

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 536.1

### РАВНЫ ЛИ ТЕМПЕРАТУРЫ КОМПОНЕНТ ОДНОРОДНОЙ СМЕСИ ДВУХ ГАЗОВ В СОСТОЯНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ?

Ю. М. Лоскутов

(кафедра квантовой теории и физики высоких энергий)

Показано, что в состоянии термодинамического равновесия двухкомпонентной однородной смеси газов средние кинетические энергии молекул разных сортов не равны друг другу. Найдены бинарные (немультипликативные) двухтемпературные функции распределения, соответствующие состоянию термодинамического равновесия; в общем случае равновесные температуры компонент смеси оказались зависящими от масс молекул и их концентраций. Переход к однокомпонентному газу приводит к известным результатам.

#### 1. Введение

Согласно современным представлениям, основанным на многочисленных работах (начиная от работ Больцмана и кончая монографиями и учебниками последних лет — см., напр., [1—12]), ответ на поставленный в заглавии работы вопрос ясен — равны! Поэтому уже сама его формулировка выглядит весьма рискованной, если не больше. Решиться на публикацию этой работы после ряда лет сомнений меня побудило то, что мне не удалось найти противоречий в тех рассуждениях, которые приводятся ниже. Вместе с тем необычность выводов диктует осторожное отношение к ним, и поэтому я их предлагаю как дискуссионные.

#### 2. Качественный анализ

Пусть в некотором объеме  $V$  содержится разреженная однородная смесь двух газов из  $N_1$  молекул с массами  $m_1$  и  $N_2$  молекул с массами  $m_2$  (для определенности присвоим индекс «2» молекулам с большей массой); и пусть в термодинамическом приближении

$$\lim_{N_1, V \rightarrow \infty} \frac{N_1}{V} = n_1, \quad \lim_{N_2, V \rightarrow \infty} \frac{N_2}{V} = n_2 \quad (1)$$

концентрации  $n_1$  и  $n_2$  оказываются настолько малыми, что во всех расчетах заведомо можно использовать метод последовательного учета парных, тройных и прочих столкновений частиц. Для простоты аппроксимируем их взаимодействие абсолютно упругими столкновениями, предполагая одновременно, что внешние поля отсутствуют.

Допустим далее, что газовая смесь находится в состоянии термодинамического равновесия. Тогда по определению процессы столкновений молекул не должны приводить к изменениям средних значений  $\langle T_1 \rangle$  и  $\langle T_2 \rangle$  кинетических энергий отдельных компонент смеси. Рассмотрим (пока на качественном уровне), что произошло бы в некотором объеме  $V$  смеси после однократного столкновения (ограничимся учетом лишь парных столкновений) молекул, т. е. за среднее время  $\Delta t$  одного

столкновения, если бы средние значения  $\langle T_1 \rangle$  и  $\langle T_2 \rangle$  были бы равными и все молекулы обладали бы такими кинетическими энергиями.

Из классической механики хорошо известно, что в результате «встречных» столкновений (когда угол  $\alpha$  между скоростями  $v_1$  и  $v_2$  сталкивающихся молекул больше  $\pi/2$ , т. е. когда  $v_1 v_2 < 0$ ) двух молекул с равными кинетическими энергиями более легкие молекулы приобретают, а более тяжелые теряют часть кинетической энергии; в результате же «нагоняющих» столкновений (когда  $v_1 v_2 > 0$ ) потери и приобретения по сравнению с предыдущим случаем меняются местами. Поскольку относительное число (весовой вклад) «встречных» столкновений в объеме  $V$  больше\*, чем «нагоняющих», то через время  $\Delta t$  кинетическая энергия более легкой компоненты газа возрастет, а более тяжелой уменьшится. Это перераспределение энергий между легкой и тяжелой компонентами свидетельствует о несоответствии условия  $\langle T_1 \rangle = \langle T_2 \rangle$  условию термодинамического равновесия. Согласно сказанному выше равновесное состояние, характеризуемое отсутствием каких-либо перераспределений энергии между частицами, наступит лишь в случае, когда разность весового вклада «встречных» и «нагоняющих» столкновений скомпенсируется разностью средних кинетических энергий легкой и тяжелой компонент смеси. Таким образом, в состоянии равновесия средняя кинетическая энергия легкой компоненты получается несколько выше средней кинетической энергии тяжелой компоненты.

Изложенное можно дополнить следующими уточняющими соображениями. Изменение  $\Delta T_1 \equiv T_1' - T_1$  кинетической энергии молекулы  $m_1$  при ее однократном столкновении с молекулой  $m_2$  определяется согласно законам сохранения выражением

$$\Delta T_1 = \frac{\mu}{m} [m_2 v_2^2 - m_1 v_1^2 - (m_2 - m_1) v_1 v_2 \cos \alpha] - \mu (u' v_m), \quad (2)$$

где  $m \equiv m_1 + m_2$ ,  $\mu \equiv m_1 m_2 / m$ ,  $v_m \equiv (m_1 v_1 + m_2 v_2) / m$ , а  $u' \equiv v_2' - v_1'$  — относительная скорость частиц после рассеяния. Усреднение (2) по всем углам рассеяния (при заданных  $v_1$  и  $v_2$ ) дает

$$\overline{\Delta T_1} = \frac{\mu}{m} [m_2 v_2^2 - m_1 v_1^2 - (m_2 - m_1) v_1 v_2 \cos \alpha] = \mu (u v_m), \quad (3)$$

где  $u \equiv v_2 - v_1$ .

Таким образом, с точки зрения процессов столкновений выражение (3) характеризует усредненное по углам рассеяния изменение кинетической энергии молекул  $m_1$ , вызываемое этими однократными столкновениями. Сами столкновения являются процессами вероятными: как уже отмечалось выше, вероятность  $W_{12}$  столкновения молекул  $m_1$  и  $m_2$  зависит от скоростей  $v_1$  и  $v_2$  и, в частности, от угла  $\alpha$  между ними. Вероятны и значения самих скоростей  $v_1$ ,  $v_2$ : распределение по ним определяется двухчастичной функцией  $F_{12}(v_1, v_2)$ . Усреднение (3) по всем однократным столкновениям и скоростям частиц, т. е. по функции  $W \equiv W_{12}(v_1, v_2) \cdot F_{12}(v_1, v_2)$ , должно дать в состоянии термодинамического равновесия нулевое значение  $\langle \overline{\Delta T_1} \rangle$ . Поскольку при этом  $\langle v_1 v_2 \cos \alpha \rangle$  будет, очевидно, отрицательным (так как  $W_{12}(\alpha > \pi/2) > W_{12}(\alpha < \pi/2)$ ), то  $\langle T_1 \rangle$  будет больше  $\langle T_2 \rangle$ , что указывает на

\* Ясно, что при заданной средней плотности частиц в любом объеме больше столкновений произойдет между частицами, летящими навстречу друг другу, чем частицами, нагоняющими друг друга.

неравенство равновесных температур  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  легкой и тяжелой компонент смеси.

С другой стороны, правую сторону (3) можно рассматривать просто как некоторую физическую характеристику смеси  $Q \equiv \mu(uv_m)$  вне связи с процессом столкновений. В таком случае можно определить среднее значение величины  $Q$  по распределению  $F_{12}$ , что дает уже какую-то характеристику самой системы. По соображениям симметрии следует ожидать, что это среднее значение также должно быть равным нулю. Отсюда следует, что  $F_{12}(v_1, v_2)$  не может быть мультипликативной\* формой одночастичных функций распределения  $f_1(v_1)$  и  $f_2(v_2)$ , так как при мультипликативности среднее по произведению  $f_1 f_2$  значение от  $v_1 v_2 \cos \alpha$  было бы нулевым и тогда средние значения  $\langle T_1 \rangle$  и  $\langle T_2 \rangle$  в состоянии термодинамического равновесия были бы равными и возникло бы несоответствие с выводами, полученными выше.

Обращение в нуль двух средних от одной величины не означает какого-либо противоречия, а позволяет установить связь между равновесными температурами  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  и параметрами равновесной системы.

Перейдем теперь к решению системы кинетических уравнений в состоянии термодинамического равновесия.

### 3. Равновесные двухчастичные и одночастичные функции распределения

Пусть разреженная смесь двух газов удовлетворяет всем условиям, при которых цепочка кинетических уравнений может быть оборвана на двухчастичных функциях распределения и для двухчастичных функций можно использовать однородные уравнения нулевого приближения по малому параметру плотности (см., напр., [9, 10]). Преобразуя с их помощью (но не прибегая одновременно к принципу ослабления корреляций) интегралы столкновений в уравнениях для одночастичных функций, последние можно привести к виду

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

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

Здесь  $u_{11} \equiv |\tilde{v}_1 - v_1|$ ,  $u_{22} \equiv |\tilde{v}_2 - v_2|$ ,  $u_{12} = u_{21} \equiv |v_2 - v_1|$ ,  $d\sigma_{ik}$  — дифференциальные сечения рассеяния молекул ( $i, k$ ),  $n_1$  и  $n_2$  — концентрации компонент смеси ( $n_1 + n_2 = n$ ),  $F_{ik}$  — соответствующие двухчастичные функции распределения (всюду индекс «1» относится к молекулам  $m_1$ , а индекс «2» — к молекулам  $m_2$ ; штрихами помечены величины в состоянии после рассеяния).

Равновесными решениями этих уравнений, обращающими интегралы столкновений в нуль, являются, как нетрудно убедиться, функции

\* Хотя мультипликативность по одночастичным функциям  $f(u)$  и  $\tilde{f}(v_m)$ , очевидно, реализуется.

$$\begin{aligned}
 F_{11}(v_1, \tilde{v}_1) &= A_{11} \exp \left\{ -\frac{m_1 v_1^2}{2\Theta_1} - \frac{m_1 \tilde{v}_1^2}{2\Theta_1} \right\}, \\
 F_{22}(v_2, \tilde{v}_2) &= A_{22} \exp \left\{ -\frac{m_2 v_2^2}{2\Theta_2} - \frac{m_2 \tilde{v}_2^2}{2\Theta_2} \right\}, \\
 F_{21} = F_{12}(v_1, v_2) &= A_{12} \exp \left\{ -\frac{m_1 v_1^2}{2\Theta_0(\lambda)} (1 - \varepsilon^2 \lambda) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{m_2 v_2^2}{2\Theta_0(\lambda)} (1 + \varepsilon^2 \lambda) - 4\varepsilon \lambda \mu \frac{v_1 v_2}{2\Theta_0(\lambda)} \right\},
 \end{aligned} \tag{5}$$

где  $\varepsilon \equiv (m_2 - m_1)/m$ . В частности, то, что  $F_{12}$  является равновесным решением, вытекает из равенства

$$\begin{aligned}
 m_1 v_1'^2 (1 - \varepsilon^2 \lambda) + m_2 v_2'^2 (1 + \varepsilon^2 \lambda) + 4\varepsilon \lambda \mu v_1' v_2' &= m_1 v_1^2 (1 - \varepsilon^2 \lambda) + \\
 + m_2 v_2^2 (1 + \varepsilon^2 \lambda) + 4\varepsilon \lambda \mu v_1 v_2 &= m (1 + \varepsilon \lambda) v_m^2 + \mu (1 - \varepsilon \lambda) u_{12}^2.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Кстати, отсюда же видно, что хотя в переменных  $v_1, v_2$  функция  $F_{12}$  немультимпликативна (как это и ожидалось при качественном анализе), в переменных  $v_m, u_{12}$  она факторизуется.

Входящие в (5) константы  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_0(\lambda)$  и  $\lambda$  связаны между собой следующими условиями. Во-первых, из того, что одночастичные функции распределения  $f_1(v_1)$  и  $f_2(v_2)$ , получаемые из разных  $F_{ik}$ , должны быть одинаковыми, например

$$f_1(v_1) = \int F_{11} d^3 \tilde{v}_1 = \int F_{12} d^3 v_2 = A \exp \left\{ -\frac{m_1 v_1^2}{2\Theta_1} \right\}.$$

вытекают равенства

$$\Theta_1 = \Theta_0 \frac{1 + \varepsilon^2 \lambda}{1 - \varepsilon^2 \lambda^2}, \quad \Theta_2 = \Theta_0 \frac{1 - \varepsilon^2 \lambda}{1 - \varepsilon^2 \lambda^2}.$$

Во-вторых, из условия минимизации свободной энергии (в рассматриваемой модели она совпадает со средней кинетической энергией:  $F(\lambda) = = n_1 \Theta_1 + n_2 \Theta_2$ ) в равновесном состоянии по параметру  $\lambda$ :

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[ \Theta_0(\lambda) \frac{n + (n_1 - n_2) \varepsilon^2 \lambda}{1 - \varepsilon^2 \lambda^2} \right] = 0,$$

следует, что

$$\Theta_0 = C \frac{1 - \varepsilon^2 \lambda^2}{n + (n_1 - n_2) \varepsilon^2 \lambda}.$$

По физическому смыслу константа  $C$ , задающая значение  $n_1 \Theta_1 + n_2 \Theta_2$  в равновесном состоянии, должна, очевидно, определяться произведением средней температуры  $\Theta$  смеси на плотность  $n = n_1 + n_2$  частиц, т. е.  $C = n \Theta$ . При этом условии получим

$$\begin{aligned}
 \Theta_0 &= \Theta \frac{(1 - \varepsilon^2 \lambda^2) n}{n + (n_1 - n_2) \varepsilon^2 \lambda}, \\
 \Theta_1 &= \Theta \frac{(1 + \varepsilon^2 \lambda) n}{n + (n_1 - n_2) \varepsilon^2 \lambda}, \quad \Theta_2 = \Theta \frac{(1 - \varepsilon^2 \lambda) n}{n + (n_1 - n_2) \varepsilon^2 \lambda}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Следует заметить, что если по каким-то причинам газовая смесь разбивается на множество подсистем с молекулами разных сортов (в одних  $n_1 \gg n_2$ , а в других  $n_2 \gg n_1$ ), то равновесные температуры  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  подсистем будут практически одинаковыми и равными, как видно из (7), температуре  $\Theta$ . Это является следствием ослабления корреляций, ибо при указанном разбиении взаимодействие (столкновение) молекул одного и другого сортов будет осуществляться только за счет тех, которые находятся на периферии соответствующих областей, а тогда бинарные функции распределения приближенно представимы в мультипликативной форме (с одной температурой).

Нетрудно также убедиться, что изменение со временем (в кинетической шкале времени, когда временные интервалы  $\Delta t$  считаются намного превосходящими время столкновений) средних значений кинетических энергий молекул разных сортов обращается в равновесном состоянии в нуль при любых значениях параметра  $\lambda$ , что, естественно, и должно иметь место в состоянии термодинамического равновесия. Например,

$$\left\langle \frac{dT_1}{dt} \right\rangle = n_1 \int d^3\tilde{v}_1 d^3v_1 d\sigma_{11} u_{11} (T_1' F_{11}' - T_1 F_{11}) + \\ + n_2 \int d^3v_2 d^3v_1 d\sigma_{12} u_{12} (T_1' F_{12}' - T_1 F_{12}) = 0. \quad (8)$$

Наряду с такими («сглаженными» во времени) изменениями средних введем в рассмотрение средние изменения  $\langle \Delta T_k \rangle$ , соответствующие однократным парным столкновениям за среднее время одного столкновения. Для этого перейдем в (8) от вероятностей  $dw_{ik} = u_{ik} d\sigma_{ik}$  столкновений в единицу времени к вероятностям

$$dW_{ik} = dw_{ik} / \left( \sigma_{ik} \int u_{ik} d\Omega \right)$$

одного столкновения частиц со скоростями  $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_k$ , где  $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_k = \tilde{\mathbf{v}}_1$  при  $i=k=1$  или  $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_k = \tilde{\mathbf{v}}_2$  при  $i=k=2$  и  $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_k = \mathbf{v}_2$  при  $i=1, k=2$ . В частности,

$$dW_{12} = \frac{3}{2\pi} \frac{d\sigma_{12}}{\sigma_{12}} \frac{v_1 v_2 (v_1^2 + v_2^2)^{1/2}}{(v_1 + v_2)^3 - |v_1 - v_2|^3} \left[ 1 - \frac{2v_1 v_2}{v_1^2 + v_2^2} \cos \alpha \right]^{1/2} \equiv \frac{d\sigma_{12}}{\sigma_{12}} W_{12}. \quad (9)$$

Тогда

$$\langle \Delta T_1 \rangle = n_1 \int d^3v_1 d^3\tilde{v}_1 dW_{11} (T_1' F_{11}' - T_1 F_{11}) + \\ + n_2 \int d^3v_1 d^3v_2 dW_{12} (T_1' F_{12}' - T_1 F_{12}). \quad (10)$$

Непосредственной подстановкой можно убедиться, что первое слагаемое в правой части (10) в состоянии равновесия обращается в нуль при любом значении  $\lambda$ , второе же слагаемое этим свойством не обладает; например, при  $\lambda=0$  оно в нуль не обращается! Последнее подтверждает сделанный при качественном анализе вывод о немультимпликативности двухчастичной равновесной функции распределения  $F_{12}$ . Требуя в соответствии с понятием состояния термодинамического равновесия обращения в нуль  $\langle \Delta T_k \rangle$ , получим определяющее параметр  $\lambda$  уравнение

$$\int d^3v_1 d^3v_2 F_{12} dW_{12} (T_1' - T_1) = 0. \quad (11)$$

После интегрирования (11) по углам рассеяния приходим к окончательному виду уравнения для  $\lambda$ :

$$\int d^3v_1 d^3v_2 F_{12} W_{12} [m_2 v_2^2 - m_1 v_1^2 - (m_2 - m_1) v_1 v_2 \cos \alpha] = 0, \quad (12)$$

где  $W_{12}$  определено выражением (9).

В общем случае уравнение (12) решить не удастся. Результаты численных расчетов для ряда значений  $\epsilon$  приведены в таблице.

$\epsilon$	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$\epsilon\lambda$	0,446	0,468	0,476	0,465	0,443	0,416	0,389
$\epsilon$	0,7	0,8	0,9	0,94	0,98	0,99	$\epsilon \rightarrow 1$
$\epsilon\lambda$	0,365	0,343	0,323	0,316	0,309	0,308	$\lambda \rightarrow 2 - \sqrt{3}$

Итак, согласно полученным выше качественным и количественным выводам в состоянии термодинамического равновесия более легкая компонента однородной смеси двух газов должна обладать равновесной температурой, несколько более высокой, чем более тяжелая. Однако, если компоненты разделены по разным (двум или нескольким) областям, то температуры в них выравниваются (этим закрывается возможность передачи тепла от менее нагретого макроскопического тела к более нагретому). Полученные результаты скажутся на изменении сложившихся представлений о явлениях в приграничных областях соприкасающихся газов разных сортов, диффузии, проводимости (особенно смесей) и т. д. Поэтому их экспериментальная проверка была бы очень важной.

Автор благодарен всем, с кем довелось обсудить результаты работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Больцман Л. Лекции по теории газов. М., 1956. [2] Леонтович М. А. Статистическая физика. М., 1944. [3] Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1946. [4] Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М., 1965. [5] Силин В. П. Введение в кинетическую теорию газов. М., 1971. [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976. [7] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика. Ч. 2. М., 1978. [8] Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1, 2. М., 1978. [9] Кунн Ф. М. Статистическая физика и термодинамика. М., 1981. [10] Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М., 1982. [11] Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М., 1983. [12] Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем. М., 1987.

Поступила в редакцию  
22.02.91