§24. Средние характеристики теплового движения молекул

Средние значения физических величин играют важную роль в описании явлений природы. Часто они выступают как наблюдаемые характеристики физической системы, но еще чаще необходимость обращения к средним значениям возникает при теоретическом описании явлений.

По определению под средним значением какой-либо величины понимается число, которое находится как результат деления суммы всех, полученных при измерении данной величины ее численных значений, на число измерений. Если, однако, известен **закон распределения вероятностей** значений случайной величины, то ее среднее значение для серии из достаточно большого числа измерений можно предсказать заранее. Поясним сказанное на простом примере.

Рассмотрим дискретную случайную величину x, которая с вероятностью W_i принимает какое-либо значение x_i из набора своих возможных значений $x_1, x_2, \dots, x_n$. О вероятностях W_i можно сказать, что если проведено большое число K независимых измерений величины x и при k_i измерениях $\left(\sum_{i=1}^{n} k_i = n\right)$ было получено значение x_i, то отношение k_i/K должно быть

примерно равно вероятности W_i:

$$\frac{k_i}{K} \cong W_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \qquad (24.1)$$

Знак приближенного равенства $\cong$ в (24.1) переходит в знак точного равенства при $n \to \infty$. Выражение для расчета среднего значения $< x >$ величины x в данной серии из K независимых измерений запишем в виде

$$< x >= \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i k_i}{K}. \qquad (24.2)$$

Из (24.1), (24.2) видим, что среднее значение $< x >$ можно рассчитать по известным вероятностям W_i как

$$< x >\cong \sum_{i=1}^{n} x_i W_i . \qquad (24.3)$$

Чем больше число K независимых измерений, тем ближе отношение k_i/K к вероятности W_i и тем точнее сумма в правой части (24.3) представляет среднее значение $<x>$. Если требуется найти среднее значение $<\alpha(x)>$ функции $\alpha(x)$ случайной величины x, то по найденной в опыте серии значений величины x можно записать

$$<\alpha(x)>=\frac{\sum_{i=1}^{n}\alpha(x_i)k_i}{K}. \qquad (24.4)$$

Если известны вероятности W_i, то для оценки среднего значения $<\alpha(x)>$ справедливо соотношение, аналогичное (24.3):

$$<\alpha(x)>=\sum_{i=1}^{n}\alpha(x_i)W_i. \qquad (24.5)$$

Для непрерывной случайной величины x, принимающей с плотностью вероятности $W(x)$ значения из интервала $a \le x \le b$, обобщениями соотношений (24.3), (24.5) будут:

$$<x>\cong\int_a^b xW(x)dx, \qquad (24.6)$$

$$<\alpha(x)>\cong\int_a^b \alpha(x)W(x)dx. \qquad (24.7)$$

Приведенный пример демонстрирует связь и различие экспериментально определяемого среднего значения случайной величины и его оценки на основе закона распределения вероятностей различных значений этой величины.

Далее мы будем использовать только термин «среднее значение», понимая под ним значение, определяемое по закону распределения вероятностей случайной величины согласно (24.6) или (24.7). В отношении теплового движения молекул это объясняется тем, что обычно здесь требуется знание средних значений величин, характеризующих движение, одной молекулы за такие отрезки времени, либо столь большого числа молекул единовременно, что практически интересующая нас величина имеет возможность принять самые различные свои значения. В приведенном примере с дискретной случайной величиной это соответствовало бы большим значениям числа K.

Обсуждение средних характеристик теплового движения молекул начнем с простейшей из них, а именно, со среднего значения $< v_x >$ компоненты скорости v_x. Легко видеть, что для каждой из компонент это значение равно нулю. Действительно, из определения (24.6) с использованием (23.12) следует

$$< v_x >= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} v_x e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} dv_x = 0. \tag{24.8}$$

Интеграл в (24.8) берется от нечетной функции по симметричной относительно нуля области интегрирования.

Результат уже не будет нулевым, если речь идет о среднем значении модуля $< |v_x| >$ компоненты скорости. Для этой величины найдем

$$< |v_x| >= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} |v_x| e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} 2\int\limits_{0}^{+\infty} v_x e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} dv_x. \tag{24.9}$$

Отсюда следует

$$< |v_x| >= \left(\frac{2k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}. \tag{24.10}$$

Воспользуемся распределением (23.16) для плотности вероятности значений величины скорости молекулы (для распределения молекул по модулю скорости) и рассчитаем среднее значение скорости молекулы. Эту величину иногда называют средней арифметической скоростью молекулы или **средней тепловой** скоростью. По определению с учетом (23.16) запишем

$$< v >= \int\limits_0^{\infty} v\varphi(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int\limits_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} dv. \tag{24.11}$$

Вычисляя интеграл (24.11), найдем

$$< v >= \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}. \tag{24.12}$$

В физике часто встречаются величины, выражающиеся через средний квадрат скорости молекулы (не путать с квадратом среднего). Для этой величины согласно (24.7) (23.16) имеем

$$< v^2 >= \int_0^\infty v^2 \varphi(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = \frac{3k_B T}{m}. \qquad (24.13)$$

Полученный результат еще раз подтверждает известное утверждение о величине средней кинетической энергии поступательного движения молекул:

$$\frac{m < v^2 >}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \qquad (24.14)$$

Обратим внимание на различие между величинами $< v^2 >$ и $(< v >)^2$. Первая дается соотношением (24.14), а для второй из (24.12) получается

$$(< v >)^2 = \frac{8 k_B T}{\pi m}. \qquad (24.15)$$

Отмеченное обстоятельство является частным случаем общего различия, существующего между средним значением **функции случайной величины** и той же **функцией от среднего значения этой величины**.