:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta} &= \frac{\varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\beta} - \varepsilon_{1\alpha}\lambda_{1\alpha}}{1 - \varepsilon_{1\alpha}\varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\alpha}\lambda_{1\beta}}, \\
\lambda_{\alpha\beta|\alpha \neq \beta} &= \lambda_{\beta\alpha|\alpha \neq \beta} = \frac{(\varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\beta} - \varepsilon_{1\alpha}\lambda_{1\alpha})(1 - \varepsilon_{1\alpha}\varepsilon_{1\beta})}{(1 - \varepsilon_{1\alpha}\varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\alpha}\lambda_{1\beta})(\varepsilon_{1\beta} - \varepsilon_{1\alpha})}. \quad (18)
\end{aligned}$$

Пользуясь далее условием минимума плотности энергии смеси, получим

$$\begin{aligned}\theta_{\alpha\beta} &= n\theta \frac{(1 - \lambda_{\alpha\beta}^2)(1 - \varepsilon_{1\alpha}\varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\alpha}\lambda_{1\beta})}{(1 + \varepsilon_{1\alpha}\lambda_{1\alpha})(1 + \varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\beta})} \left[\sum_{\nu=1}^s n_{\nu} \frac{1 - \varepsilon_{1\nu}\lambda_{1\nu}}{1 + \varepsilon_{1\nu}\lambda_{1\nu}} \right]^{-1}, \\ \theta_{\alpha} &= n\theta \frac{1 - \varepsilon_{1\alpha}\lambda_{1\alpha}}{1 + \varepsilon_{1\alpha}\lambda_{1\alpha}} \left[\sum_{\beta=1}^s n_{\beta} \frac{1 - \varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\beta}}{1 + \varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\beta}} \right]^{-1},\end{aligned}\quad (19)$$

где $n = n_1 + n_2 + \dots + n_s$ а θ — средняя температура смеси. Независимые параметры $\lambda_{1\alpha}$ будут определяться условиями отсутствия перераспределений энергии между компонентами смеси:

$$\begin{aligned}\sum_{\beta=1}^s \frac{n_{\alpha\beta}(1 - \varepsilon_{1\alpha}\varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\alpha}\lambda_{1\beta})[(1 - \varepsilon_{\alpha\beta}^2)(1 - \lambda_{\alpha\beta}^2)]^{5/2}}{(1 + \varepsilon_{1\alpha}\lambda_{1\alpha})(1 + \varepsilon_{1\beta}\lambda_{1\beta})} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2|1+x|^3}{|1+x|^3 - |1-x|^3} \times \\ \times \int_0^1 dy \frac{y^2[x^2 - 1 + \varepsilon_{\alpha\beta}y^2(1+x)^2]}{[(1 + \varepsilon_{\alpha\beta})(1 + \varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta})x^2 - 2\lambda_{\alpha\beta}(1 - \varepsilon_{\alpha\beta}^2)xy^2 + (1 - \varepsilon_{\alpha\beta})(1 - \varepsilon_{\alpha\beta}\lambda_{\alpha\beta})]^4} = 0.\end{aligned}\quad (20)$$

Здесь $n_{\alpha\beta}$ даются числом однократных парных столкновений в единице объёма молекул с массами m_{α} и m_{β} . При решении системы уравнений (20) необходимо учесть равенства (16), (18), выражающие зависимые величины $\varepsilon_{\alpha\beta}$ и $\lambda_{\alpha\beta}$ через независимые. Полезно также заметить, что члены в (20) с $\beta = \alpha$ тождественно обращаются в нуль. В этом легко убедиться, сделав замену $x \rightarrow 1/x$.

Система (20) слишком сложна для общих исследований. Поэтому приходится ограничиться приведённым в разделе 2 анализом двухкомпонентной смеси, дающим всё же определённые представления об основных термодинамических характеристиках смеси и в более общем случае.

4. Заключение

Найденное общее решение для функций распределения однородной многокомпонентной смеси свободных газов в состоянии термодинамического равновесия приводит к разным для разных компонент смеси парциальным температурам. Отношения парциальных температур к средней температуре смеси зависят от молекулярных весов и концентраций компонент смеси (см. (13), (19)). Эффект неравенства парциальных температур обусловлен неравенством вероятностей встречных и сопутствующих столкновений (см. (6)). В случае двухкомпонентной смеси максимальная разность парциальных температур возникает при отношении молекулярных весов $m_2/m_1 \simeq 4,26$ и достигает примерно 15,5 % от минимальной температуры. С уменьшением или ростом этого отношения разность температур сокращается; о характере сокращения можно судить по

рис. 1 б, учитывая 13. Если взять однородную смесь атомов He и Ne с одинаковой концентрацией, то при температуре смеси $\theta \sim 300 \text{ }^\circ\text{K}$ получим, что $\theta_{\text{He}} \sim 321 \text{ }^\circ\text{K}$, $\theta_{\text{Ne}} \sim 279 \text{ }^\circ\text{K}$, что вполне доступно экспериментальной проверке.

В случае многокомпонентной смеси параметры $\lambda_{\alpha\beta}$, влияющие на значения парциальных температур, зависят не только от молекулярных весов, но и от концентраций компонент смеси (см. (20)); температура легчайшей компоненты остаётся по-прежнему выше остальных и средней температуры смеси (см. (19)).

Эффект неравенства парциальных температур исчезает, если смесь по каким-то причинам окажется разбитой на отдельные области с подавляющей концентрацией в каждой области своей компоненты (см. (19)); все температуры в таком случае практически сравниваются со средней температурой смеси в целом.

Если одни области большой системы насыщены молекулами одних сортов, а другие иных, а сами области отделены друг от друга малыми потенциальными барьерами (назовём такие области «клетками»), то при определённых условиях между «клетками» может возникнуть не обусловленный статистическим разбросом скоростей обмен легчайшими молекулами. Действительно, так как температура легчайшей компоненты превышает среднюю температуру «клетки», то этого переизбытка может хватить для преодоления барьера и проникновения в другую «клетку». Там эти молекулы могут вступить в реакции с молекулами иного сорта, в результате которых возникает продукт более лёгкий по сравнению с наполнителями этой «клетки». Сообщив этому продукту (за счёт столкновений) более высокую температуру, «клетка» может «вытолкнуть» его через барьер обратно в первую «клетку» и т. д. Проникновение в «клетки» посторонних примесей («вирусов») будет приводить к перераспределению парциальных температур первоначальных составляющих смеси. Более тяжёлые примеси приведут к повышению температуры исходной составляющей «клетки».

Не исключено, что в случае многокомпонентной смеси за счёт подбора молекулярных весов и концентраций отдельных её компонент можно создать систему со свойствами повышенной проводимости при не слишком низких температурах. Эта задача базируется на решении системы уравнений (20) с одновременной оптимизацией числа параметров и самих параметров (включая концентрации), т. е. является весьма сложной задачей. Неясно также, насколько устойчивой будет сконструированная таким образом система.

Автор благодарит П. Силаева за компьютерную обработку результатов работы.

Литература

- [1] Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1, 2. — М., 1978.
- [2] Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.: Наука, 1946.

- [3] Больцман Л. Лекции по теории газов. — М., 1956.
- [4] Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
- [5] Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. — М.: Наука, 1982.
- [6] Куни Ф. М. Статистическая физика и термодинамика. — М.: Наука, 1981.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976.
- [8] Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983.
- [9] Леонтович М. А. Статистическая физика. — М.: Наука, 1944.
- [10] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика. Ч. 2. — М.: Наука, 1978.
- [11] Лоскутов Ю. М. Равны ли температуры компонент однородной смеси двух газов в состоянии термодинамического равновесия? // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. — 1991. — Т. 32, № 3. — С. 3—8.
- [12] Силин В. П. Введение в кинетическую теорию газов. — М.: Наука, 1971.
- [13] Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. — М., 1965.
- [14] Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнманские лекции по физике. Т. 4. — М.: Мир, 1965.

