

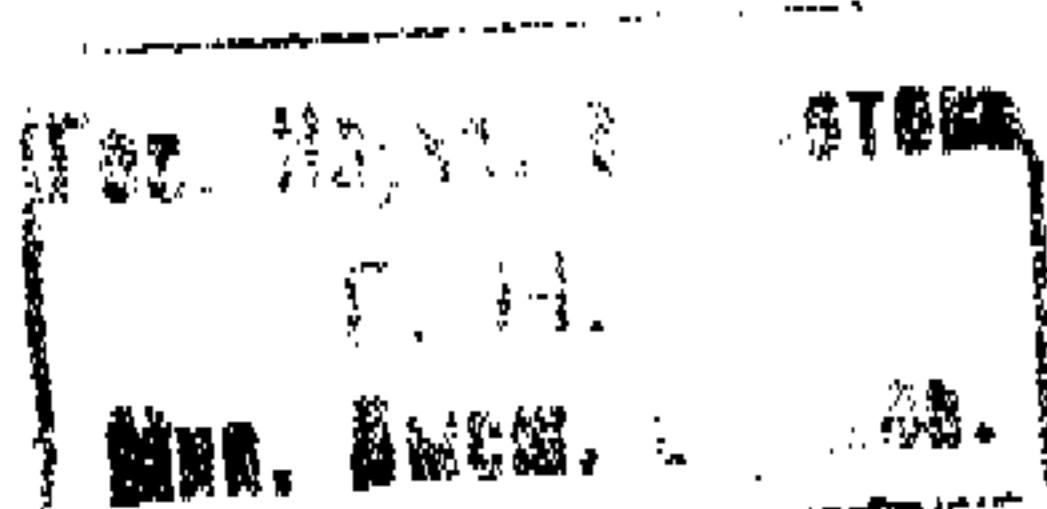
На дом не выдается

А. К. ТИМИРЯЗЕВ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МАТЕРИИ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
Москва—1956



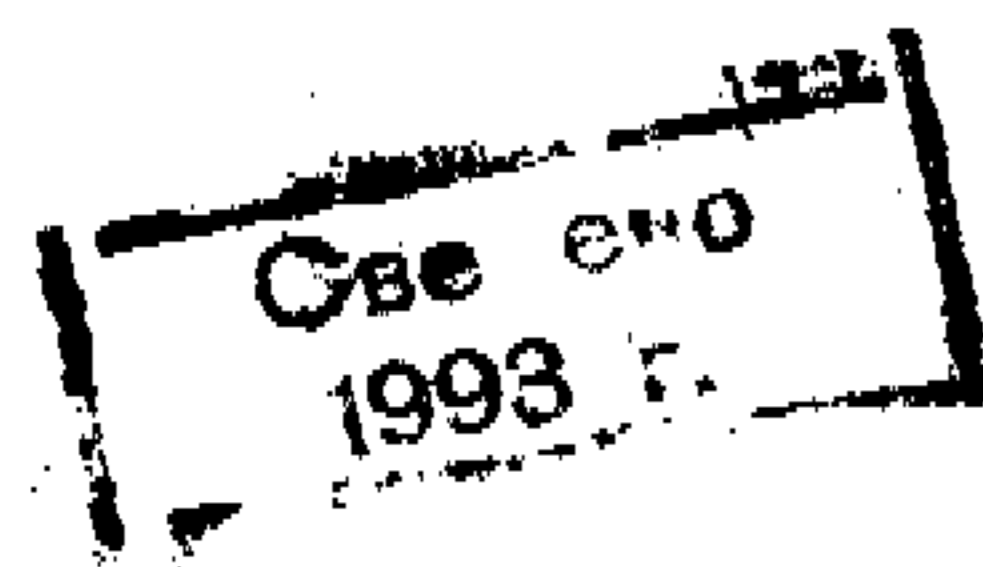
539
Т. 411

1511/12

56

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Настоящее издание книги выходит в свет после смерти А. К. Тимирязева без существенных изменений. Второе издание, выпущенное в 1954 г. Московским университетом, было рекомендовано Главным управлением высшего образования Министерства культуры СССР в качестве учебного пособия для университетов.



ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

1. То, что составляет первую часть предлагаемого курса, по существу выросло из молекулярно-кинетической теории; точнее — из кинетической теории газов. Это была первая глава физики, которая систематически построена на предположении о молекулярном строении вещества и, более того, для каждого изучаемого явления в ней строилась совершенно определенная картина, определенная модель изучаемого процесса. Эта ветвь, развиваясь все дальше и дальше, переступала границы теории газов, распространяясь на другие виды материи. Кроме того, растут и ширятся в ряде вопросов молекулярно-кинетической теории применения квантовой механики.

Часть той области физики, которую захватило это учение, параллельно изучалась методом термодинамики, которая первоначально под названием механической теории тепла выросла из вопросов, связанных с превращением тепла в механическое движение и обратно. Разрастаясь в свою очередь все дальше и дальше, термодинамика превратилась в учение о физических процессах в самых разнообразных областях физики, изучаемых с точки зрения превращений энергии.

Оба метода исследования — основанный на молекулярно-кинетической теории и на описательном приеме термодинамики, опирающемся на первые два принципа термодинамики и на так называемую теорему Нернста, — получили сейчас равные „права гражданства“. И в других областях физики мы имеем дело с такими же двумя течениями. Роль кинетической теории электромагнитного поля выполняют теории Дж. К. Максвелла, В. Ф. Миткевича, Дж. Дж. Томсона и Н. П. Кастерина. Однако господствующим сейчас в современном учении об электромагнетизме является формальный метод, построенный по образцу термодинамики. Метод, сходный с методом кинетической теории в области учения

об электромагнитном поле, большинством теоретиков отвергается, но зато современное формальное описание электромагнитного поля изобилует отступлениями от материалистической философии. Буржуазными теоретиками делаются утверждения, что хотя поле и есть некоторое движение, но оно не имеет материального носителя! Словом, есть движение, нет только того, что движется.

2. Вопрос сводится к тому, должна ли наука ограничиваться одним только описанием, или за описанием должно следовать причинное объяснение. Когда мы знакомимся с новыми фактами или с новыми явлениями, то мы не можем отказаться от описания этих явлений. В этом смысле никто не может отказываться от описания. Но описание — это только первый шаг в научном исследовании. За ним должно следовать изыскание причинной связи, так как материалистическая философия „признает объективную закономерность в природе, объективную причинность, отражаемую лишь приблизительно верно человеческими представлениями о порядке, законе и проч.“¹. Если же мы остановимся на описании, заявив, что наука идти дальше описания не может, то мы попадаем в тиски той или иной разновидности эмпириокритицизма.

Итак, против описания, даже формального внешнего описания любого процесса или явления, спорить не приходится, если это является первой ступенью в процессе изучения чего-либо нового. Беда начинается только тогда, когда описание признается одним и единственным приемом исследования; тогда за этим самоограничением в области исследования следует по пятам та или иная разновидность эмпириокритицизма. Эмпириокритицизм любого толка не признает объективной реальности внешнего мира; он признает только мое ощущение, мое переживание и единственной задачей науки признает координирование и систематизацию новых ощущений. Никакого объяснения, опирающегося на то, что происходит в реальном мире, быть не может! Вот почему всякое резкое выступление против какого-либо объяснения, против возможности построить понятную модель, копию, снимок с действительности обычно является признаком перехода с более или менее последовательных материалистических позиций на ложные позиции эмпириокритицизма. К этому присоединяется еще одно недоразумение, к сожалению, весьма распространенное. Считается, что всякая модель по необходимости должна быть механической, как будто нельзя придумать электромагнитную модель какого-

либо процесса или какую-либо еще иную. Все дело в том, чтобы модель была копией или снимком с какой-либо части реально существующего мира.

3. В этом отношении в области квантовой механики мы имеем ярко выраженные ошибочные положения, проистекающие из ложных установок эмпириокритической философии, которой упорно придерживаются крупные буржуазные теоретики, разрабатывающие квантовую механику. Тень эмпириокритицизма бежит за развитием квантовой механики с самой ее колыбели. Вот аннотация к статье, в которой излагается первый набросок квантовой механики Вернером Гейзенбергом в 1925 году¹. „В работе делается попытка найти основы квантовой механики, которая исходит из соотношений между принципиально наблюдаемыми величинами“. Что, спрашивается, можно назвать в области изучения природы принципиально не наблюдаемой величиной?

Гейзенберг объясняет, что он считает принципиально не наблюдаемым. Вот его собственные слова все из той же статьи: „Эти правила подсчета (прежней теории квант.—А. Т.) содержат в себе в качестве существенной составной части соотношения между величинами, которые, повидимому, принципиально не могут быть наблюдаемы как, например, положение и время обращения электрона (вокруг атома.—А. Т.)“. „У этих правил, таким образом, отсутствует какая бы то ни было наглядная основа, если только мы не откажемся продолжать питать надежду, что эти до сих пор не наблюдаемые величины в дальнейшем, быть может, станут доступными опыту“. А вот и вывод: „При этом положении лучше совершенно отказаться от надежды наблюдать эти до сих пор не наблюдаемые величины (как, например, положение и время обращения электрона вокруг ядра.—А. Т.)... и сделать попытку построить по аналогии с классической механикой — квантовую механику, в которую входят только отношения между наблюдаемыми величинами“.

Эта программа, задуманная, как мы видим, еще в 1925 году, была выполнена. Из основ квантовой теории было выкинуто все, что касалось траекторий электронов вокруг атомного ядра.

Теория дала великолепные методы вычисления „принципиально наблюдаемых величин“ — уровней энергий, частот спектральных линий и т. д. Однако теория не могла ничего сказать о траекториях электрона в пределах атома; это было умышленно исключено с самого начала как нечто „принци-

¹ В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 142.

¹ *Zeitschrift f. Physik*, 1925, 33, 879.

пиально не наблюдаемое". То, что умышленно было исключено из теории, вплоть до невозможности определить одновременно координату и импульс электрона, считается „качественно новыми закономерностями микро-мира“ по сравнению со знакомыми нам хорошо из прошлого законами макро-мира. Однако необходимо все-таки помнить, что к познанию этих „качественно новых“ законов мы пришли путем условного перевода времени обращения электрона в пределах атома и его траектории вокруг атомного ядра в нечто „принципиально не наблюдаемое“. Когда-то и энергетика Оствальда строилась на уверенности в том, что молекулы и атомы принципиально „не наблюдаемы“, а что из этого получилось? Никто не станет отрицать всех успехов, достигнутых квантовой механикой, но нельзя слепо верить в то, что квантовая механика уже достигла абсолютного совершенства, и на все, на что она не дает до сих пор ответа,— ответ принципиально не может быть получен!

„Теория“ принципиально не наблюдаемых величин не выдерживает ни малейшей критики. Она опровергается всей историей науки. Было время, когда говорили, что молекулы, атомы и электроны принципиально не наблюдаемы. Но вот спинтарископ Крукса, счетчик Гейгера, камера Вильсона, опыты с броуновским движением, если не сделали все эти „принципиально не наблюдаемые“ величины видимыми, то во всяком случае они прекрасно показывают действия отдельных частиц и молекулярных движений. Соединение интерферометра с телескопом позволяет измерять диаметры звезд, что казалось раньше „принципиально недоступным“. В современном электронном микроскопе видны молекулы белка, обладающего, правда, очень большими молекулами, но ведь электронный микроскоп еще далеко не дал всего того, что он может дать, и потому не исключена возможность увидеть пространственную решетку кристалла!

Вот почему лучше вообще вычеркнуть из всех наших рассуждений всякие упоминания о принципиально наблюдаемых и ненаблюдаемых величинах!

Следует ли рассматривать всю классическую физику как частный случай квантовой? Не правильнее ли дополнять классическую физику там, где это действительно требуется, квантовой физикой, а не рассматривать квантовую физику как нечто самодовлеющее, частным случаем которого является вся прежняя классическая физика?

Точно так же нам кажется нерациональным изучение молекулярно-кинетической теории начинать с изложения метода статистической механики Гиббса, как это пытаются иногда делать; в этом отношении, нам кажется, правильнее следо-

вать историческому ходу развития нашей науки. Тем более, что после восторженного отношения к методу Гиббса как единственному методу классической статистики, начинают раздаваться голоса, указывающие на необходимость некоторого пересмотра самого метода его изложения. Есть и еще одна причина не опираться в своем изложении исключительно на метод Гиббса. Метод Гиббса применим только к равновесным состояниям и не применим к неравновесным процессам как, например, к изучению явлений внутреннего трения, теплопроводности, диффузии и т. д. А вычеркивать из рассмотрения эти весьма существенные для практики области едва ли допустимо.

Итак, мы считаем правильным сохранить прежнее расположение материала. Мы начнем с той основы, которая была заложена великим Ломоносовым, далее перейдем к приемам Клаузиуса, Максвелла и Больцмана и уже после этого дадим краткий очерк статистической механики и квантовой статистики.

Далее остановимся еще на кратких указаниях на области, по существу не новые, но которые, начиная с 1939 года и дальше, стали вновь играть большую роль. Это вопросы, связанные с термодиффузией, и тесно связанные с ними вопросы об отыскании функций, выражающих зависимость молекулярных сил от расстояния. Все эти вопросы приобрели особенно в начале 40-х годов XX века первостепенное значение в связи с разделением радиоактивных изотопов урана. Любопытно было видеть, как вопросы, которыми почти перестали заниматься еще в 70-х годах XIX века, вдруг оказались злободневными!

И, наконец, совсем недавно были открыты работы исключительно талантливого и совершенно забытого русского теоретика Николая Николаевича Пирогова, опубликовавшего с начала 80-х годов прошлого столетия и кончая 1891 годом (год смерти Н. Н. Пирогова) ряд замечательных по глубине мысли исследований в области кинетической теории газов, так и оставшихся почти никому не известными! Ему принадлежит глубокая мысль, относящаяся к распределению скоростей между молекулами Максвелла. Он показал, что обычная трактовка закона распределения скоростей Максвелла приложима, строго говоря, только к беспрельдно простирающемуся газу. Если газ заключен в замкнутом сосуде конечных размеров, то пределы интеграла максвелловского распределения далеко не всегда могут быть 0 и ∞ ; эти пределы, вообще говоря, конечны. Таким образом, распределение скоростей часто весьма сильно отличается от максвелловского. В этих случаях, когда нельзя пользоваться обычным

максвелловским распределением скоростей и когда оба предела в максвелловском интеграле конечны, распределение скоростей приближается к тем, какие даются теорией квант¹. В работах Н. Н. Пирогова имеется много исключительно блестящих мыслей, ставящих по-новому целый ряд вопросов кинетической теории. Многие вопросы были им предвосхищены.

Так, в появившейся в 1904 году в юбилейном сборнике, посвященном Больцману, статье Смолуховского дана формула $W(n) = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu}$ — вероятности того, чтобы в области,

где в среднем находится ν частиц, мы встретили число \bar{n} , не равное ν . Это соотношение везде называется формулой Смолуховского. Оказывается, что это соотношение за 15 лет до Смолуховского в 1889 году было опубликовано Н. Н. Пироговым².

В настоящей книге мы будем делать ссылки на работы Пирогова, так как они напечатаны в известном журнале Русского физико-химического общества с 1885 по 1891 год. Пройдет, однако, еще не мало времени, пока эти забытые работы замечательного физика будут тщательно изучены. Можно и сейчас сказать, что в основном эти работы не утратили своего значения и в наши дни.

¹ Очерки по истории физики в России, под ред. А. К. Тимирязева, Учпедгиз, 1949, статья А. С. Предводителева, стр. 220—221.

² ЖФХО, XXI, часть физическая, 1889, 232.

«Если дана система, состоящая из весьма большого числа N частиц (материальных точек), свободно движущихся в пространстве, разделенном на n однородных и равных между собою „клеточек“, то $P_0, P_1, P_2, P_3, \dots$ вероятности того, чтобы в любой из этих клеточек одновременно находились бы 0, 1, 2, 3, ... частиц системы, определяются выражениями:

$$P_0 = e^{-\varepsilon}; \quad P_1 = \varepsilon e^{-\varepsilon}; \quad P_2 = \frac{\varepsilon^2}{1 \cdot 2} e^{-\varepsilon}; \quad P_3 = \frac{\varepsilon^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} e^{-\varepsilon} \text{ и т. д.},$$

где

$$\varepsilon = \frac{N}{n}.$$

По обозначению Смолуховского $\varepsilon = \nu$.

ВЫВОДЫ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫМ ПУТЕМ

§ 1. Основные вехи истории кинетической теории материи

Основы, на которых строится современная кинетическая теория материи, были известны в глубокой древности. Еще Левкип и Демокрит, знаменитые мыслители древней Греции, учили примерно 2300 лет назад, что все известные нам виды вещества построены из мельчайших частиц — атомов, и что эти атомы могут быть различных видов.

Современная кинетическая теория исходит из этого же представления о зернистом — атомном — строении всех тел, причем эти атомы находятся в вечном движении, которым они в известной части обмениваются друг с другом. Только теперь мы не говорим более о том, что атомы абсолютно неделимы. Мы знаем, что атомы состоят из более мелких частиц — протонов, нейтронов, электронов, позитронов, нейтрино, и, быть может, еще целого ряда других; причем ни один, хотя бы и стихийно, диалектически мыслящий исследователь не станет утверждать неделимость этих составных частей атома. В известном „снятом“ относительном виде, однако, неделимость сохраняется именно в том смысле, что разложенный на электроны, протоны и т. д. атом уже не будет обладать теми свойствами, какими обладал неразложенный атом¹.

¹ Эта мысль высказана была Энгельсом: „В химии новая эпоха начинается с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной химии), а в физике, соответственно этому, — с молекулярной теории. (В другой форме, которая, однако, по существу выражает лишь другую сторону этого процесса, — с открытия превращения одной формы движения в другую). Новая атомистика отличается от всех прежних тем, что она (если не говорить об ослухах) не утверждает, будто материя только дискретна, а признает, что дискретные части различных ступеней (атомы

Те же мысли, что у Демокрита и Левкиппа, встречаем мы через столетие (приблизительно 2200 лет назад) у Эпикура и еще через 200 лет у Лукреция в его знаменитой поэме „О природе вещей“¹.

Эти блестящие мысли, скорее догадки, превращаются в настоящую физическую теорию только в XVIII столетии — в 1738 году в десятой книге „Гидродинамики“ Даниила Бернулли², в особенности у М. В. Ломоносова³ в его опыте построения теории об упругой силе воздуха. Если у Бернулли мы имеем вывод чисто формально математический, то Ломоносов дает по существу полную картину современной кинетической теории. Во-первых, Ломоносов распространяет закон сохранения движения на тепловые явления, делая таким образом первый шаг к превращению закона сохранения механического движения в закон сохранения энергии. Ломоносов дает вполне ясную и конкретную картину взаимодействий молекул между собой.

Ломоносов иллюстрирует этот процесс взаимодействия между молекулами столкновениями на гладкой поверхности льда двух быстро вращающихся волчков (кубарей), подгоняемых кнутами в детской игре в кубари. Но едва ли не самым важным является указание Ломоносова о том, что молекулы сталкиваются и отскакивают друг от друга „в беспорядочной взаимности“; это является предвосхищением сформулированной Больцманом через сто с лишним лет „гипотезы молекулярного хаоса“. Таким образом, Ломоносов является подлинным основателем кинетической теории.

Однако еще через 100 лет на торжествах, посвященных столетию со дня основания Московского университета, проф. физики Н. А. Любимов говорил о том, что теория Ломоносова имеет только исторический интерес, так как большинство физиков придерживается теории теплорода!

Те же мысли вновь всплывают в первой половине XIX века у Герапата и Кренинга и особенно у Джоуля и Клаузиуса. Последнему принадлежит первое систематическое изложение кинетической теории газов. В то время методы кинетической теории не решались еще распространять на жидкое и твердое состояние, хотя у Ломоносова теоретически выво-

дятся отступления от закона Бойля-Мариотта. Эти отступления были детально изучены Ван-дер-Ваальсом в его диссертации 1872 г. „О непрерывности газового и жидкого состояния“, послужившей началом распространения методов кинетической теории с газов на жидкие тела.

Спрашивается, почему быстрое развитие кинетической теории началось только с половины XIX столетия? Ответ на это дает нам учение Маркса. В XIII главе I тома „Капитала“ мы читаем следующие строки: „И даже паровая машина в том виде, как она была изобретена в конце XVII века, в мануфактурный период, и просуществовала до начала 80-х годов XVIII века, не вызвала никакой промышленной революции. Наоборот, именно создание рабочих машин и сделало необходимой революцию в паровой машине“¹. Только с этих пор паровая машина становится орудием промышленной революции. И вот с этой поры во весь рост встала задача об ее усовершенствовании. Для того же, чтобы эта работа шла не вслепую, от случая к случаю, стало необходимо детально изучить процесс превращения одних форм движения в другие и особенно тепла в механическое движение и обратно. А эти явления изучаются в термодинамике и молекулярно-кинетической теории.

Что побудительной причиной к разворачиванию научных исследований в этой области послужило стремление усовершенствовать паровую машину, видно из вполне ясных высказываний основателей современной термодинамики и кинетической теории, как, например, Сади Карно и Р. Клаузиуса².

Термодинамика и кинетическая теория, различными методами изучающие часто одни и те же задачи, разрабатывались, особенно начиная с половины XIX века, одними и теми же мыслителями. При этом необходимо отметить, что эти мыслители не проводили китайской стены между этими двумя областями знаний, как это часто делалось на рубеже XIX и XX веков, да еще порой делается и сейчас. В самом деле, Клаузиус был основателем одновременно и современной термодинамики, и современной кинетической теории. Вилиам Томсон (лорд Кельвин) также работал одновременно в этих двух областях, и наконец, Виллард Гиббс, распространивший методы термодинамики на широчайшую область физико-химических процессов, в то же время является автором книги „Элементы статистической механики как рациональная основа термодинамики“.

¹ К. Маркс, Капитал, т. I, гл. XIII, 1950, стр. 381.

² Сборник „2-е начало термодинамики“, под редакцией А. К. Тимирязева, ГТТИ, 1934.

афира, химические атомы, массы, небесные тела) являются различными узловыми точками, которые обуславливают различные качественные формы существования у всеобщей материи...“ (Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитизлаг, 1952, стр. 236.)

¹ Отрывки из Лукреция, см. „Основатели кинетической теории“. Сборник под редакцией А. К. Тимирязева, Москва, ОНТИ, 1937.

² Там же.

³ Там же.

Таким образом, великие основатели современных течений физической мысли не заслуживают упрека в узости мысли и педантизме, в котором повинны многие из более современных нам их последователей.

§ 2. Элементарный вывод закона Бойля-Мариотта

Особенностью приемов кинетической теории является возможность приближенного решения ряда сложнейших вопросов. При этом получающиеся таким путем закономерности

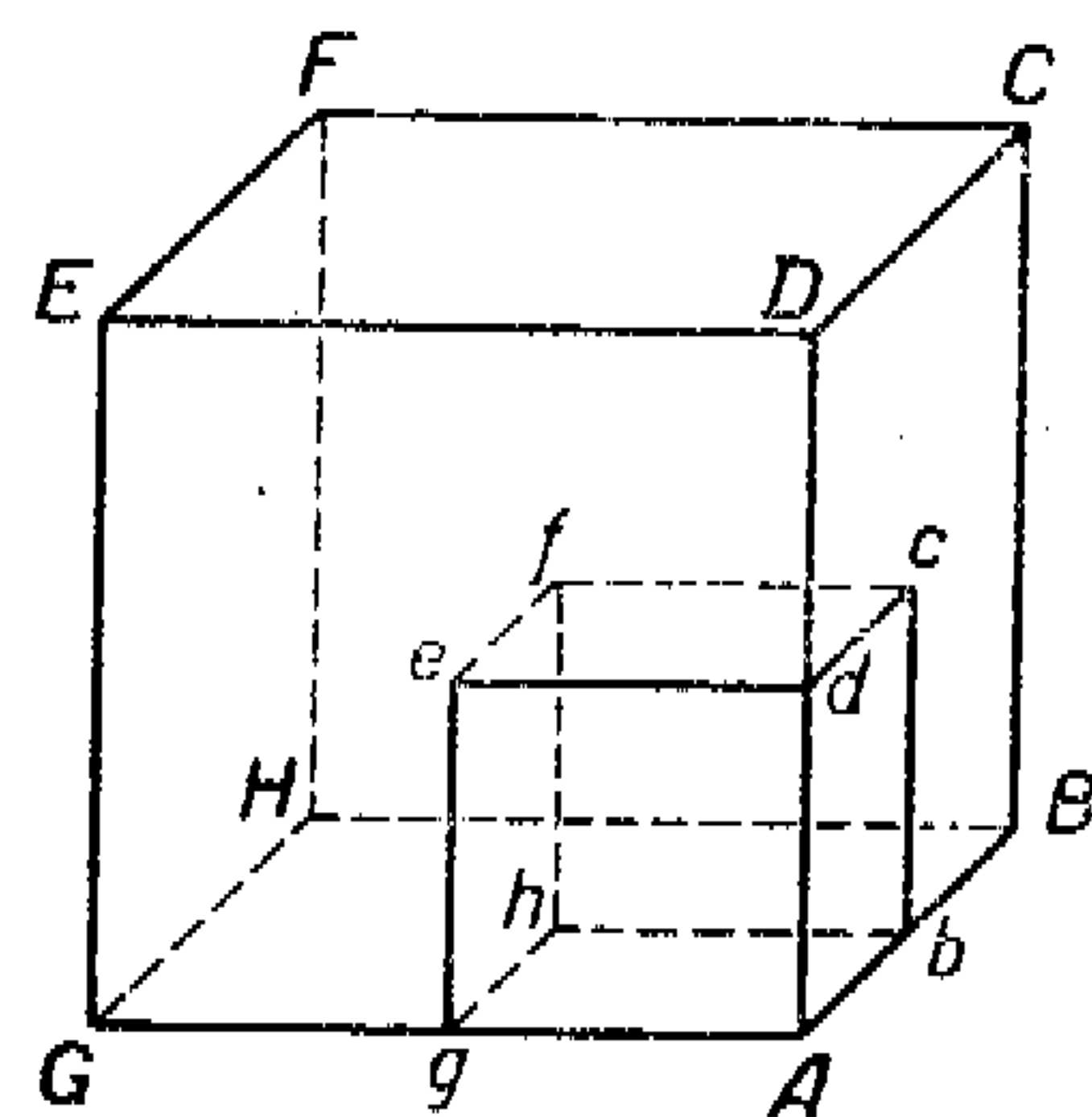


Рис. 1.

мало отличаются от результатов, полученных на основе более строгого теоретического подхода. В огромном большинстве случаев более строгая теория дает уточнение в числовом множителе. Физическая же картина явления выступает полностью и в приближенных решениях. Вот почему целесообразно начинать знакомиться с кинетической теорией именно на этих приближенных подсчетах. Для начала рассмотрим вывод закона Бойля-Мариотта, предложенный Ломоносовым в 1745 году¹.

Предположим, что сосуд, в котором находится газ, имеет форму куба со стороной a (рис. 1). Предположим далее, что мы уменьшили объем, предоставленный газу, уменьшив сторону куба вдвое, с a до $\frac{a}{2}$. Ясно, что первоначальный объем V уменьшится от этого до $v = \frac{1}{8} V$, так как таких уменьшенных кубов $Abcdefgh$ поместится в большом кубе $ABCDEFGH$ восемь.

Если давление газа мы, согласно основам кинетической теории, объясняем ударами молекул о стенки, то теперь при уменьшенном объеме все молекулы, ударявшиеся о грань $ABCD$, будут ударяться о вчетверо меньшую грань $abcd$, отчего давление, т. е. сумма импульсов, отнесенная к единице времени и к единице площади, возрастает вчетверо. Но это еще не все; рассмотрим какую-нибудь одну молекулу, летящую от стенки $ABCD$ к $EFGH$ и обратно. При уменьшенном объеме ее путь туда и обратно будет вдвое более

¹ В нашем изложении мы заменили шарообразную форму сосуда кубической.

коротким; из $AG + GA$ он превратится в $Ag + gA$. Поэтому каждая молекула, сохраняя свою скорость, будет вдвое чаще ударяться о каждую из стенок, отчего давление должно возрасти еще вдвое. Итак, давление при уменьшении объема увеличивается и становится равным $P = 8p$. Перемножая $v = \frac{1}{8} V$ на $P = 8p$, находим:

$$Pv = pV,$$

т. е. выражение закона Бойля-Мариотта.

В этом выводе ничего не говорится о столкновениях между молекулами. Между тем вполне законно спросить, возможно ли говорить о движении каждой молекулы от стенки $ABCD$ к стенке $GEFH$ и обратно, раз каждая молекула на своем пути сталкивается много раз с другими молекулами и меняет направление своего движения. Однако мы увидим, что учет столкновений не оказывает влияния на окончательный результат.

§ 3. Основные законы газового состояния

Рассмотрим теперь вывод основных законов газового состояния. Предположим, что мы имеем единицу объема газа, заключенную в сосуде кубической формы. Пусть число молекул в единице объема будет ν . Так как давление должно быть одинаково на каждую из граней куба, то, следовательно, в среднем на каждый элемент поверхности сосуда, где бы мы его ни взяли, будет приходиться одинаковое число ударов молекул. Для сосуда кубической формы мы удовлетворим этому условию, если предположим, что все ν молекул разделены на три группы по $\frac{\nu}{3}$ молекул в каждой, причем каждая из групп будет двигаться взад и вперед перпендикулярно каждой из трех пар противоположных граней куба. Эта грубая схема, которая, однако, как это может быть проверено более строгими вычислениями, приводит в основном к верным результатам, — была впервые выдвинута в сороковых годах XIX века Джоулем.

Пусть скорость, с которой движутся молекулы, будет u . Построим на маленькой площадке σ (рис. 2) на какой-либо из граней куба цилиндр с образующей udt (перпендикулярно грани). Объем этого цилиндра будет σudt , а число молекул внутри этого цилиндра, летящих по направлению образующей цилиндра, будет $\frac{\nu}{3} \sigma udt$. Но половина этого числа моле-

кул будет лететь по направлению к площадке σ , половина — в противоположном направлении. Все эти молекулы, летящие по направлению к площадке, за время dt ударятся о стенку σ , так как те молекулы, которые в начальный момент находились на противоположном основании σ , за время dt успеют долететь до площадки σ на стенке. Если состояние газа не меняется со временем, т. е. если оно стационарно, то за любой промежуток времени число ударяющихся частиц будет то же самое: $\frac{\sigma u v}{6} dt^1$ и т. д., а за единицу времени число ударяющихся молекул о площадку σ будет $\frac{\sigma u v}{6}$. Если между стенкой и молекулой не происходит

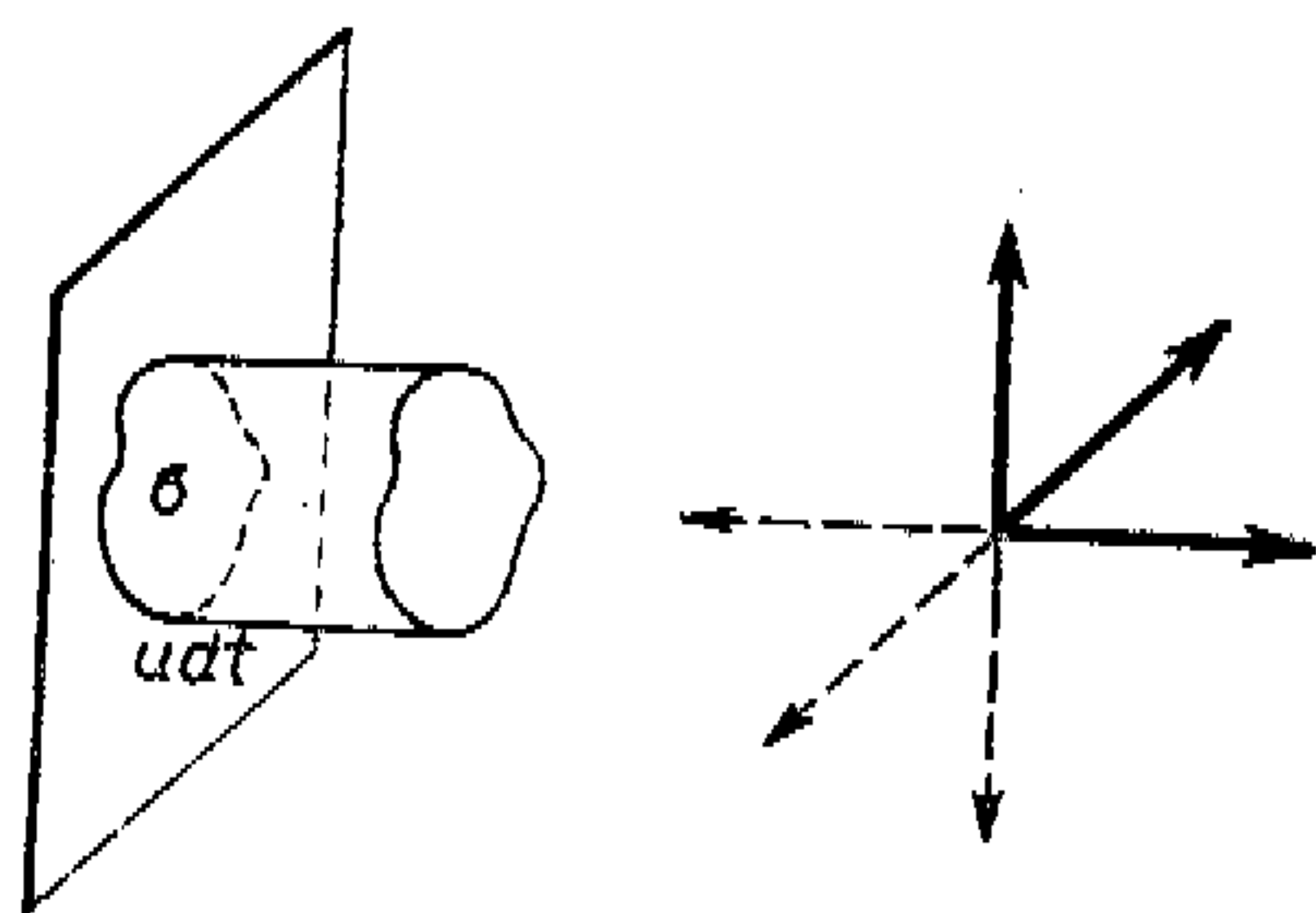


Рис. 2.

обмена энергии, то молекула отскакивает от стенки с той же скоростью u , с какой она на нее налетает. В этом случае изменение количества движения молекулы, или, что то же, импульс, сообщаемый стенке, будет равен $2mu$. Сумма импульсов, сообщаемая квадратному сантиметру стенки в единицу времени, равна импульсу $2mu$, умноженному на

число ударов молекул в единицу времени, и дает давление p . Итак:

$$p = \frac{1}{3} \nu m u^2. \quad (1)$$

Строгий вывод формулы (1) дает только вместо u^2 среднее значение \bar{u}^2 , так как молекулы двигаются с разными скоростями. Кроме того, направления скоростей могут быть какие угодно, почему в более строгом выводе не делают уже предположений о разделении всех молекул на три группы, как это делали мы только что.

Если мы имеем дело с сосудом объема v , содержащим n молекул, то, помня, что $\nu = \frac{n}{v}$, мы получим из формулы (1):

$$p v = \frac{1}{3} n m u^2. \quad (2)$$

¹ Этим путем мы до известной степени исключаем влияние столкновений. В дальнейшем мы приведем более полное доказательство того, что взаимные столкновения молекул не влияют на результат нашего решения.

Или, наконец, взяв объем грамм-молекулы V и обозначая число молекул в грамм-молекуле через N , получим:

$$pV = \frac{1}{3} N m u^2. \quad (3)$$

Мы знаем, что для газов существует соотношение

$$pV = RT, \quad (4)$$

откуда следует, что абсолютная температура должна быть пропорциональна кинетической энергии поступательного движения газовых молекул. В самом деле, для того чтобы удовлетворить данным опыта, мы должны положить:

$$RT = \frac{1}{3} N m u^2, \quad (5)$$

или, так как $mN = M$ — массе грамм-молекулы, то

$$RT = \frac{1}{3} M u^2. \quad (6)$$

Возьмем по грамм-молекуле двух различных газов при одинаковых температурах и давлениях; тогда:

$$pV_1 = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 \quad \text{и} \quad pV_2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2. \quad (7)$$

Так как известно, что для грамм-молекулы каких угодно газов $V_1 = V_2$ и $N_1 = N_2$, то из формулы (7) мы получим:

$$m_1 u_1^2 = m_2 u_2^2, \quad (8)$$

т. е. при одинаковой температуре средняя кинетическая энергия для всех газов одна и та же.

Этот вывод позволяет нам получить из основ кинетической теории закон Дальтона. В самом деле, пусть в данном объеме v имеется смесь газов, состоящая из n_1 молекул с массой m_1 , n_2 молекул с массой m_2 и т. д. Пусть температура смеси одна и та же во всех частях; тогда по формуле (8) имеем для всех молекул в смеси:

$$\frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{m_2 u_2^2}{2} = \dots;$$

и для смеси имеем:

$$p v = \frac{1}{3} m u^2 (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) = v (p_1 + p_2 + p_3 + \dots), \quad (9)$$

где p_1, p_2, p_3, \dots — так называемые *парциальные давления* первой, второй и т. д. составных частей смеси газа, т. е. то

давление, которое мы наблюдали бы, если бы в объеме v была только первая составляющая смеси газа, вторая и т. д. Общее давление смеси p получается как сумма парциальных давлений всех составляющих частей смеси газов. В грубых чертах этот закон оправдывается.

Из уравнения (1) мы без труда можем вычислить среднюю скорость движения молекул. В самом деле, $vt = p$ — плотности газа; вставляя это выражение в формулу (1), мы находим:

$$p = \frac{1}{3} \rho u^2. \quad (10)$$

Более строгая теория дает:

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{u}^2, \quad (11)$$

т. е. в формулу вводится не единая скорость, с которой, по нашему упрощенному предположению, движутся все молекулы, а так называемая *средняя квадратичная скорость*. Для того, чтобы найти по формуле (11) скорость, надо вставить в нее величину давления p и плотность для той температуры, для которой мы хотим определить молекулярную скорость. Расчет дает следующие величины скорости:

Газ	Температура в °C	Средняя квадратичная скорость в м/сек
Водород	0	1839
Водяной пар	0	615
Углекислый газ	100	719
Азот	0	393
	0	493

Как видно из таблицы, скорости молекул даже при температуре 0° C измеряются сотнями метров в секунду.

В настоящее время трудно себе представить, насколько ошеломляющее впечатление вызвали эти, полученные из простых расчетов, громадные скорости. Многим из физиков начала второй половины XIX века эти цифры казались опровержением всех основ кинетической теории. В самом деле, мы хорошо знаем, что выпущенный из крана светильный газ медленно распространяется по комнате, — о чем мы судим по запаху. То же самое наблюдаем мы со всеми пахучими веществами. Во всяком случае газы смешиваются —

диффундируют друг в друга — на несколько метров за время, измеряемое минутами, а это совершенно не вяжется с величинами скорости, приведенными в таблице. Противоречие это было устранено Клаузиусом, показавшим, что в газах молекулы сталкиваются друг с другом, вследствие чего каждая молекула описывает исключительно сложный зигзагообразный путь; поэтому она, двигаясь с указанными выше огромными скоростями по отдельным звеньям ломаной траектории, в результате передвигается от слоя к слою газа со сравнительно небольшой скоростью. К выяснению подсчета столкновений мы сейчас и приступаем.

§ 4. Средний свободный пробег молекул и связанные с ним физические явления

На рисунке 3 схематически изображены столкновения молекулы A с молекулами B, C, D, E и F при ее полете в газе. Для простоты мы будем считать, что столкновения между молекулами происходят по законам ударов упругих шаров. Однако надо помнить, что это предположение является только одним из очень многих возможных. Кроме того, выяснено, что если взаимодействия молекул при столкновении происходят по какому-нибудь другому закону, то при данных расположениях молекул путь любой молекулы, скажем A (рис. 3), будет очень немного отличаться от изображенного на рисунке. Главное отличие будет состоять в том, что не будет резких изломов: отдельные прямолинейные участки будут соединяться кривыми, вроде кривой MN на рисунке 3.

Для произведения подсчета прибегнем к следующему упрощению. Положим, что все молекулы, за исключением A , остановились: молекула A движется среди неподвижных молекул B, C, D, E, F . Так как при столкновении шаров в момент столкновения центры шаров отстоят друг от друга на расстоянии, равном диаметру (если все шары одинаковы), то для упрощения подсчета предположим, что с движущейся молекулой A всегда связан диск радиуса a , равного диаметру шара; диск расположен всегда перпендикулярно скорости u ; все остальные молекулы заменены точками. Если при движении молекулы A диск коснется точки, изображающей другую молекулу, это значит, что произошло столкновение, и скорость молекулы A резко изменяется. На рисунке 4, соответствующем рисунку 3, изображено, как связанный с молекулой A диск описывает цилиндрические поверхности.

Если мы обозначим промежутки времени, в течение которых молекула A пролетает последовательно пути $AB, BC,$

CD и т. д. (рис. 4) через t_1, t_2, t_3, \dots , то за единицу времени описанный диском объем выразится:

$$\pi\sigma^2 u (t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n) = \pi\sigma^2 u. \quad (12)$$

Здесь сумма $t_1 + t_2 + t_3 + \dots$ подобрана так, что она равняется одной секунде. Кроме того, мы предполагаем, что скорость молекулы A все время остается неизменной, что другие молекулы имеют скорость, равную нулю, и, наконец, мы пренебрегаем тем, что объемы отдельных цилиндров частично налегают один на другой, как это и изображено на рисунке 4. Последнее обстоятельство большой роли не

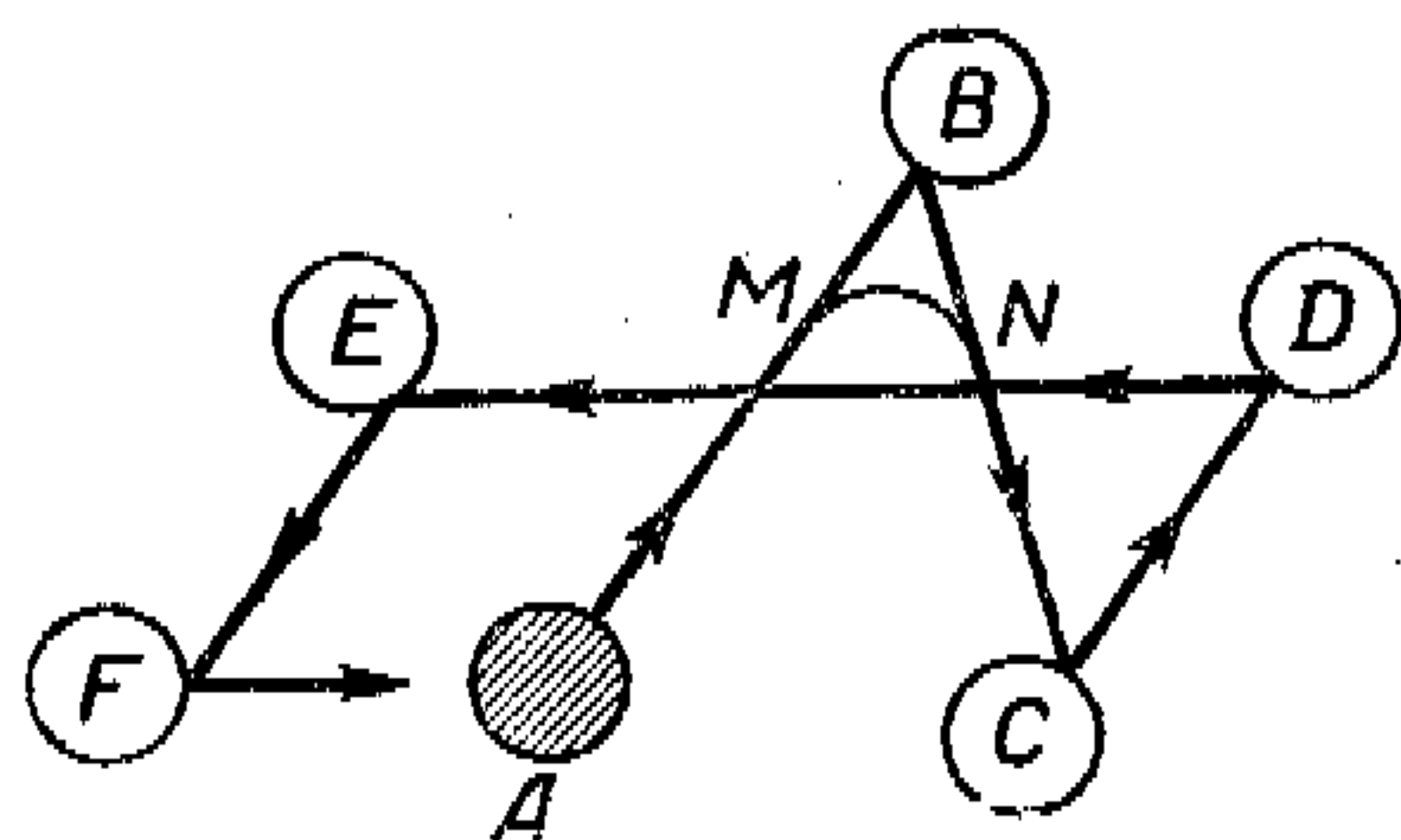


Рис. 3.

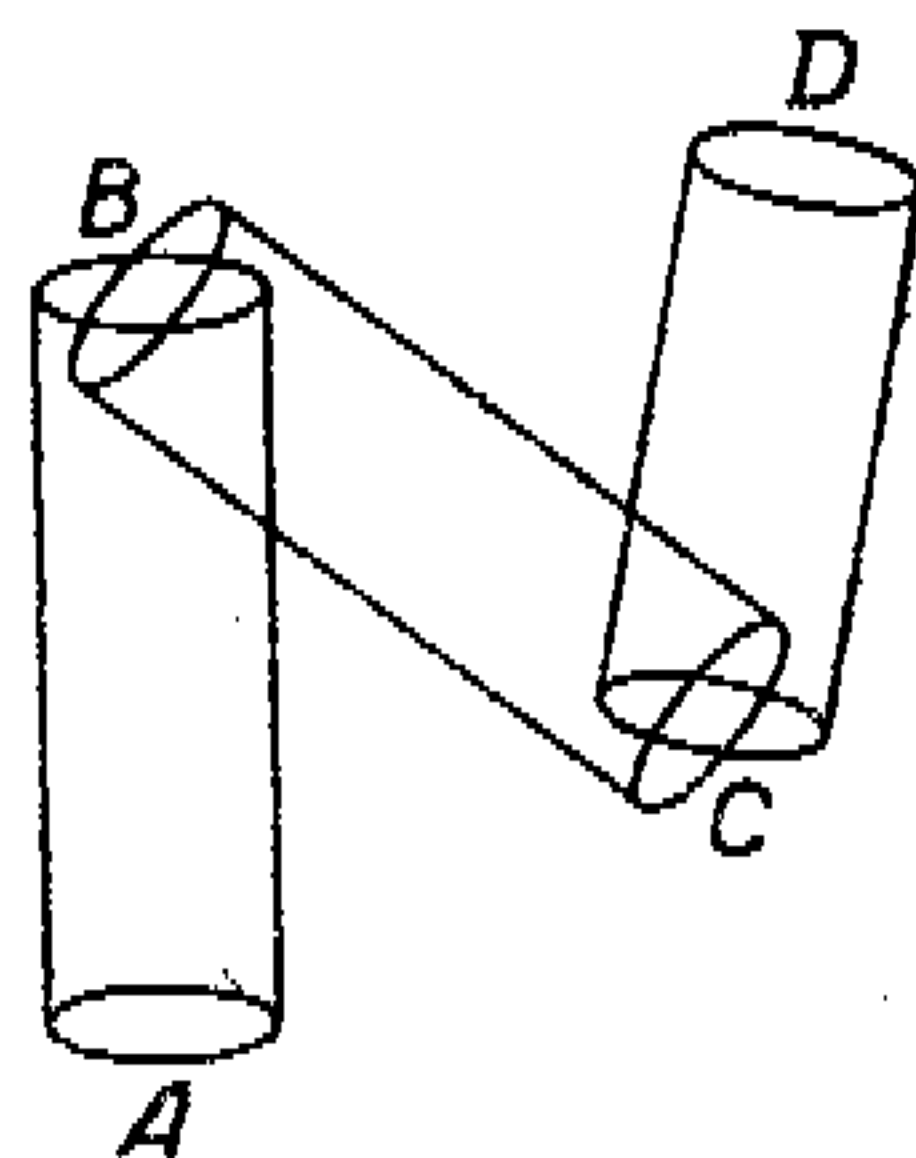


Рис. 4.

играет, так как прямолинейные участки пути велики по сравнению с теми частями, где цилиндры перекрываются. Сколько же будет у нас в секунду столкновений молекулы A с другими молекулами? Столько, сколько центров молекул находится в объеме $\pi\sigma^2 u$, описываемом диском в 1 сек.; а так как на каждую единицу объема приходится ν молекул, то в секунду число столкновений выразится формулой:

$$z = \pi\sigma^2 \nu u. \quad (13)$$

Отсюда молекула A , проходящая в секунду путь u , z раз изменит направление движения. В среднем без столкновения молекула A будет пролетать путь:

$$\lambda = \frac{u}{z} = \frac{1}{\pi\sigma^2 \nu}. \quad (14)$$

Величина λ называется *средним пробегом* или *средней длиной свободного пути* молекулы от столкновения до столкновения.

Хотя найденные нами выражения (13) и (14) как будто мало нас продвигают вперед, так как средняя длина пути λ выражается через диаметр молекул σ и число молекул в единице объема ν , т. е. через величины, которые мы непо-

средственно не можем измерить, однако формулы (13) и (14) объясняют нам, от каких величин зависят z и λ . В самом деле, чем больше ν , тем больше z и тем меньше λ . Это и понятно, — чем больше ν , тем гуще расположены молекулы, тем чаще они сталкиваются и тем меньше средняя длина пути λ . С другой стороны, чем больше площадь σ^2 , тем чаще происходят столкновения. При одном и том же числе ν более крупные молекулы будут чаще сталкиваться друг с другом. Отсюда большему диаметру σ соответствует меньший пробег λ .

Интересно отметить, как изменится формула (14), если мы освободимся от упрощенных предположений, сделанных нами при выводе ее. Оказывается, если мы предположим, что не только молекула A движется, но что все молекулы движутся (с одинаковой скоростью u , но по всевозможным направлениям) и что молекула A движется среди молекул со средней относительной скоростью, тогда вместо формулы (14) мы получаем выражение, впервые найденное Клаузиусом:

$$\lambda = \frac{3}{4\pi\sigma^2 \nu} = 0,75 \frac{1}{\pi\sigma^2 \nu}. \quad (15)$$

Если мы далее освободимся от того предположения, что величина скорости у всех молекул одна и та же, и примем максвелловский закон распределения скоростей (см. ниже), то найдем максвелловское выражение для средней длины пути:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 \nu} = 0,707 \frac{1}{\pi\sigma^2 \nu}. \quad (16)$$

Мы видим, что более строгий подсчет приводит только к несколько иному числовому множителю. Зависимость же λ от σ и ν остается без изменений. Это еще раз показывает нам большую пользу приближенных расчетов, освобождающих нас при первой ориентировке в области новых явлений от утомительных подсчетов и требующих в дальнейшем только небольшой поправки в числовом множителе.

Переходим теперь к явлениям, связанным со средним пробегом.

Внутреннее трение в газах. Прежде всего рассмотрим явление внутреннего трения. Суть этого явления можно себе объяснить на следующем примере. Пусть под диском A (рис. 5), подвешенном на тонкой проволоке C , помещен диск B , приводимый во вращение вокруг оси OO_1 . Через некоторое время после начала вращения диска B начнет поворачиваться в ту же сторону диск A , о чем можно судить с помощью луча света, отраженного зеркальцем a .

Чем обусловлено это явление? Молекулы воздуха, ударяющиеся о вращающийся диск B , получают некоторую добавочную скорость, направленную в сторону вращения диска; через некоторое время все молекулы слоя воздуха, прилегающего к диску B , получают эти добавочные скорости в направлении вращения. Другими словами, весь слой начнет вращаться в ту же сторону, как и диск. Далее молекулы из более отдаленных слоев, попадая в движущийся слой газа и столкнувшись с его молекулами, также понесут обратно некоторую добавочную скорость и т. д. Таким образом,

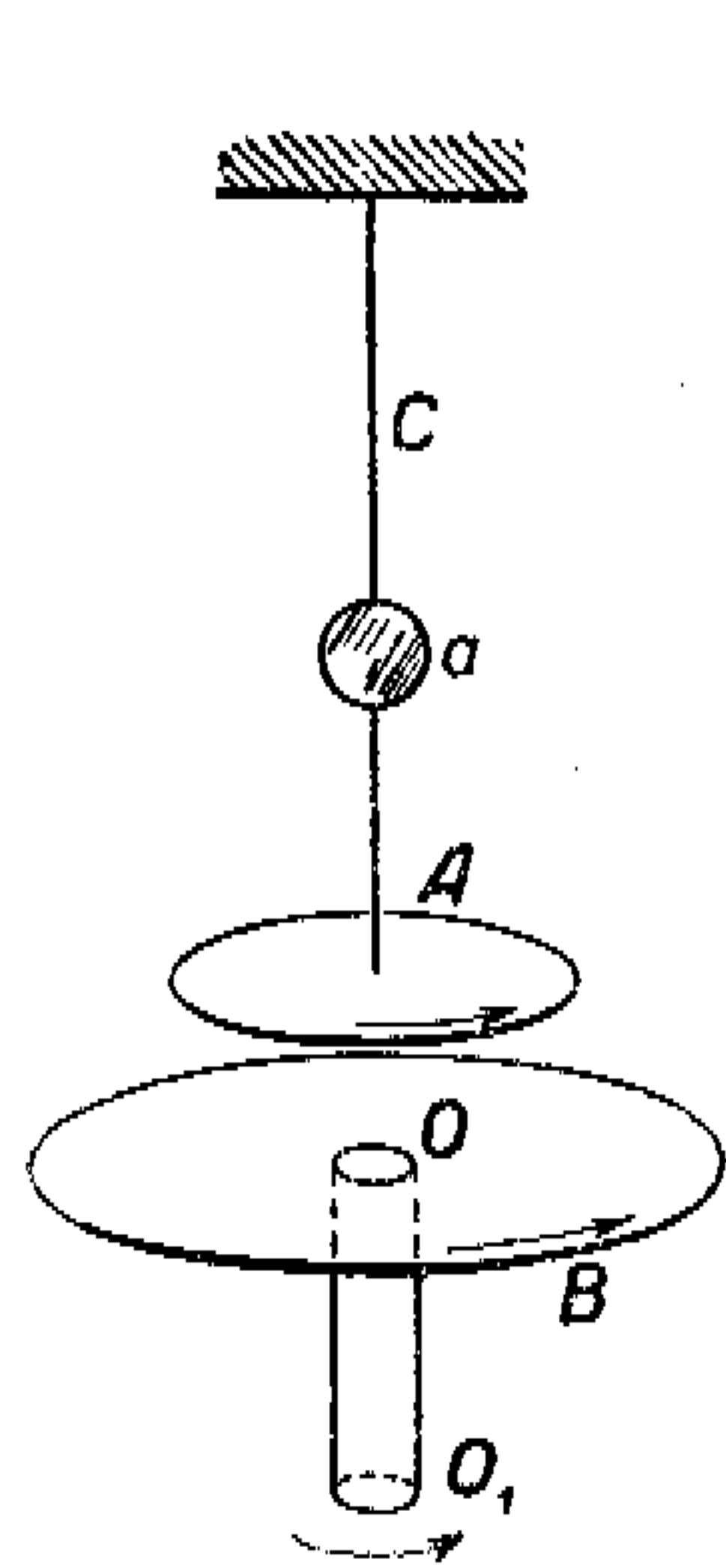


Рис. 5.

в промежутке между дисками B и A все последовательные слои газа придут в движение и начнут передавать в конце концов свое движение подвешенному диску A . Вот эта передача количества движения через газ от слоя к слою и носит название внутреннего трения в газе. Газ отнимает количество движения и энергию у вращающегося диска и передает его все более и более отдаленным слоям газа. Если диск B будет достаточно долго вращаться с постоянной угловой скоростью и мы достигнем стационарного состояния, то диск A отклонится на известный угол и останется в отклоненном положении. Тогда между дисками при переходе от одного слоя к другому установится определенный градиент скорости.

Однако для расчета удобнее вместо дисков брать цилиндры с небольшими зазорами между ними, как это показано на

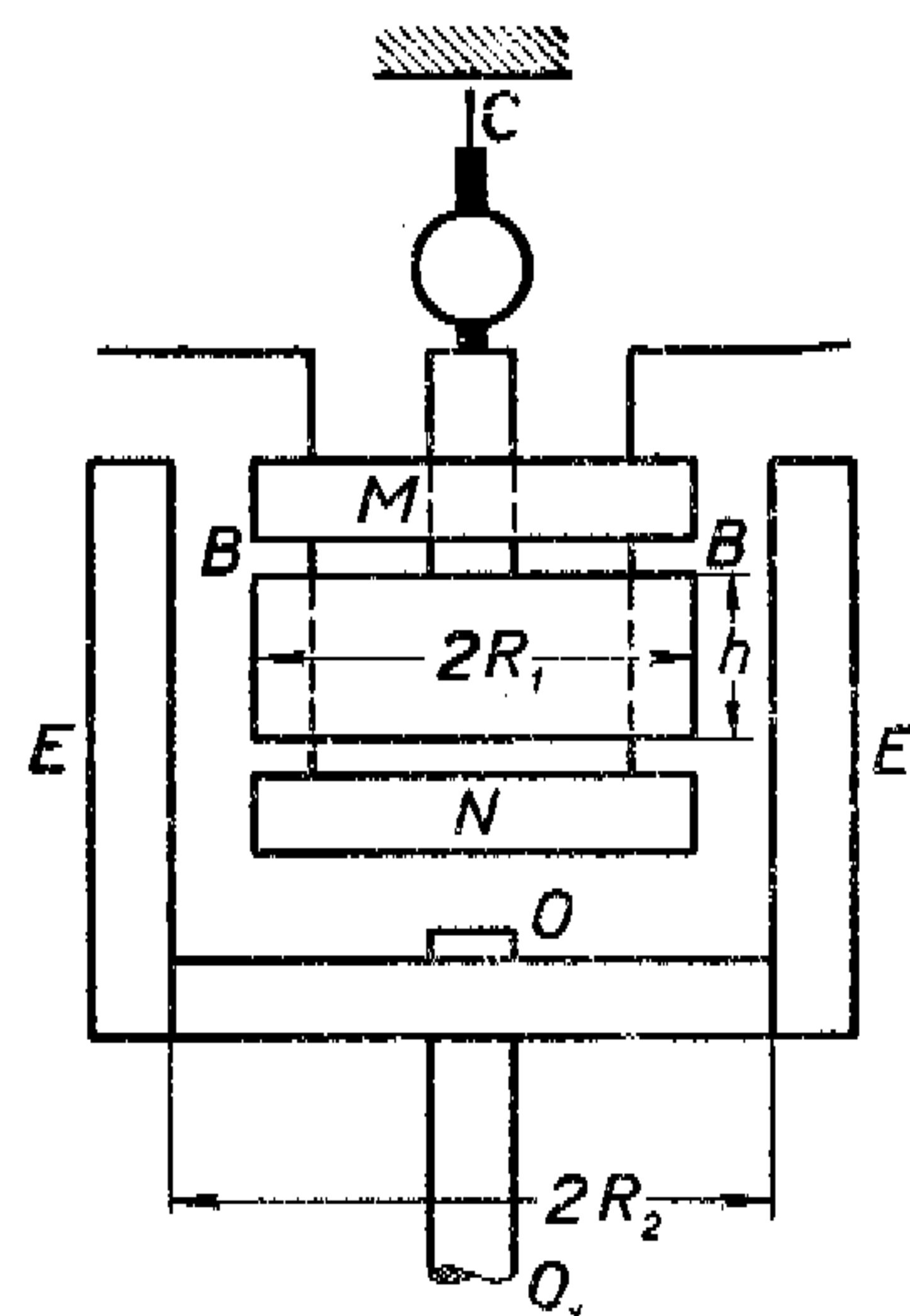


Рис. 6.

рисунке 6. Цилиндр BB , подвешенный на тонкой проволоке C , снабжен охранными кольцами M и N для того, чтобы избежать осложнений на краях цилиндра BB . Наружный цилиндр (полый) EE приводится в равномерное вращение вокруг оси OO_1 (внутренний цилиндр снабжен приспособлением для затухания, не показанном на рис. 6).

Пусть при установившемся состоянии внутренний цилиндр закручивается на угол α ; тогда закручивающий момент будет равен $D\alpha$ (где направляющая сила проволоки D должна быть определена предварительными опытами)¹. Закручивающий момент, обусловленный внутренним трением, как показывает теория, равен:

$$D\alpha = \frac{4\pi R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} h \omega \eta, \quad (17)$$

где h — высота цилиндра, η — коэффициент внутреннего трения, который мы сейчас свяжем с величиной среднего пробега, R_2 и R_1 — внутренний радиус внешнего и внешний радиус внутреннего цилиндров (рис. 6) и ω — угловая скорость вращения внешнего цилиндра.

Чтобы выяснить смысл этого выражения, разобьем его на следующие множители:

$$D\alpha = R_1 2\pi R_1 h \eta \frac{R_2 \omega}{R_2 - R_1} \cdot \frac{2R_2}{R_2 + R_1}. \quad (18)$$

Первый множитель R_1 — плечо, на которое действует „сила“ трения. Эта сила пропорциональна боковой поверхности $2\pi R_1 h$, коэффициенту внутреннего трения η и градиенту скорости $\frac{R_2 \omega}{R_2 - R_1}$ ($R_2 \omega$ — линейная скорость наружного цилиндра, а $R_2 - R_1$ — зазор между цилиндрами). Последний множитель обусловлен кривизной поверхностей; при R_2 , очень мало отличающемся от R_1 , этот множитель близок к единице; это будет при малом зазоре $R_2 - R_1$, составляющем малую часть радиуса R_2 или R_1 .

Для случая двух параллельных плоскостей последний множитель обращается в единицу. Сила внутреннего трения,

¹ Напоминаем, как определяется на опыте направляющая сила проволоки D или нити, на которой подвешен крутильный прибор. Снимаем подвешенный на проволоке внутренний цилиндр R_1 и последовательно подвешиваем на ту же проволоку два цилиндра, обладающих (по возможности) весом цилиндра R_1 , но различными моментами инерции I_1 и I_2 . Обозначим искомую направляющую силу через D и момент инерции подвеса с зеркальцем через I_0 . Подвесив один за другим добавочные грузы,

отнесенная к квадратному сантиметру поверхности, будет равна:

$$F = \eta \frac{v_0}{\Delta} = \eta \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (19)$$

Это выражение было установлено на опыте и принималось за основу в описательной, или „феноменологической“ теории. Коэффициент η вводится в ней как эмпирически установленная постоянная.

Мы увидим сейчас, что кинетическая теория дает выражение для η , связанное с физическими особенностями газа. В случае двух параллельных плоскостей (рис. 7), из которых одна движется со скоростью v_0 , а другая — со скоростью 0, распределение скоростей видимого движения между пластинками в отдельных слоях газа изображается прямой линией:

$$v = \frac{v_0}{\Delta} x;$$

отсюда:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{v_0}{\Delta}. \quad (20)$$

Выделим теперь сечение в 1 см^2 в слое EF и подсчитаем, сколько молекул будет пересекать это сечение справа и слева и какое дополнительное количество движения, обусловленное течением газа с различной скоростью v в разных слоях, будут переносить с собой эти молекулы. Применяя тот же способ, как и при подсчете давления (§ 2), мы найдем, что число молекул, пролетающих через этот квадратный сантиметр в 1 сек. как слева направо, так и справа налево, будет $\frac{v_0}{6}$. Откуда будут прилетать молекулы к слою EF и справа и слева? Очевидно, в среднем с расстояния, равного среднему пробегу λ . Отметим эти два слоя LM и PQ по обе стороны от EF , отстоящие от EF на расстоянии λ . В этих

обладающие моментами инерции I_1 и I_2 , измеряем периоды колебаний:

$$T_1 = 2\pi \sqrt{\frac{I_0 + I_1}{D}} \quad \text{и} \quad T_2 = 2\pi \sqrt{\frac{I_0 + I_2}{D}}.$$

Возводя T_1 и T_2 в квадрат и исключая из полученных равенств I_0 , мы получаем искомую величину направляющей силы:

$$D = 4\pi^2 \frac{I_1 - I_2}{T_1^2 - T_2^2}.$$

Зная D и измерив стационарный угол поворота α , мы находим искомый момент вращения $D\alpha$.

слоях произошло последнее столкновение тех молекул, которые пролетают через EF и справа, и слева.

Скорости видимого течения газа в этих слоях (рис. 7) будут соответственно v_2 и v_1 . Следовательно, каждая молекула, летящая справа, принесет с собой количество движения mv_2 , а слева mv_1 ; так как $v_2 > v_1$, то результирующий

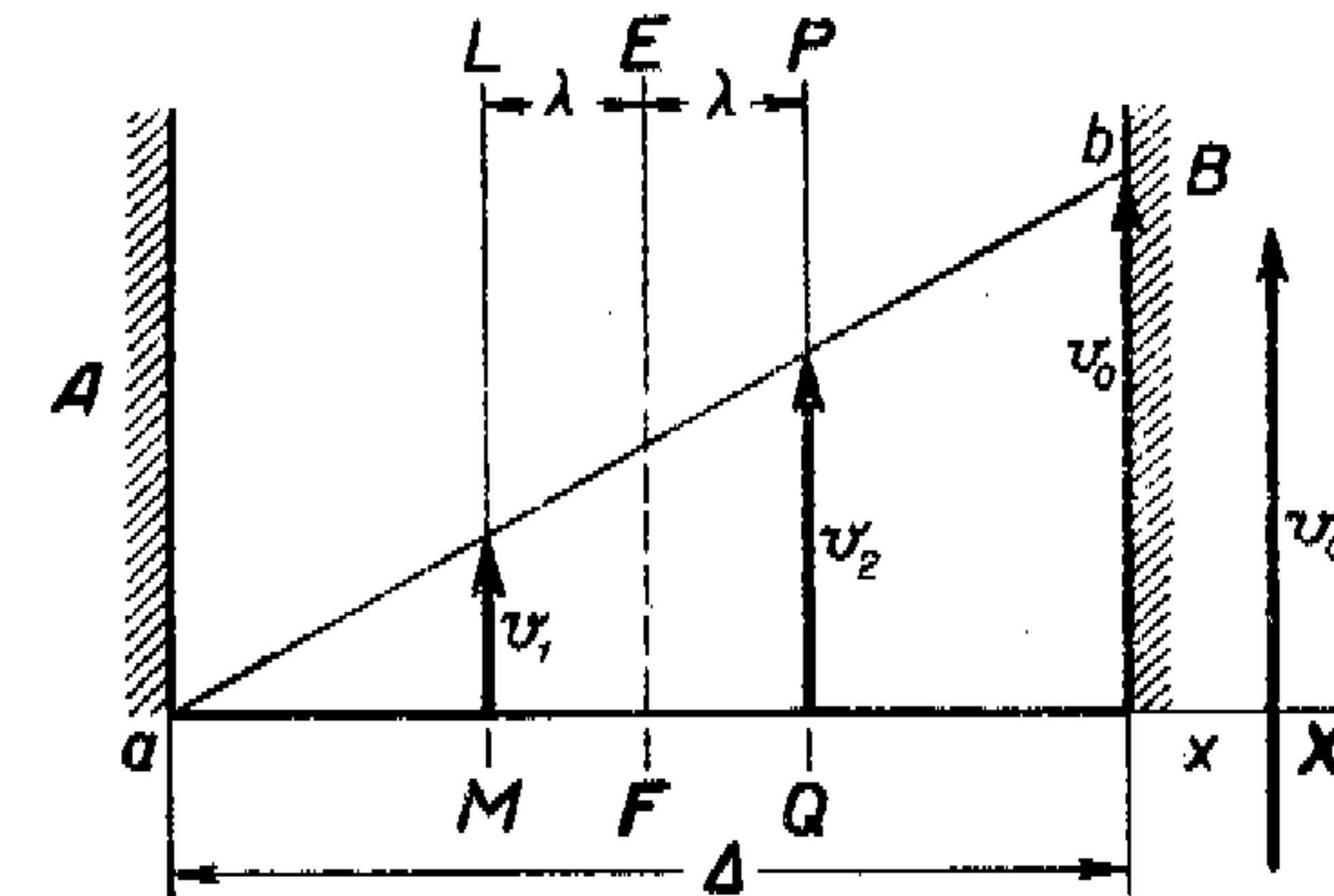


Рис. 7.

поток количества движения, переносимый справа налево молекулами в 1 сек., будет равен:

$$\frac{1}{6} v_0 (mv_2 - mv_1). \quad (21)$$

Но по описательной теории этот поток должен равняться коэффициенту внутреннего трения, умноженному на градиент скорости, т. е. в нашем случае

$$\eta \frac{v_2 - v_1}{2\lambda}. \quad (22)$$

Приравнявая эти две величины (21) и (22), находим:

$$\frac{1}{6} v_0 (mv_2 - mv_1) = \eta \frac{v_2 - v_1}{2\lambda}.$$

откуда

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda v_0 m v_0. \quad (23)$$

или

$$\eta = \frac{1}{3} \rho v_0 \lambda. \quad (24)$$

Подставив теперь вместо λ его выражение по формулам (14), (15) или (16) (различия будут только в числовых множителях), получим:

$$\eta = \frac{m v_0}{3\pi \sigma^2}. \quad (25)$$

т. е. коэффициент внутреннего трения не зависит от плотности или давления газа.

Когда Максвелл получил этот результат, то всем показалось, и в том числе самому Максвеллу, что в рассуждениях должна быть ошибка; настолько парадоксальной показалась независимость передачи количества движения через данный слой газа от давления или плотности самого газа. Однако опыты Оскара Эмиля Мейера и самого Максвелла показали, что в широких пределах передача количества движения не зависит от давления газа. Если мы поместим приборы, изображенные на рисунках 5 и 6, под колоколом насоса и будем откачивать воздух, то, начиная от атмосферного давления и вплоть до нескольких десятых долей миллиметра ртутного столба¹, мы никаких изменений в передаче количества движения не заметим.

Как можно себе объяснить такой на первый взгляд парадоксальный факт? Как передается количество движения от одного твердого диска к другому (рис. 5) или от стенки к стенке (рис. 7)? Количество движения переносится молекулами. По мере разрежения газа число переносчиков будет, правда, уменьшаться, но зато, вследствие уменьшения числа столкновений, каждый переносчик будет дальше передавать количество движения, так как по мере уменьшения давления молекулы будут пролетать все больший и больший путь без столкновений. Таким образом, уменьшение давления действует в двух противоположных направлениях и оба эти влияния в широких пределах уравниваются друг друга, так что передача количества движения остается без изменения.

Но, спрашивается, при каких условиях мы станем наблюдать отступления от этого закона? Вспомним, как мы выводили формулу (23): мы сравнивали выражения (21) и (22). Однако из рассмотрения рисунка 7 ясно, что для нашего вывода необходимо, чтобы 2λ было меньше расстояния Δ между пластинками. Таким образом, условие $\Delta = 2\lambda$ является пределом приложимости закона о независимости η от давления.

Необходимо иметь в виду, что этот результат с особенной ясностью вытекает из приведенного нами элементарного вывода (вывод проф. Э. Эдсера). Очень часто в руководствах и задачниках в качестве предела приложимости закона Максвелла дают ошибочное условие $\Delta = \lambda$; это лишнее подтверждает высказанную нами мысль о пользе приближенных выводов для первого знакомства с кинетической теорией.

¹ Мы увидим ниже, чем обусловлены эти пределы.

рией. Такое ознакомление способствует большему проникновению в физические основы изучаемых явлений.

Остановимся еще на одном вопросе, который может вызвать недоумение. Подсчитывая количество молекул, проходящих через квадратный сантиметр слоя EF , мы считаем, что последнее столкновение произошло в слое ML слева от EF и в слое PQ — справа от EF . Таким образом, получается, что для молекул, пролетающих через слой EF , средний пробег равен 2λ ! Обычно на это противоречие не обращают внимания. Однако на самом деле мы не учитываем одного важного обстоятельства. Дело заключается в следующем. Когда мы говорим о молекулах, пересекающих квадратный сантиметр определенной плоскости EF , то мы налагаем дополнительное условие: мы должны брать только те молекулы, путь которых пересекает данную поверхность EF . А в этом случае более длинные пробеги будут встречаться чаще, и средняя величина, считая только те пробеги, которые пересекают данную плоскость, окажется в два раза больше. Те свободные пробеги, которые осуществляются в таких положениях, что они пересекают плоскость (рис. 8), составляют специальную группу, выделенную из всех пробегов, осуществленных в газе, и нельзя без доказательства полагать, что средняя длина этой группы будет иметь ту же длину, как и средняя, взятая для всех без исключения пробегов в газе. Можем ли мы определить, как велика средняя длина пути молекул для смеси газов, именуемой воздухом?

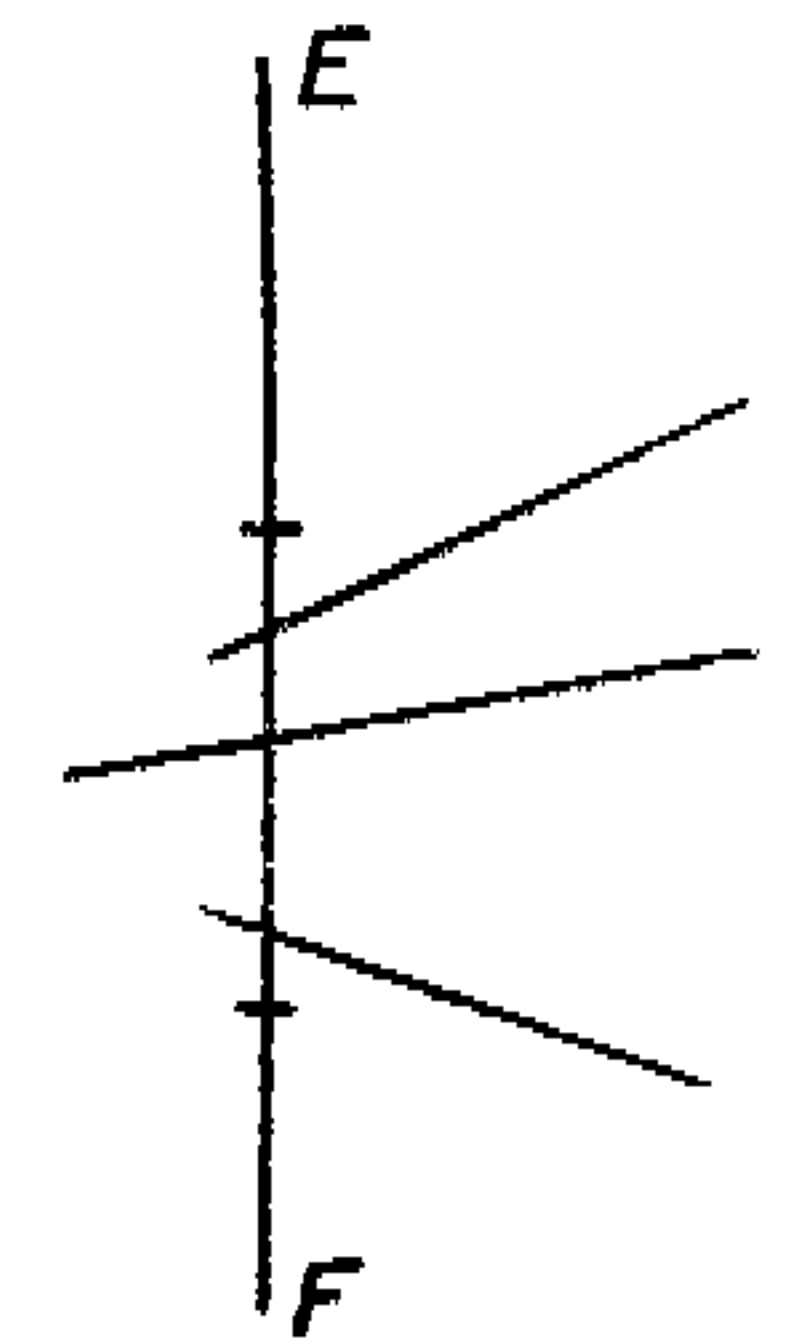


Рис. 8.

Из формулы (24), полагая $\rho = 0,001293$ (плотность воздуха для 0°C и 760 мм Hg) и $u = 4,7 \cdot 10^4 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ (средняя скорость для молекул азота и кислорода) и взяв, наконец, из опытов $\eta = 0,00018$ (из опытов с прибором, изображенным на рис. 6; расчет по уравнению (18)), мы находим для λ при 0°C и 760 мм Hg давления величину $\lambda = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, или приблизительно $\lambda = 10^{-5} \text{ см}$. Так как молекулы воздуха движутся при этих условиях со скоростью приблизительно $u = 500 \frac{\text{м}}{\text{сек}} = 5 \cdot 10^4 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$, то в каждую секунду молекула будет испытывать $z = \frac{u}{\lambda} 5 \cdot 10^9$ столкновений.

Принимая во внимание, что средняя длина пути обратно пропорциональна давлению, и округляя для приближенного расчета 760 мм в 1000 мм Hg, мы получим следующую полезную таблицу для определения величины среднего пробега при разных давлениях.

Таким образом, при наибольших из получаемых сейчас разрежений порядка 10^{-8} мм Hg мы находим среднюю длину пути порядка 10 км.

Зная величину λ , мы можем определить только произведение $\sigma^2 v$, так как $\lambda = \frac{1}{\pi \sigma^2 v}$. Для того чтобы найти v и σ^2 ,

Давление	Средняя длина пути
760 мм	10^{-5} см
1 "	10^{-2} "
10^{-1} "	10^{-1} "
10^{-2} "	1 "
10^{-3} "	10 "
10^{-4} "	1 м
10^{-6} "	100 "
10^{-8} "	10 км

надо найти еще одно уравнение, связывающее v и σ^2 . Этот шаг был впервые выполнен Лошмидтом в 1865 году. Лошмидт исходил из следующих приближенных соображений. Допустим, например, что при переходе водяного пара в жидкость из единицы объема пара получается объем V жидкости; можно предположить, что в жидкости молекулы лежат плотно друг к другу, так что $V = \frac{4}{3} \pi v \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$. Из этого уравнения и из выражения для λ Лошмидт

нашел σ и v . Теперь мы знаем, что σ

есть величина порядка 10^{-8} см, а v по современным данным Милликена равняется $(2,705 \pm 0,002) 10^{10}$.

Более строгие выводы² дают зависимость η от температуры; однако зависимость от давления остается та же самая, как и в приведенном выше элементарном выводе.

Теплопроводность в газах. Рассмотрим теперь вкратце подобный же элементарный вывод коэффициента теплопроводности. Пусть между двумя твердыми пластинками, находящимися при разных температурах, находится газ, передающий тепло. Проведем, как на рисунке 7, плоскость EF и подсчитаем энергию (тепловую), переносимую молекулами в 1 сек. через каждый квадратный сантиметр плоскости EF . Проведем опять две плоскости LM и PQ , отстоящие от EF на расстоянии λ .

¹ Теперь это кажется весьма простым, но в то время рассуждения Лошмидта производили огромное впечатление. Невольно вспоминаются слова Энгельса: „А здесь волей неволей приходится мыслить: атомы и молекулы и т. д. нельзя наблюдать микроскопом, а только мышлением“ (К. Маркс и Ф. Энгельс, Соч., т. XIV, стр. 392).

² Эти выводы даны на основе теорий Chapman и Enskog и в особенности на основе работ Hasse a. Cook, Proc. Royal Society, 1925, A 107, 463; 1926, A 112, 157; 1924, A 106, 214.

Если через c_v мы обозначим удельное тепло, т. е. тепло, рассчитанное на 1 г и на 1°, то mc_v будет „удельным теплом молекулы“ при условии, что m — масса молекулы. Далее, $mc_v T_1$ и $mc_v T_2$ будут выражать энергию каждой молекулы в слоях LM и PQ , если температуры этих слоев газа будут T_1 и T_2 .

Таким образом, поток тепла, т. е. избыток тепловой энергии, проходящий через единицу поверхности слоя EF в единицу времени, будет

$$\frac{v u}{6} mc_v (T_2 - T_1). \quad (26)$$

Но по описательной теории поток тепла должен равняться (по аналогии с формулой (22))

$$K \frac{T_2 - T_1}{2\lambda}. \quad (27)$$

Приравнявая выражения (26) и (27), находим:

$$K = \frac{1}{3} \lambda v m c_v. \quad (28)$$

Необходимо обратить внимание на то, что при выводе формулы (26) мы делаем ошибку. В самом деле, ведь в слоях ML и PQ температуры разные (T_1 и T_2), а мы, подсчитывая числа молекул, пролетающих в 1 сек. через 1 см² плоскости EF , считали, что молекулярная скорость и в том, и в другом слое равна u . Таким образом, наш вывод годится только для очень малых разниц температур. Полученный нами результат особенно интересен в том смысле, что мы получаем прямую связь между коэффициентом теплопроводности и коэффициентом внутреннего трения; описательная же теория не устанавливает между этими коэффициентами вообще никакой связи. В самом деле, разделив выражение (28) на выражение (23), мы получаем:

$$K = \eta c_v. \quad (29)$$

Таким образом, кинетическая теория устанавливает определенную связь между K и η , причем эта связь подтверждается на опыте. Мы видим на этом примере, какое огромное преимущество представляет собой кинетическая теория, именно как теория, по сравнению с эмпиризмом так называемых описательных теорий, перед которыми преклоняется эмпириокритическая философия.

Более строгая теория приводит к тому, что в формуле (29) появляется числовой коэффициент A :

$$K = A \eta c_v. \quad (30)$$

Чепмен¹ в 1912 году на основе очень сложных вычислений пришел к выводу, что для сферически симметричных молекул $A = 2,5$. Enskog, Jeans и Eucken также произвели теоретические подсчеты коэффициента A , дающие для разных газов величины от 2,5 до 1,44—1,55 в зависимости от строения молекул газа. Эти выводы согласуются с опытом².

Диффузия газов. Сходным путем мы можем получить выражение коэффициента диффузии, правда, для случая, когда оба диффундирующие друг в друга газа имеют одинаковые массы молекул и одинаковые диаметры молекул. Этот случай обыкновенно носит название *диффузии газа „самого в себя“*. Такой случай будет иметь место при диффузии N_2 в CO и CO_2 в NO_2 . Условие одинакового диаметра упрощает вывод в том смысле, что средняя длина пути λ в этом случае одна и та же, каково бы ни было процентное содержание смеси. Равенство масс дает условие постоянной плотности при каком угодно составе смеси и не дает возможности образованию различия в плотности, которое вызвало бы дополнительные течения.

Если в слоях LM и PQ (рис. 7) числа молекул первой составной части смеси будут v_1 и v_2 на 1 см^3 , то поток диффузии этой составной части смеси выразится так:

$$m \left(\frac{v_2 u}{6} - \frac{v_1 u}{6} \right) = \frac{1}{6} u (c_2 - c_1), \quad (31)$$

где c_2 и c_1 — концентрации, т. е. массы данной составной части газа, приходящиеся на 1 см^3 в слоях LM и PQ . Описательная теория диффузии дает для этого же потока выражение:

$$D \frac{c_2 - c_1}{2}. \quad (32)$$

Сравнивая выражения (32) и (31), мы находим:

$$D = \frac{1}{3} \lambda u. \quad (33)$$

Остановимся на любопытных опытах, опубликованных в 1937 году в октябрьской книжке журнала Лондонского физического общества Бордманом и Уайльдом, поставленных для проверки случая диффузии газа в самого себя. Оказывается, можно подобрать такие пары газов, которые, обладая различными химическими свойствами, в то же время обладают почти одинаковым молекулярным весом и в то же время почти одинаковым средним пробегом. Остановимся на одной такой паре, которая была изучена Ленгмюром (см. журнал

Американского химического общества за июнь 1919 г.). Эта пара — молекулярный азот N_2 (молекулярный вес — 28) и окись углерода CO (молекулярный вес — 28). Приводим таблицу физико-химических постоянных для этой пары, взятую из указанной статьи Ленгмюра.

	CO	N_2
Температура замерзания	66 °K	78 °K
Критическая температура	122 "	127 "
Температура кипения	83 "	78 "
Критическое давление	35 атм	33 атм
Критический объем	5,05	5,17
Растворимость в воде	3,5	2,4
Плотность при кипении	0,793	0,796
Коэффициент внутреннего трения при 0° C	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$

Прибор для изучения диффузии газа был построен следующим образом. Две стеклянные трубки были вставлены во вращающиеся вокруг своей оси $C_0 C_0$ диски (рис. 9). Трубка A наполняется через E окисью углерода; трубка B — азотом. Температуру того газа, которым наполняют трубку A , устанавливают на ничтожную величину выше температуры газа в трубке B , чтобы предотвратить конвекцию. Трубки сообщаются между собой только в те промежутки времени, когда диски занимают положение, указанное на рисунке. Все время температуру верхней трубки сохраняют на величину в десятую долю градуса выше нижней. Затем извлекают смеси газов из трубок A и B и производят анализ их. Мы не будем останавливаться на методах расчета процесса диффузии, позволяющих на основании данных анализа проверить ход диффузии.

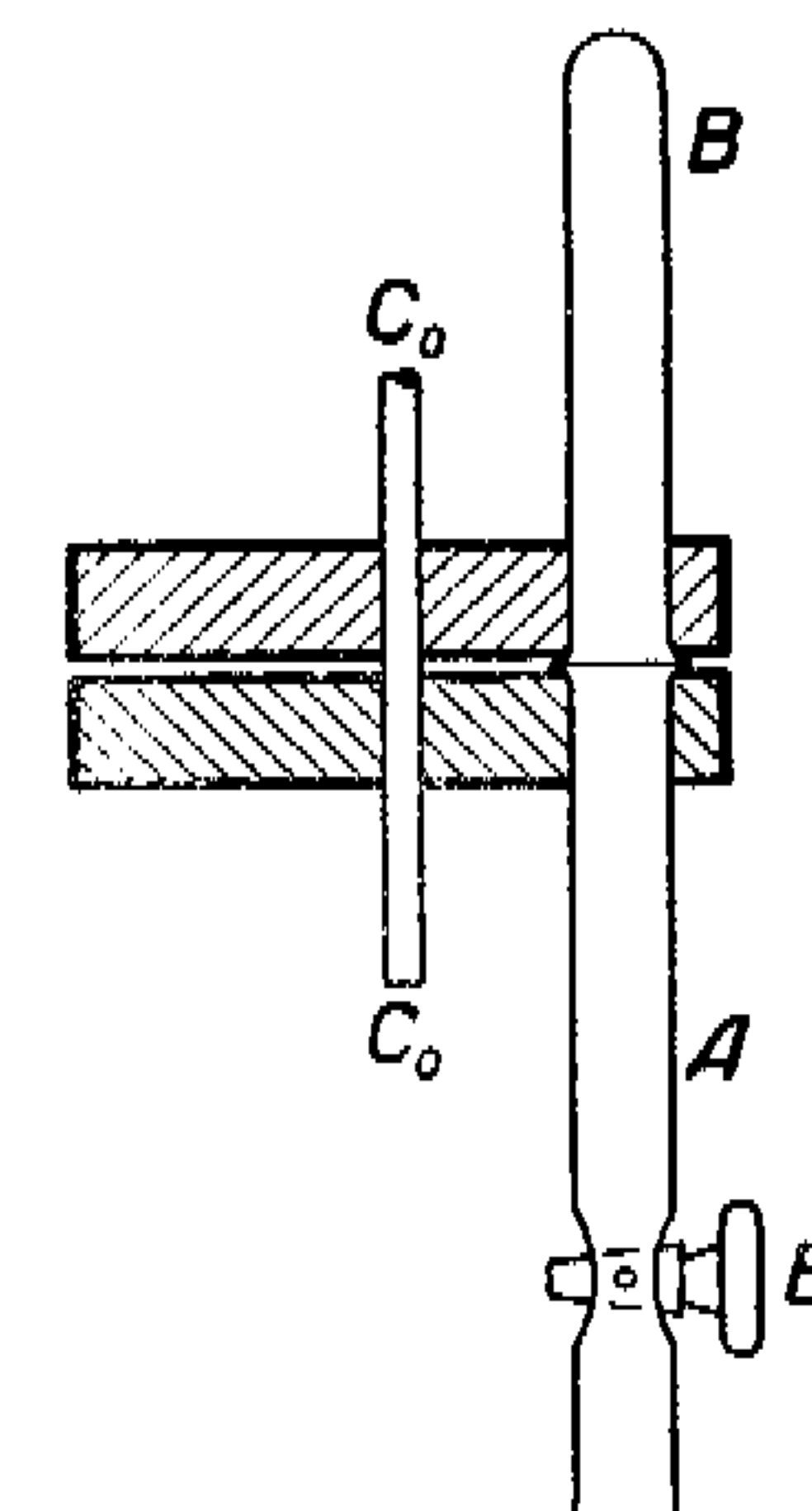


Рис. 9.

Как мы видели (см. формулу 33), элементарный вывод коэффициента диффузии самого в себя дает $D = \frac{1}{3} \lambda u$. Вставляя сюда коэффициент внутреннего трения $\eta = \frac{1}{3} \lambda \rho$, мы находим:

$$D = \frac{\eta}{\rho}. \quad (34)$$

¹ Chapman, *Phil. Trans.*, 1917, A 217, 166.

² См., например, L. Loeb, *The Kinetic Theory of Gases*, II, Ed., 250.

Более строгий подсчет приводит к величине

$$D = C_0 \frac{\eta}{\rho}, \quad (35)$$

где C_0 — числовой множитель. Если подсчет производить, пользуясь моделью молекул в виде упругих шаров, то $C_0 = 1,20$. Если же воспользоваться теорией Максвелла, принимающей взаимные силы отталкивания между молекулами обратно пропорциональными 5-й степени расстояния, то $C_0 = 1,504$. Для пары газов N_2 и CO опыт дает $C_0 = 1,44$. Опыт производился еще и с другой парой газов — с закисью азота N_2O и углекислым газом CO_2 ; получено $C_0 = 1,39$. Опыты, как видим, дали вполне удовлетворительные результаты.

Закон Видемана—Франца. Согласно представлению классической электронной теории электроны в металлах движутся в промежутках между положительно заряженными атомами, сохраняющими в общем свои положения в пространстве, наподобие газовых молекул. Взаимными столкновениями электронов мы пренебрегаем, так как ввиду больших размеров атомов по сравнению с электронами столкновения электронов с атомами происходят гораздо чаще, чем столкновения электронов друг с другом. Вследствие того, что электроны гораздо подвижнее атомов, передача тепла производится преимущественно электронами. Так как по нашему предположению электроны в металле ведут себя, как газовые молекулы, то для коэффициента теплопроводности мы получаем то же выражение, какое было нами уже найдено (28), т. е.

$$K = \frac{1}{3} \lambda m u v.$$

Здесь под λ надо подразумевать средний пробег электрона от одного столкновения с атомом до другого.

Подсчитаем теперь коэффициент электропроводности. Если напряженность внешнего поля обозначим через E , то плотность тока

$$j = \gamma E, \quad (36)$$

где γ — удельная электропроводность металла. С другой стороны, дополнительная скорость v , вызванная полем и прибавляющаяся к молекулярной скорости u , выразится следующим образом:

$$v = \frac{eE}{m} t. \quad (37)$$

Здесь eE — сила, действующая на электрон, $\frac{eE}{m}$ — ускорение,

а t — промежуток времени, в течение которого электрон выполняет свой пробег, т. е.

$$t = \frac{\lambda}{u}. \quad (38)$$

Строго говоря, при вычислении t надо было бы учесть то, что благодаря действию поля скорость u изменяется; но при тех полях, с какими мы имеем обычно дело, $v \ll u$, и этой поправкой можно пренебречь. Так как дополнительная скорость примет значение v только в конце пробега и так как мы будем предполагать, что „направленная скорость“ v при столкновении исчезнет и при следующем пробеге все повторяется сызнова, то в качестве дополнительной скорости, получающейся в результате действий поля, мы берем некоторую постоянную величину, а именно — среднее значение между 0 и v , т. е.

$$v_1 = \frac{eE \lambda}{2m u}. \quad (39)$$

Плотность тока j можно выразить следующим образом:

$$j = v_1 v e. \quad (40)$$

В самом деле, если мы имеем v электронов в каждом кубическом сантиметре, движущихся со скоростью v_1 , то в 1 сек. через 1 cm^2 пройдут все $v v_1$ электронов, расположенных в призме с основанием в 1 cm^2 и высотой в v_1 , а количество прошедшего через 1 cm^2 электричества будет выражаться формулой (40). Вставив в формулу (40) значение v_1 по формуле (39), мы получим:

$$j = v \frac{e^2 \lambda}{2m u} E, \quad (41)$$

откуда для коэффициента электропроводности, принимая во внимание выражение (37), находим:

$$\gamma = \frac{e^2 v \lambda}{2m u}. \quad (42)$$

Энергию электрона $\frac{m u^2}{2}$ можно принять равной $m c_v T$, где $m c_v$ — рассмотренная нами выше „удельная теплота“, рассчитанная для одной частицы, — в данном случае для одного электрона. Итак:

$$\gamma = \frac{e^2 \lambda u}{\frac{1}{2} m u^2} = \frac{e^2 v \lambda u}{4 m c_v T}. \quad (43)$$

Разделим теперь выражение для коэффициента теплопроводности (28) на выражение для γ (43):

$$\frac{K}{\gamma} = \frac{4}{3} \frac{(m c_v)^2}{e^2} \gamma. \quad (44)$$

Это и есть выражение найденного опытным путем закона Видемана — Франца.

Г. А. Лорентц решил ту же задачу нахождения $\frac{K}{\gamma}$, исходя из значительно более строгой теории, основываясь, однако, на классических представлениях; результат он получил тот же самый, который получили и мы, с той единственной только разницей, что вместо коэффициента $\frac{4}{3}$ он нашел коэффициент 2.

Квантовая статистика Ферми дает то же выражение (44), но с коэффициентом $\frac{\pi^2}{3}$. Последнее число ближе подходит к тому, что дает опыт.

§ 5. Элементарная теория термодиффузии, радиометрический эффект, явление скольжения разреженных газов и явление температурного скачка

Термодиффузия. Представим себе сосуд, разделенный на две части *B* и *C* пористой пластинкой *A* (рис. 10). Пусть к стенке *M* сосуда *B* приставлен сосуд с тающим льдом при температуре 0°C (по нашему обозначению T'_0), а со стороны сосуда *C* около стенки *N* приставлен сосуд

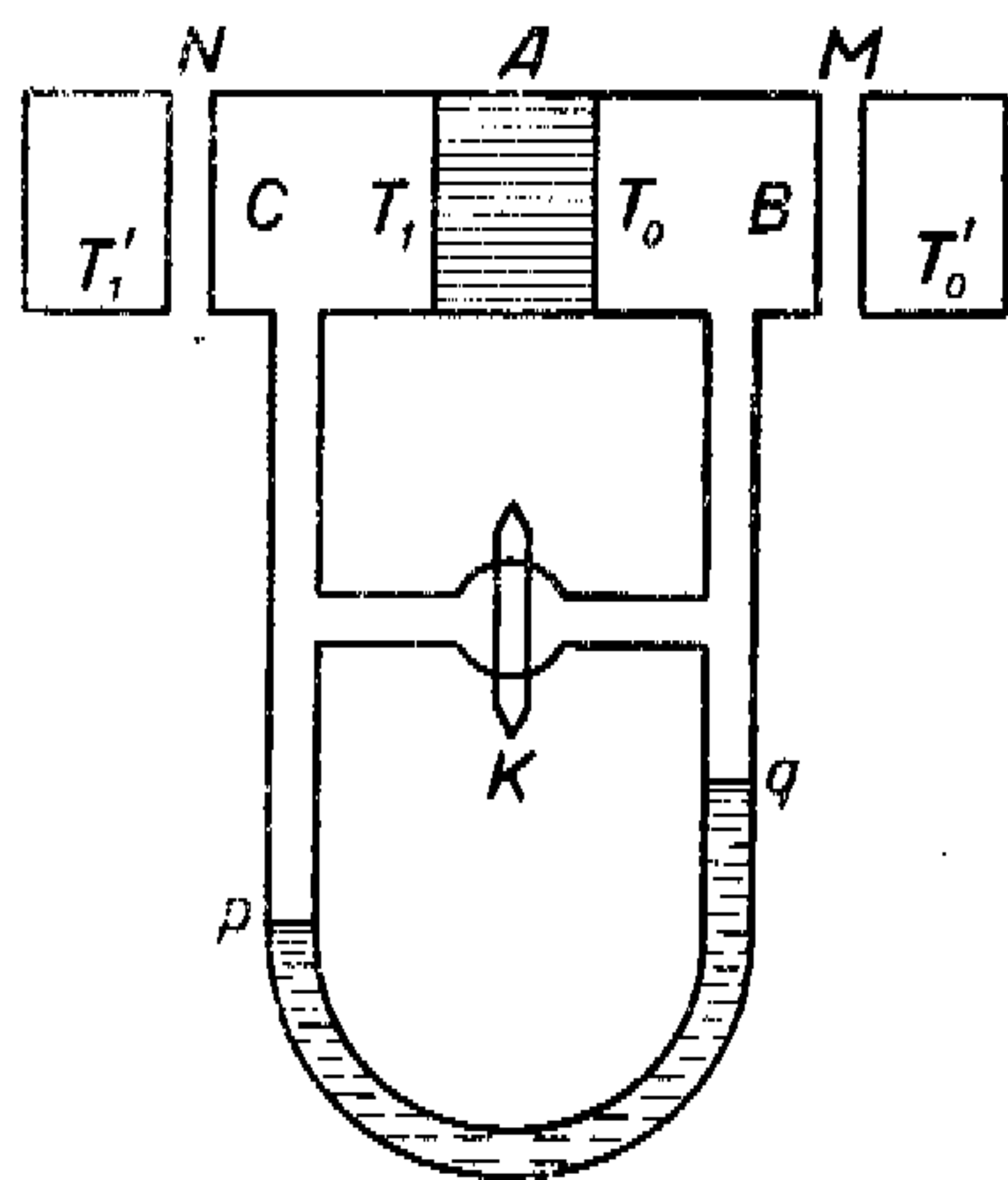


Рис. 10.

с горячей водой при температуре T'_1 . Через некоторое время на обеих сторонах пористой пластинки *A* установятся температуры T_1 и T_0 , причем $T_1 > T_0$. Если мы уравнием давления по обе стороны от *A*, открыв на короткое время кран *K* и закрыв его опять, то через некоторое время после закрытия крана мы начнем замечать в манометре опускание уровня жидкости в колене *p* и поднятие уровня в колене *q*. Другими словами, воздух будет перетекать от менее нагретой поверхности *A* через поры перегородки в более

нагретую часть сосуда *C*. Явление это называется *термодиффузией*.

Детальная теория этого явления, а именно: выяснение, почему в каналах пористого тела газ будет двигаться от

менее нагретого конца к более нагретому, представляет собой немало трудностей¹. Однако для случая установившегося состояния окончательный результат можно вычислить элементарным путем. Если мы обозначим число молекул в каждой единице объема при температуре T_0 через ν_0 , а при температуре T_1 — через ν_1 и скорости молекул при этих температурах соответственно — через u_0 и u_1 , то равновесие наступит тогда, когда в 1 сек. через единицу поверхности поперечного сечения каналов в пористой пластинке будет в обе стороны пробегать одинаковое количество молекул, т. е. будет иметь место соотношение:

$$\frac{\nu_0 u_0}{6} = \frac{\nu_1 u_1}{6},$$

или

$$\nu_0 u_0 = \nu_1 u_1. \quad (45)$$

Давления в сосудах *B* и *C* выразятся на основании формулы (1) следующим образом:

$$p_1 = \frac{1}{3} \nu_1 m u_1^2 \quad \text{и} \quad p_0 = \frac{1}{3} \nu_0 m u_0^2. \quad (46)$$

Отсюда находим:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = \frac{\nu_1 u_1^2 - \nu_0 u_0^2}{\nu_0 u_0^2}. \quad (47)$$

Или, принимая во внимание равенство (45), получим:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = \frac{u_1 - u_0}{u_0}. \quad (48)$$

Далее, так как абсолютная температура пропорциональна кинетической энергии газовых молекул, а стало быть — квадрату скорости молекулярного движения, формулу (48) можно написать в таком виде:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = \frac{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_0}}{\sqrt{T_0}}. \quad (49)$$

Таким образом, зная температуры T_1 и T_0 , мы можем вычислить разность давлений $p_1 - p_0$, если нам известно давление p_0 .

Явление термодиффузии играет большую роль в самых широко распространенных процессах, протекающих в природе. Так, термодиффузия вызывает обмен воздуха в порах почвы или так называемое „дыхание“ почвы. В утренние

¹ В 1939—1942 гг. теорией термодиффузии усиленно занимались в связи с задачей разделения изотопов урана для выделения урана с атомным весом 235, используемым при приготовлении атомной бомбы.

часы, когда поверхность почвы нагревается солнцем, воздух из более глубоких и холодных слоев почвы притекает к нагретой поверхности почвы и уносится ветром. В ночные часы, когда поверхность почвы холоднее прогретых за день более глубоких слоев, воздух с поверхности течет вглубь почвы. Таким образом происходит обмен воздуха в почве, который играет огромную роль для всех процессов органического мира.

Радиометрический эффект. В тесной связи с только что рассмотренным явлением термодиффузии стоит

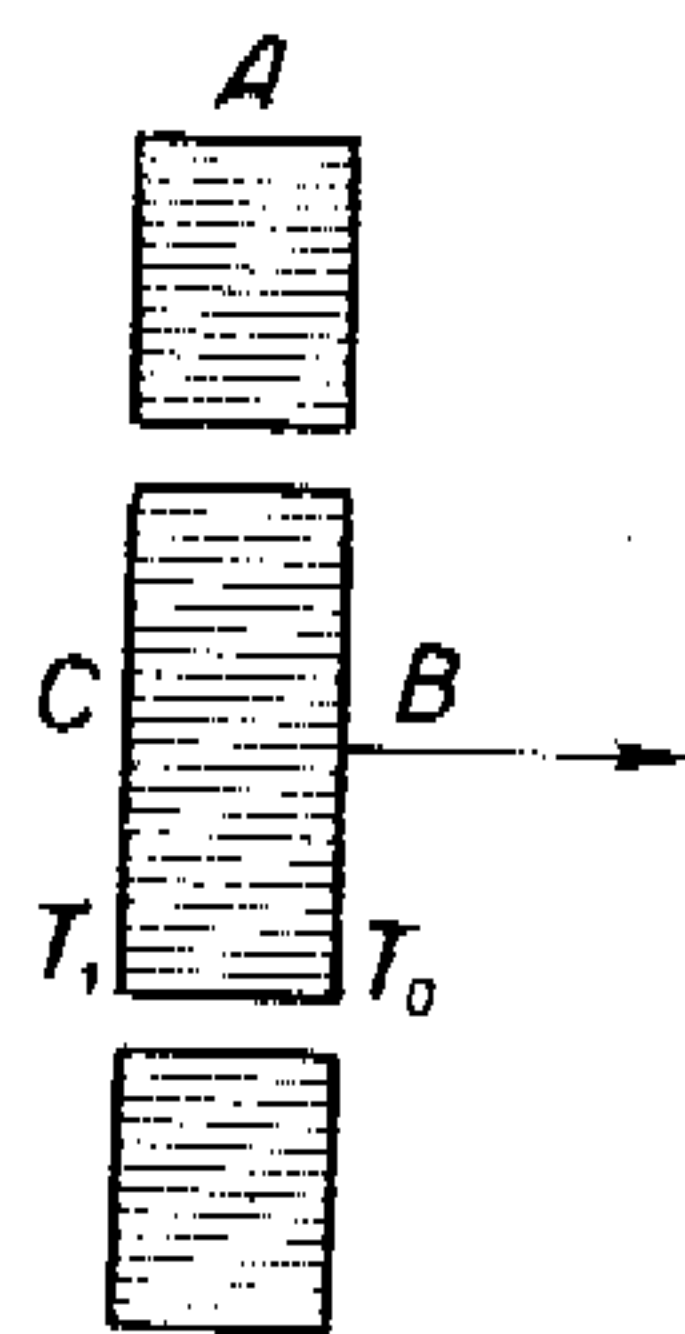


Рис. 11.

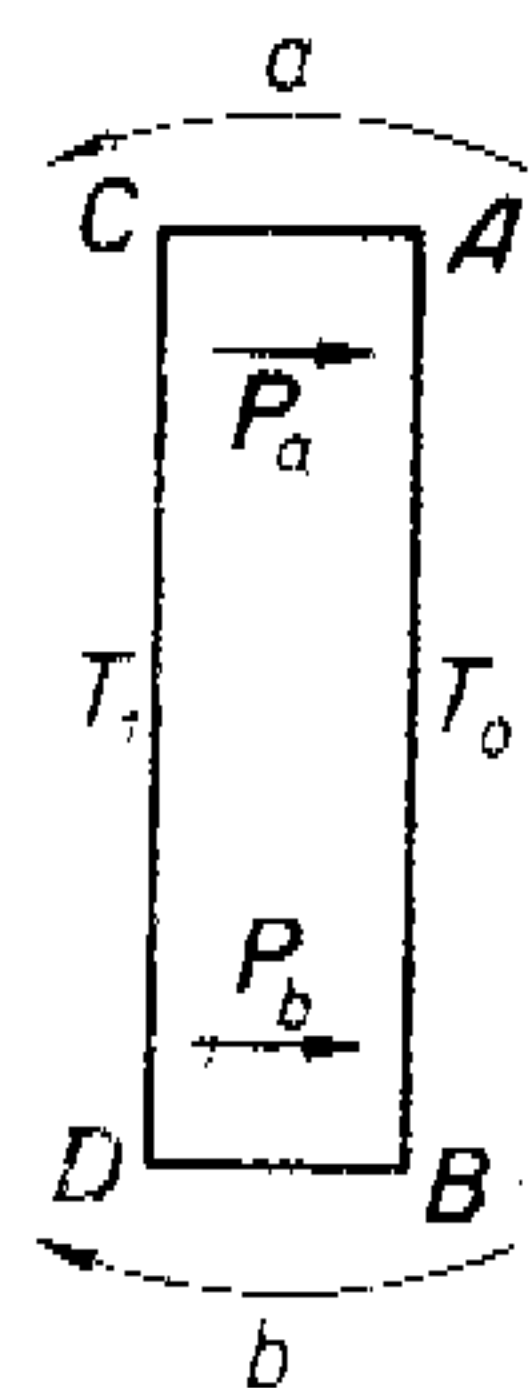


Рис. 12.

так называемый *радиометрический эффект*. Представим себе, что часть пористой пластинки в приборе, изображенном на рисунке 10, вырезана и вставлена обратно в виде поршня на свое место (рис. 11). Так как со стороны *C*, где температура выше, давление больше, то поршень будет испытывать давление, направленное от *C* к *B*. Если нагревание площадки, обращенной в сторону сосуда *C*, вызвано потоком лучистой энергии, то получается впечатление, как будто поток лучистой энергии давит на поршень. На самом деле это — не давление лучистой энергии, а молекулярный процесс и притом очень сложный.

Рассмотрим неодинаково нагретую с двух сторон пластинку (сплошную, без пор) (рис. 12). Пусть температура $T_1 > T_0$, тогда газ будет, как в порах пластинки в предыдущем примере, скользить вдоль краев *AC* и *BD* от холодной части к горячей, и по закону равенства действия и противодействия скользящий газ (рис. 12; стрелки *a* и *b*) вызовет силы P_a и P_b , приложенные к пластинке *ACDB*. Это — одна из составляющих радиометрического эффекта; она легко наблюдается при высоких давлениях.

Другая составляющая часть радиометрического эффекта состоит в том, что молекулы, ударяясь о более нагретую стенку *CD*, будут отскакивать с большей скоростью, чем молекулы, отскакивающие от более холодной стенки *AB*. Отдача в первом случае будет больше, чем во втором. Это неравенство в отдачах дает слагающую, приложенную к *ABCD* в ту же сторону, т. е. от нагретой стороны к холодной. Эта составная часть радиометрического эффекта играет преобладающую роль при сравнительно больших разрежениях.

Радиометрический эффект при больших разрежениях, когда преобладающую роль играет неравенство отдач молекул на теплой и холодной сторонах пластинки радиометра, был изучен Кнудсенем и Лорентцом, причем на основе этого эффекта Кнудсен построил так называемый *абсолютный манометр*. В этой области больших разрежений сила, приложенная к пластинке радиометра, пропорциональна давлению:

$$R_{p \rightarrow 0} = Ap. \quad (50)$$

Коэффициент *A* выведен на основе более строгой кинетической теории, как было уже указано Кнудсенем¹ и Лорентцом².

Для более высоких давлений, когда преобладающей становится сила, обусловленная обтеканием газа на краях пластинки (рис. 12), теория была разработана Гетнером. В этой области давлений сила, приложенная к пластинке радиометра, обратно пропорциональна давлению *p*:

$$R_{p \rightarrow \infty} = \frac{1}{Bp}. \quad (51)$$

Коэффициент *B* был вычислен Гетнером на основе более строгой теории.

В промежуточной области играют роль оба явления. Гетнер, которому принадлежит обстоятельный обзор³ работ по радиометрическому эффекту, предлагает эмпирическую формулу для общего случая, именно:

$$R = \frac{1}{\frac{1}{Ap} + Bp}. \quad (52)$$

¹ М. Knudsen. *Ann. d. Phys.*, 1910, 32, 809; 1911, 36, 876.

² Н. А. Lorentz. Лекция по теоретической физике, *Kinetical problems*, London.

³ G. Hettner. *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften*, т. VII, 209, Springer, Berlin, 1928.

При больших значениях p мы из формулы (52) получаем выражение (51), при малых значениях — выражение (50).

В 1934 году А. Тимирязев¹ показал, что на основе работ Сёзерленда можно теоретически получить соотношение

$$R = \frac{1}{\frac{1}{Ap} + Bp + C}, \quad (53)$$

где коэффициенты A и B совпадают с вычисленными Гетнером и Кнудсенем, а величина C (очень малая) по существу очень мало изменяет ход кривой, однако вблизи максимума кривой $R = f(p)$ по формуле (53) дает лучшее соответствие с опытом.

Радиометрическим эффектом объясняется оседание пыли на холодных стенках вблизи батарей центрального отопления и на холодных стенках около душников голландских печей. Взвешенные в воздухе пылинки отталкиваются горячими телами и притягиваются холодными. Это явление, равно как и термодиффузия, происходит при атмосферном давлении потому, что размеры пылинок и размеры отверстий в пористой пластинке соизмеримы со средней длиной свободного пути при атмосферном давлении. Для крыльев же радиометра в очень распространенной в конце прошлого столетия форме, в виде так называемой *кружковой мельницы*, требовалось для получения максимального радиометрического эффекта помещать эти крылья в разреженном газе².

Радиометрический эффект играет важную роль в живом организме. Когда мы вдыхаем пыльный воздух, то, так как воздух холоднее легочных тканей, пыль не так легко оседает в легких, благодаря чему легкие и предохраняются отчасти от засорения пылью. Точно так же полезно во время хирургических операций освещать ту часть тела, где производится операция, мощными источниками света: поверхность оперируемого тела будет от этого нагреваться и отталкивать пыль и носящиеся в воздухе микроорганизмы, чем достигается большая чистота, и разрез предохраняется от заражения.

¹ А. К. Тимирязев, *ЖЭТФ*, 1934, 4, 416.

² Слюдяные крылья, зачерненные с одной стороны, прикрепляются к колпачку, надетому на иглу, и помещаются в баллоне с разреженным воздухом. На свету или в соседстве с горячим телом система крыльев начинает вращаться, отталкиваясь от источника света и тепла зачерненной стороной крыльев. Радиометром можно с успехом измерить поток лучистой энергии.

Скольжение разреженных газов. В § 4, говоря о передаче количества движения или тепла через слой газа, мы принимали, что скорость газа около стенки совпадает со скоростью твердого тела. То же самое, мы предполагали, имеет место и по отношению к температуре, т. е. мы предполагали, что температура твердой стенки совпадает с температурой прилежащего слоя газа. При высоких давлениях, порядка атмосферного, это приблизительно и имеет место. Однако при больших разрежениях, когда средняя длина свободного пути λ уже больше расстояния Δ между двумя параллельными пластинками (рис. 7), слой газа должен скользить вдоль твердого тела. В самом деле, если λ больше Δ — расстояния между пластинками, то молекулы будут перелетать от стенки к стенке без столкновения. Половина молекул $\frac{v}{2}$, приходящихся на каждый кубический сантиметр, будет лететь от стенки A , заимствовав у нее скорость видимого движения 0, и $\frac{v}{2}$ молекул будет лететь от стенки B , заимствовав у нее скорость v_0 . В среднем молекулы промежуточного слоя будут иметь скорость:

$$\bar{v} = \frac{\frac{v}{2} \cdot 0 + \frac{v}{2} \cdot v_0}{v} = \frac{v_0}{2}, \quad (54)$$

т. е. скорость промежуточного слоя газа будет средней между скоростями твердых стенок. Это явление *скольжения* будет наблюдаться не только в этом предельном случае, но и тогда, когда λ будет соизмеримо с Δ . Однако скольжение будет вообще меньше вычисленного по формуле (54); выражение (54) дает наибольшее скольжение.

Температурный скачок. Аналогом явлению скольжения будет для случая теплопроводности явление температурного скачка. Пусть A (рис. 13) изображает в разрезе накаленный волосок в лампе накаливания с сильно разреженным газом в баллоне B . Если средняя длина пути свободного пробега λ значительно больше диаметра сосуда B , то молекулы будут вылетать с волоска в сосуд и обратно из баллона на волосок, и из одной части баллона в другую без столкновений. Ясно, что каждая молекула, вылетевшая с волоска A и обладающая скоростью, соответствующей высокой температуре накаленного волоска, попадет на стенку

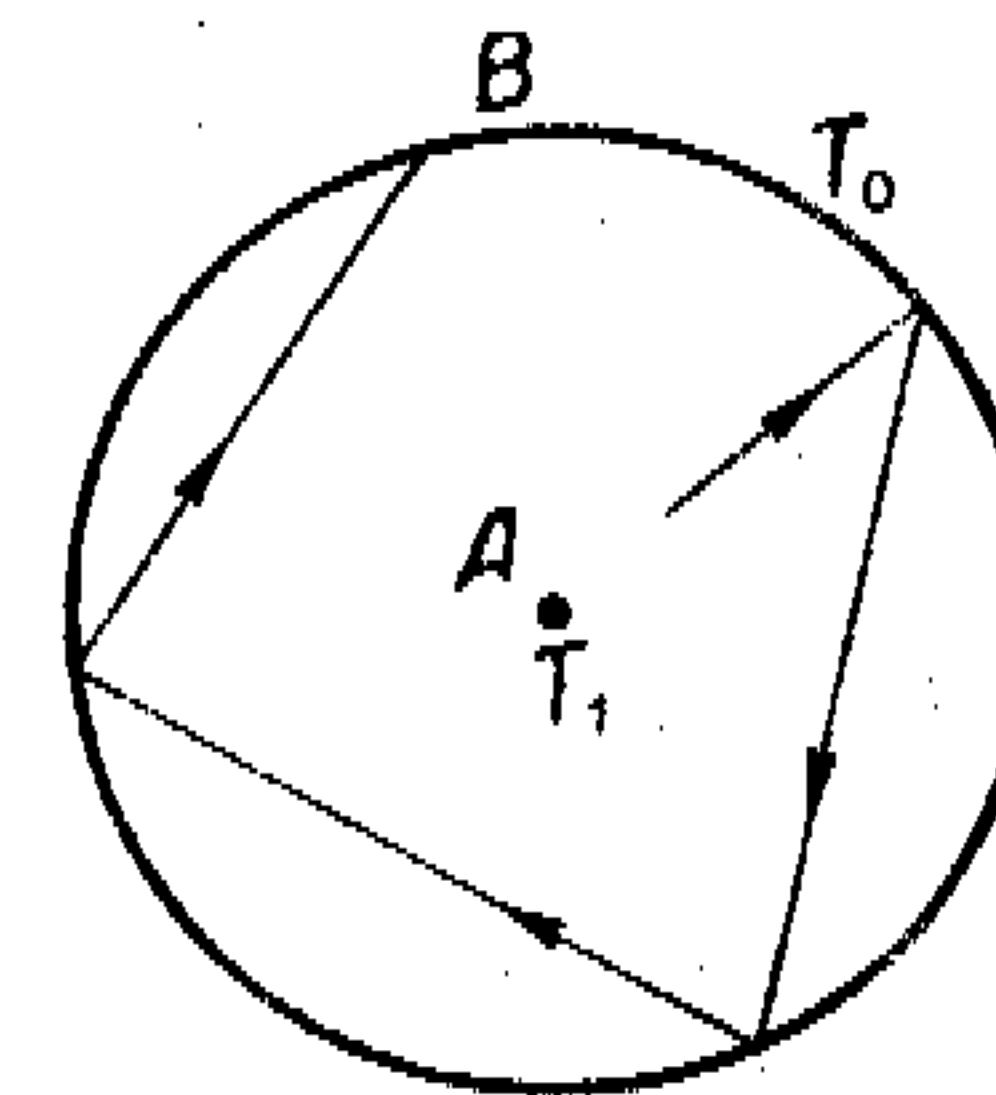


Рис. 13.

баллона B . Однако из молекул, летящих со стенки баллона B , только очень малая доля f будет попадать на A , большая же часть $(1-f)$ будет попадать на стенку B . Таким образом, средняя температура газа в баллоне будет:

$$T = \frac{fT_1 + (1-f)T_0}{v}, \quad (55)$$

где T_0 — температура стенки баллона B , а T_1 — температура накаленного волоска. Так как f — малая дробь, то T гораздо ближе к T_0 — температуре стенки, чем к температуре накаленного волоска. Отсюда ясно, что при переходе от накаленного волоска к газу должен наблюдаться так называемый температурный скачок¹.

§ 6. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

Ломоносов в своей диссертации 1745 года „Попытка теории упругой силы воздуха“, в приложенном к этой диссертации добавлении, показывает, что при большом сжатии должно наблюдаться отступление от закона Бойля-Мариотта: „Из сказанного ясно, насколько при очень большом сжатии воздуха отношение упругостей воздуха должно отличаться от отношения плотностей“. Это теоретическое предсказание было фактически доказано в диссертации Ван-дер-Ваальса в 1872 году, т. е. через 127 лет. К элементарному выводу формулы Ван-дер-Ваальса мы сейчас и приступаем.

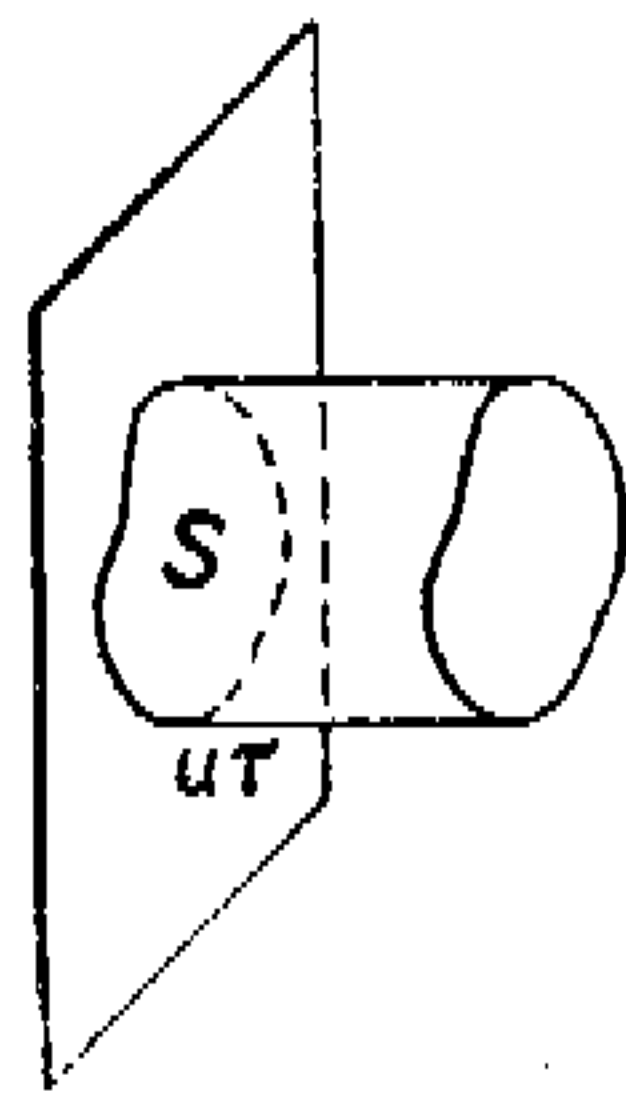


Рис. 14.

Возьмем, как и при выводе основного уравнения кинетической теории газов (1), сосуд кубической формы и выделим на одной из стенок площадку S (рис. 14). Построим на S прямой цилиндр с бесконечно малой образующей ut , где u — скорость движения молекул (мы попрежнему считаем, что все молекулы движутся с одной и той же скоростью и разделены на три группы) и τ — очень малый промежуток времени. Тогда, если общее число молекул в данном сосуде равно N , а объем сосуда равен V , то сумма импульсов, сообщаемых молекулами за время τ площадке S , будет выражаться формулой:

$$P_{S,\tau} = S \frac{N}{V} \frac{ut}{6} 2mu = \frac{Sut}{V} N \frac{mu}{3}. \quad (56)$$

¹ Большое экспериментальное исследование по изучению зависимости температурного скачка было выполнено акад. П. П. Лазаревым в 1910 году.

Выражение $\frac{Sut}{V}$ можно истолковать так: это есть вероятность нахождения в объеме Sut центра молекулы из всего числа молекул, находящихся в объеме V ; умноженная на N , эта вероятность дает вероятное число молекул в объеме Sut . Но это верно только в том случае, если объем самих молекул исчезающе мал по сравнению с объемами V и Sut .

Так как центр любой молекулы может отстоять от центра других молекул по меньшей мере на расстоянии σ , равно диаметру молекулы (мы для простоты предполагаем шарообразную форму молекул), то в объеме V — свободный объем, в котором может находиться центр N -й молекулы, будет не V , а $V - \frac{4\pi\sigma^3}{3}(N-1)$. Считая, что N очень велико по сравнению с 1, получим выражение:

$$V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 N. \quad (57)$$

В объеме же Sut свободным останется объем:

$$Sut - \frac{4}{3} \frac{Sut}{V} \pi\sigma^3 N. \quad (58)$$

Однако в формулу (58) надо внести поправку. Если мы возьмем цилиндр Sut далеко от стенки, то при условии, что ut очень мало по сравнению с радиусом площадки S , большая часть центров молекул, приходящихся на объем Sut , будет помещаться на обоих основаниях S цилиндра. Если цилиндр примыкает к стенке, то на обращенном к стенке основании цилиндра центры молекул лежать не могут (тогда половина объема молекул срезалась бы твердой стенкой). Поэтому в выражении (58) надо коэффициент $\frac{4}{3}$ заменить множителем $\frac{2}{3}$.

Итак, вместо формулы (56) получим приближенно:

$$P_{S,\tau} = S \frac{Nmu^2}{3V} \tau \frac{1 - \frac{2}{3}\pi \frac{N\sigma^3}{V}}{1 - \frac{2}{3}\pi \frac{N\sigma^3}{V}} = \frac{Nmu^2}{3V} S \tau \frac{1}{1 - \frac{2}{3}\pi \frac{N\sigma^3}{V}}. \quad (59)$$

Рассчитывая импульс не для площадки S , а для 1 см^2 и для 1 сек., находим:

$$p = \frac{Nmu^2}{3N} \cdot \frac{1}{1 - \frac{b}{V}},$$

где

$$b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 N, \quad (60)$$

или

$$p = \frac{1}{3} N m u^2 \frac{1}{V-b}, \quad (61)$$

т. е. b равняется учетверенному объему молекул, находящихся в объеме V . Отсюда получаем:

$$p(V-b) = \frac{1}{3} N m u^2 = RT, \quad (62)$$

Чтобы получить уравнение Ван-дер-Ваальса, надо еще учесть взаимное притяжение молекул. Опишем из точки C (рис. 15) у самой стенки MN , где находится какая-либо молекула, шарообразную поверхность радиусом r , равным тому

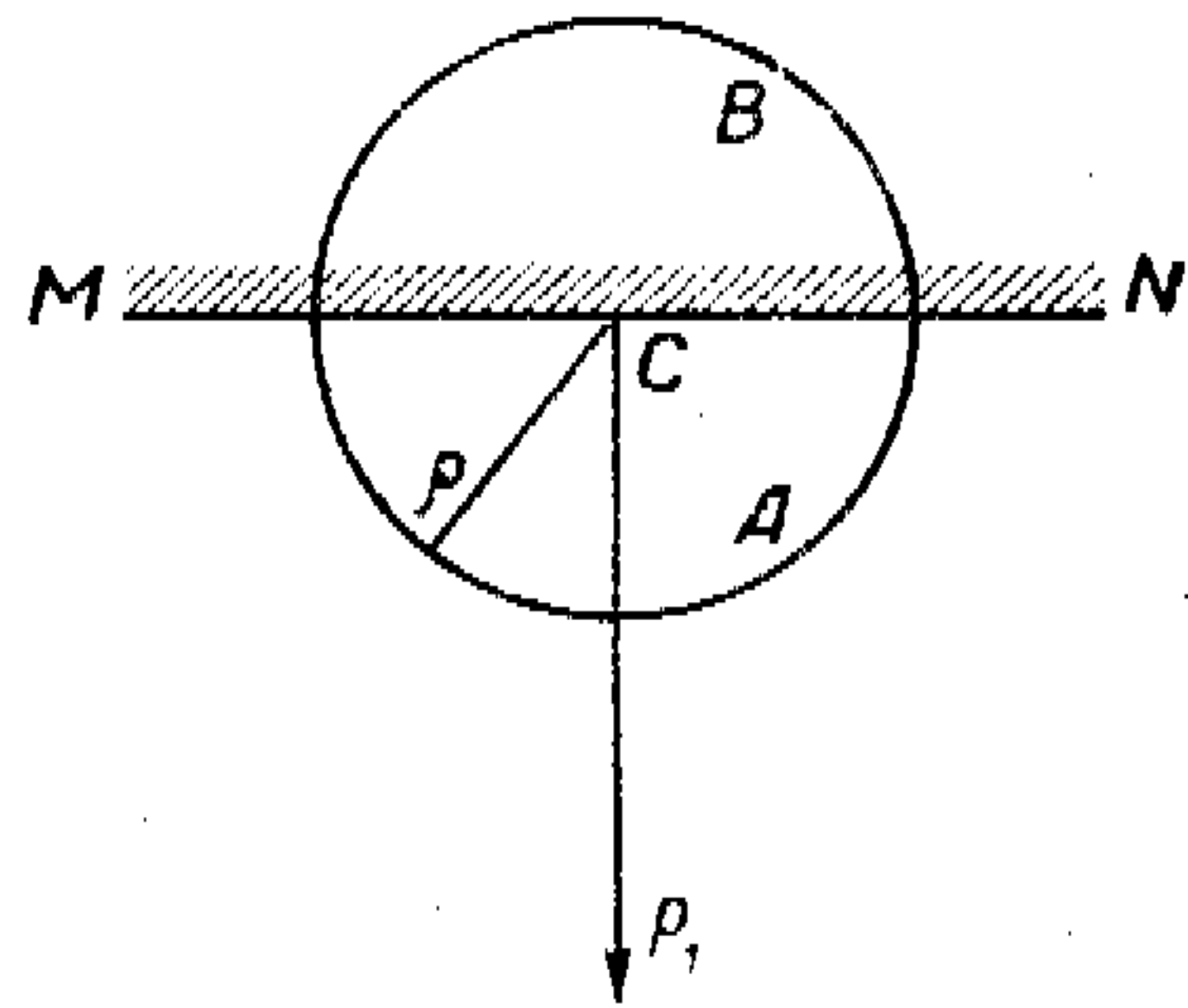


Рис. 15.

расстоянию, на котором становится уже незаметным взаимное притяжение молекул. Все молекулы, заключенные внутри полусферы A , будут притягивать молекулу C внутрь газа. Это притяжение даст некоторую равнодействующую p_1 , которая будет прибавляться к давлению p стенки на газ. Это добавочное давление, как нетрудно сообразить, будет пропорционально квадрату плотности газа δ . В самом деле, если плотность возрастет вдвое,

то должна увеличиться вдвое равнодействующая p_1 ; но и число молекул C , прилежащих к стенке и к которым приложена добавочная сила, увеличится вдвое. Итак:

$$p_1 = a\delta^2,$$

или

$$p_1 = \frac{a}{V^2}.$$

Поэтому формула (62) принимает вид:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (63)$$

Рассмотрим одно выражение, которое на первый взгляд бросается в глаза. При подсчете давления p_1 мы не приняли в расчет притяжения молекулы C молекулами стенки в полусфере B , симметрично расположенном по другую сторону стенки MN . Отсюда как будто вытекает зависимость члена $\frac{a}{V^2}$ от свойств стенки. Однако это неверно. Предположим,

что молекулы какой-либо твердой стенки не притягивают вовсе молекул газа; тогда член $\frac{a}{V^2}$ обусловлен только взаимным притяжением газовых молекул. Поместим теперь газ в сосуд, молекулы стенок которого притягивают молекулу газа с такой же силой, как и другие молекулы того же газа; тогда на первый взгляд кажется, что надо из равнодействующей притяжения газовых молекул вычесть равнодействующую притяжения молекул твердой стенки. Однако вследствие притяжения газовых молекул молекулами твердой стенки плотность газа в прилежащем к стенке слое увеличится, а следовательно, должно увеличиться и притяжение молекулами газа. Эти два противоположно направленные изменения силы, как показывает расчет, взаимно уравновешивают друг друга. Поэтому результат получается такой, как будто стенка не оказывает никакого влияния на давление газа; таким образом, давление газа не зависит от вещества стенок. Мы пишем уравнение Ван-дер-Ваальса для газов и жидкостей, в которые эти газы переходят, без всякой оговорки относительно физических свойств стенок сосудов, в которых эта жидкость или газ находятся.

На этом мы заканчиваем обзор явлений в газах, в котором мы для объяснений пользовались кинетической теорией в самой элементарной ее форме.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

§ 7. Простейший вывод распределения скоростей Максвелла

В докладе, прочитанном Максвеллом на съезде Британской ассоциации в 1859 году, приводится вывод закона распределения скоростей между молекулами — закона, связанного с именем Максвелла. Этот вывод является простейшим из всех существующих, но в то же время он не принадлежит к числу строгих. Тем не менее ввиду исторического интереса (Максвелл, идя этим путем, впервые нашел свой знаменитый закон) и большой простоты рассуждений полезно начинать знакомство с законом распределения скоростей именно с этого вывода.

Вероятность того, что молекула обладает слагающей скорости, скажем, по оси x , лежащей в пределах от u до $u + du$, мы обозначим через $f(u)du$, где f — знак искомой нами функции. Такое выражение становится понятным на основе следующих соображений. Вероятность того, что молекулы обладают тем или иным значением величины скорости, должна быть функцией этой скорости, так как не все величины скорости встречаются одинаково часто; например, величины скорости, очень далекие от среднего значения, попадают редко. Точно так же вероятность, что слагающая скорости молекулы по оси x лежит в пределах от u до $u + du$, должна быть пропорциональна интервалу du ; чем интервал больше, тем большее число молекул он будет охватывать.

Никаких преобладающих скоростей в газе не существует, так как мы предполагаем, что газ как целое никакого общего движения не имеет; поэтому вероятности того, что молекула обладает слагающими скорости по другим осям — Y и Z , лежащими в пределах от v до $v + dv$ и от w до $w + dw$, выразятся той же функцией $f(v)dv$ и $f(w)dw$.

Вероятность, что молекула одновременно имеет все три слагающие, лежащие в указанных пределах, выразится формулой:

$$f(u)f(v)f(w)du\,dv\,dw. \quad (64)$$

При этом предположено, что все три вероятности между собой независимы; это предположение как раз является слабым пунктом всего доказательства. Однако закон Максвелла, как мы увидим, может быть доказан и без этого предположения; поэтому в конечном итоге сделанное нами предположение не набрасывает тени на самый закон, а всего лишь на первое доказательство его, предложенное Максвеллом.

Если число молекул в единице объема будет ν , то число молекул в единице объема, обладающих одновременно слагающими скоростями, лежащими в интервалах от u до $u + du$ и от v до $v + dv$ и от w до $w + dw$, выразится так:

$$\nu f(u)f(v)f(w)du\,dv\,dw. \quad (65)$$

Представим себе, что все ν молекул, заключенных в единице объема, находятся в начале координат прямоугольной системы u, v, w , и пусть каждая из них обладает той скоростью, которую она имеет в этой единице объема. Где будут молекулы (65) через 1 сек.? Так как молекулы (65) летят со скоростью (u, v и w) с точностью до du, dv и dw , то через единицу времени они все будут находиться внутри объема du, dv, dw (рис. 16), т. е. в параллелепипеде объема $du\,dv\,dw$, в котором они распределяются с „плотностью“ $\nu f(u)f(v)f(w)$.

Опишем две сферы AA_1 и BB_1 так, чтобы они охватили параллелепипед $du\,dv\,dw$. Ясно, что вследствие отсутствия каких-либо преобладающих направлений в газе плотность $\nu f(u)f(v)f(w)$ должна быть одна и та же для всех направлений радиуса OA , т. е. плотность $\nu f(u)f(v)f(w)$ должна быть функцией расстояния от начала координат; это расстояние $OA = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$; отсюда

$$f(u)f(v)f(w) = F(u^2 + v^2 + w^2). \quad (66)$$

Функциональному уравнению (66) можно удовлетворить, полагив

$$f(u) = Ae^{-au^2} \text{ и } F = A^3e^{-a(u^2+v^2+w^2)}. \quad (67)$$

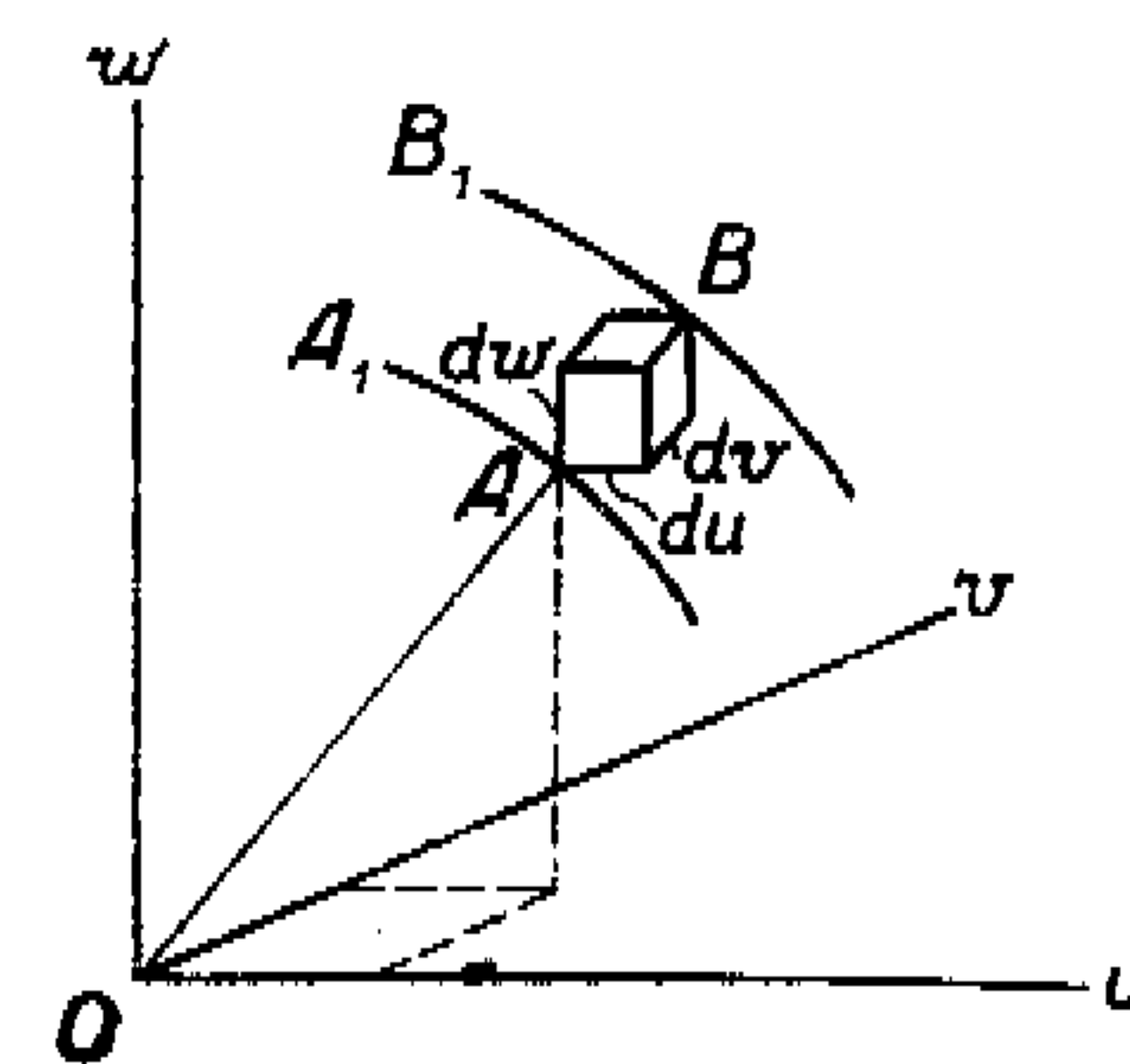


Рис. 16.

Так как вероятность наличия бесконечно большой скорости должна быть исчезающе мала, постоянная должна быть отрицательной величиной. Введем обозначение

$$\alpha = hm, \quad (68)$$

где m — масса молекулы и h — новая постоянная, тогда

$$f = Ae^{-hmu^2}; \quad (69)$$

а это и есть закон Максвелла.

Число dv молекул в данной единице объема, у которых слагающая скорости лежит в пределах от u до $u + du$, выразится формулой

$$dv = vAe^{-hmu^2} du. \quad (70)$$

Если мы проинтегрируем это выражение по u в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, то мы подсчитаем число всех молекул в единице объема, т. е. получим v . Это дает нам возможность определить постоянную A :

$$v = vA \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmu^2} du = vA \sqrt{\frac{\pi}{hm}}; \quad (71)$$

$$A = \sqrt{\frac{hm}{\pi}}. \quad (72)$$

* Известно, что $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$; полагая в этой формуле, что $x = \sqrt{hmu}$, найдем выражение, приведенное в тексте. В дальнейшем потребуются интегралы вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmu^2} u^{2n} dx.$$

Мы их можем получить, последовательно дифференцируя выражение $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmu^2} du = \sqrt{\frac{\pi}{hm}}$ по параметру hm . В самом деле, первое дифференцирование дает

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmu^2} u^2 du = \sqrt{\pi} \frac{1}{2} (hm)^{-3/2};$$

второе дифференцирование дает

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmu^2} u^4 du = \sqrt{\pi} \frac{1}{2} (hm)^{-5/2} \text{ и т. д.}$$

Если интеграл берется между пределами 0 и ∞ , то надо брать половину полученных нами значений. Приходится также при вычислении сред-

Найденное значение A позволяет определить число молекул в единице объема, обладающих слагающими скоростями, лежащими в пределах от u до $u + du$, от v до $v + dv$ и от w до $w + dw$.

Это число выразится формулой:

$$dv_{u, v, w} = v \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw. \quad (73)$$

Число молекул, у которых скорость $c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ лежит в пределах от c до $c + dc$ независимо от направления, получится (рис. 16), если мы объем сферического слоя $4\pi c^2 dc$ умножим на $v f(u) f(v) f(w)$. Мы получим тогда

$$dn_c = 4\pi c^2 v \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmc^2} dc. \quad (74)$$

Обычно кривой Максвелла называют кривую, выражающуюся уравнением:

$$v = \frac{1}{v} \frac{dn_c}{dc} = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmc^2} c^2. \quad (75)$$

Кривая эта (рис. 17) асимметрична; она круче поднимается со стороны малых значений и затем, достигнув максимума, медленнее опускается в сторону больших значений c . Объясняется эта асимметричность присутствием в формуле (75) множителя c^2 , который появился потому, что при равных dc мы относим молекулы к шаровым слоям $4\pi c^2 dc$, которые при возрастании c будут расти. Точно так же при стрельбе в цель, если мы будем число попаданий относить к полосам равной ширины AB, BC, CD и т. д. (рис. 18), мы получим симметричную кривую с максимумом в O (кривая I). Если же мы будем относить число попаданий к кольцам 1, 2, 3, 4 и т. д., то получится асимметричная кривая II , потому что при $AB = BC = CD$ площади колец 1, 2, 3, 4 и т. д. непрерывно возрастают.

них значений брать интегралы вида $\int_0^{\infty} e^{-hmu^2} u^{2n+1} du$. Все они полу-

чаются из равенства $\int_0^{\infty} e^{-hmu^2} u du = \frac{1}{2hm}$ последовательным дифферен-

цированием по hm . Например:

$$\int_0^{\infty} e^{-hmu^2} u^3 du = \frac{1}{2(hm)^2}; \text{ далее } \int_0^{\infty} e^{-hmu^2} u^5 du = \frac{1}{2(hm)^3}.$$

Отыщем скорость, при которой y в формуле (75) получает максимальное значение; найденная таким образом скорость будет наиболее вероятная скорость; на интервал dc , прилегающий к этой скорости, будет приходится наибольшее число молекул. Наиболее вероятная скорость определится как скорость, при которой выражение $t = e^{-hmc^2} c^2$ принимает максимальное значение;

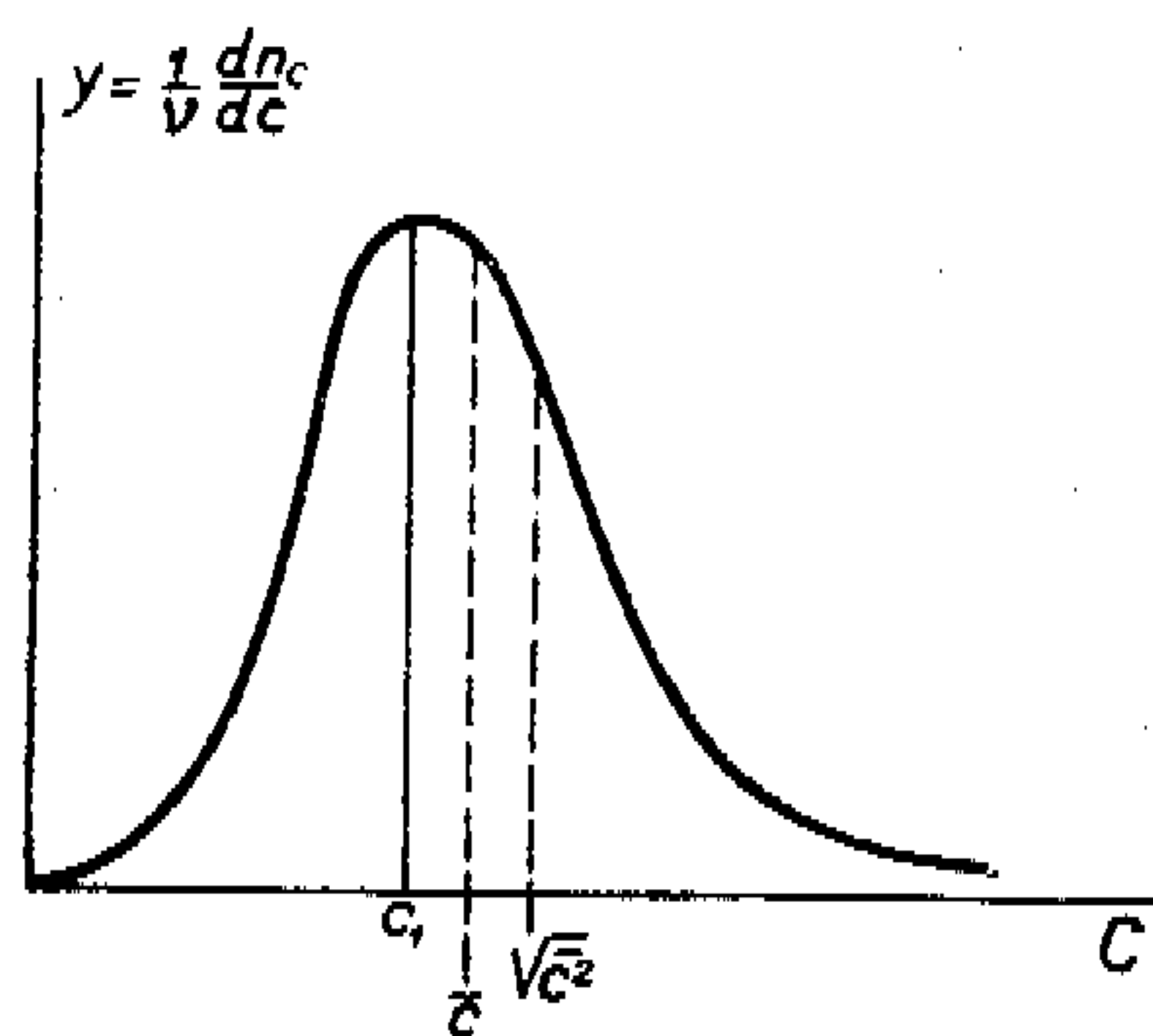


Рис. 17.

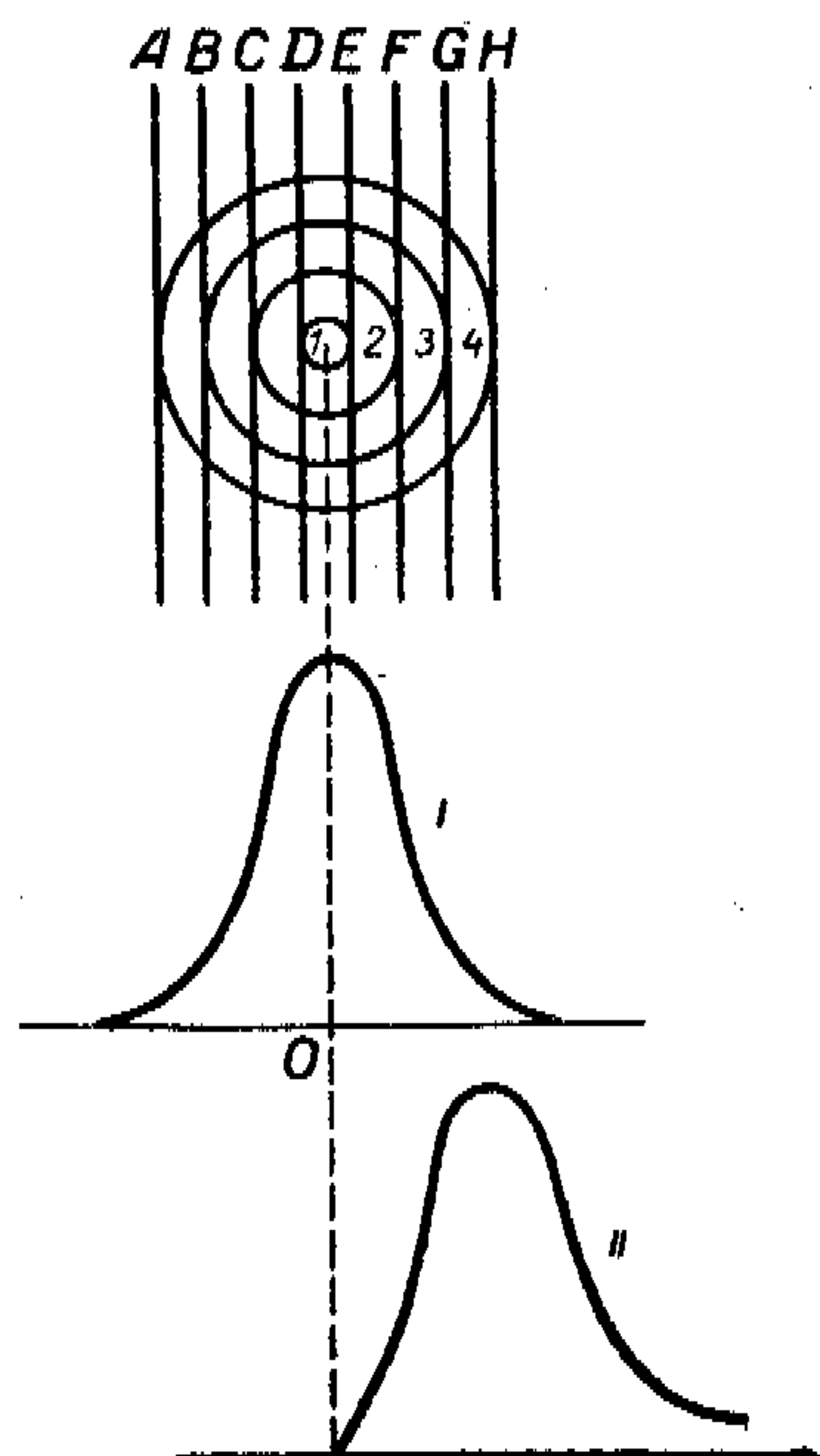


Рис. 18.

чение; это значение найдем из уравнения

$$\frac{dt}{dc} = 2ce^{-hmc^2} (1 - hmc^2) = 0. \quad (76)$$

Единственный корень, который соответствует максимуму функции, есть

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{hm}}. \quad (77)$$

Это и будет наиболее вероятная скорость (рис. 17).

Введем в уравнение (75) вместо c отношение $\frac{c}{c_1} = z$; тогда формула (75) принимает вид:

$$\frac{1}{v} \frac{dn_z}{dz} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} z^2. \quad (78)$$

Закон Максвелла не содержит теперь постоянной; в нем независимая переменная выражена в виде отношения скорости молекулы к ее наиболее вероятной скорости.

Подсчитаем теперь среднюю арифметическую скорость и так называемую среднюю квадратичную скорость. По определению средняя арифметическая скорость будет¹:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c dn_c}{v} = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} \int_0^{\infty} c^3 e^{-hmc^2} dc = \frac{2}{\sqrt{\pi hm}}.$$

Итак:

$$\bar{c} = \frac{2}{\sqrt{\pi hm}}. \quad (79)$$

Аналогичным способом вычисляется и средняя квадратичная скорость. Эта скорость входит, как мы увидим ниже, в уравнения (1), (2) и (3) (глава первая, § 3).
Итак:

$$\bar{c}^2 = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} \int_0^{\infty} c^4 e^{-hmc^2} dc = \frac{3}{2hm}. \quad (80)$$

Когда мы упрощенным способом выводили основное уравнение $pV = \frac{1}{3} Nmu^2$, мы полагали, что скорость у всех молекул одна и та же; при строгом выводе мы увидим, что вместо u^2 войдет \bar{c}^2 . Подставим вместо u^2 найденное выражение для среднего значения квадрата c^2 :

$$pV = RT = \frac{1}{3} Nm\bar{c}^2 = \frac{1}{3} Nm \frac{3}{2hm} = N \frac{1}{2h};$$

отсюда получим следующие важные соотношения. Прежде всего

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3R}{2N} T = \frac{3}{2} kT, \quad (81)$$

где k — так называемая постоянная Больцмана, представляющая собой газовую постоянную R , вычисленную для грамм-молекулы и деленную на число молекул в грамм-молекуле. Кроме того, мы имеем:

$$\frac{1}{2h} = \frac{R}{N} T = kT. \quad (82)$$

Эта формула устанавливает связь постоянной h с абсолютной температурой и постоянной Больцмана.

Подсчитаем еще одну среднюю величину, играющую очень большую роль в целом ряде практических подсчетов, — среднее число молекул n , которое пролетает в одну

¹ См примечание к формуле (71).

сторону через площадку в 1 см^2 , расположенную внутри газа или на поверхности стенки. Это же число \bar{n} будет выражать число молекул, летящих с 1 см^2 стенки внутрь газа.

Это число определяется следующим образом: берут среднюю скорость по одной из осей (в данном случае ось X) для молекул, движущихся в одну сторону, и умножают на число молекул в единице объема (слагающие по другим осям могут быть какие угодно). Произведение средней скорости на число молекул в единице объема дает среднее число молекул, проходящих через единицу площади в одном направлении:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= v \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm v^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm w^2} dw \int_0^{+\infty} u e^{-hmu^2} du = \\ &= v \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \frac{\pi}{hm} \cdot \frac{1}{2hm} = \frac{v}{2\sqrt{\pi h m}} = \frac{v\bar{c}}{4}. \end{aligned} \quad (83)$$

Вставим в выражение (83) значение $\frac{1}{h}$, вычисленное по формуле (82), тогда получим:

$$\bar{n} = v \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}, \quad (84)$$

где $M = Nm$ — молекулярный вес.

Если \bar{n} умножим на m (массу молекулы), то получим массу молекул газа, ежесекундно ударяющихся о каждый квадратный сантиметр оболочки, охватывающей газ, или о квадратный сантиметр любого твердого предмета, находящегося внутри газа. Принимая во внимание, что $m\bar{v}$ есть плотность газа ρ , получим:

$$Q = m\bar{n} = \rho \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}. \quad (85)$$

Воспользовавшись уравнением состояния $p = \rho \frac{RT}{M}$, мы выражение (85) приведем к виду:

$$Q = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (86)$$

Наконец, если мы разделим выражение (85) на ρ , то получим объем газа, падающего в каждую секунду на 1 см^2 площади стенки, или, что то же, объем газа, проходящего в одну сторону в 1 сек. через любое сечение внутри газа площадью в 1 см^2 :

$$v = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}. \quad (87)$$

Все полученные нами выражения (84), (85), (86) и (87) используются для выяснения ряда физико-химических процессов, протекающих в газе. Так, например, когда в лампочке накаливания имеется водород, то на накаленной нити молекула водорода распадается на атомы и получившийся таким путем атомный водород попадает на стенки лампочки и покрывает их слоем в один атом (лампа должна содержать настолько разреженный газ, чтобы средняя длина свободного пути была больше диаметра трубки). Когда стенки трубки покрываются слоем одноатомного водорода, процесс поглощения водорода стенками прекращается, так как дальнейшее поступление атомного водорода на сравнительно холодную стенку ведет к образованию молекулярного водорода, который удаляется со стенки и сейчас же замещается атомами. Таким образом, максимум водорода, поглощающегося стенками, определяется слоем атомного водорода, равномерно покрывающим стенки. Этот подсчет был проверен Ленгмюром как раз с помощью приведенных нами формул.

Если в сосуд со стенками, покрытыми атомным водородом, ввести кислород, то в холодной лампе идет образование водяного пара. Количество пара опять подсчитывается по приведенным формулам. Наконец, если в трубку, где на накаленном волоске получается атомный водород, поместить фосфор, то можно получить непосредственно PH_3 ; подсчет количества получаемого фосфористого водорода идет указанным способом.

Интересно заметить, что объем \bar{v} , вычисленный по формуле (87), будет порядка 12 литров, т. е. в каждую секунду на каждый квадратный сантиметр стенки сосуда попадает столько молекул, сколько содержится в 12 литрах газа при данных условиях.

Все сделанные в настоящем параграфе расчеты основаны на законе Максвелла. А какие у нас данные, что этот закон правильно изображает то, что имеет место на самом деле?

В настоящее время у нас много способов проверки этого закона. Остановимся на более тщательно сделанных опытах Цартмана и К^о, выполненных в лаборатории профессора Лёба.

Прибор построен следующим образом. В электрической печи помещается чистый висмут (O на рис. 19). Пары висмута (надо заметить, что все изображенное на рис. 19 находится в очень сильно разреженном воздухе) в виде узкого пучка проходят через две узкие щели s_1 и s_2 (ширину щели s_2 можно регулировать) и попадают внутрь вращающегося цилиндра AB в те моменты, когда отверстие s_3 находится на одной прямой с щелями s_1 и s_2 . Если бы молекулы летели с бесконечно большой скоростью, то они по-

пали бы в точку A на противоположном конце диаметра, проходящего через отверстие s_3 . Однако пока молекула, движущаяся, скажем, со скоростью u , пролетит расстояние, равное диаметру $2R$, в течение $t = \frac{2R}{u}$ сек., любая точка стенки цилиндра, вращающегося со скоростью n оборотов в 1 сек., пройдет путь

$$x = 2\pi Rnt, \text{ или } x = \frac{4\pi R^2}{u} n. \quad (88)$$

Таким образом, молекула, движущаяся со скоростью u , попадает не в точку A , а в точку, отстоящую от нее на расстоянии x сантиметров, отложенном против направления вращения цилиндра. Чем скорость молекулы больше, тем x меньше. Так как в парах висмута мы будем иметь основание ожидать максвелловского распределения скоростей, то, очевидно, молекулы должны распределиться по согнутой в дугу стеклянной пластинке G . Чтобы задержать молекулы висмута, стеклянная пластинка предварительно покрывается тонким слоем висмута, тщательно фотометрируется и устанавливается в цилиндре в положении G . Затем пускают в ход двигатель и грелку и заставляют пары висмута падать периодически через отверстие s_3 в течение 10 часов. Вынув пластинку, с помощью фотометра определяют, сколько висмута осело в различных местах пластинки G : вблизи A расположатся те атомы висмута, которые обладали наибольшей скоростью (чем x меньше, тем u больше). Можно заранее рассчитать, что по-

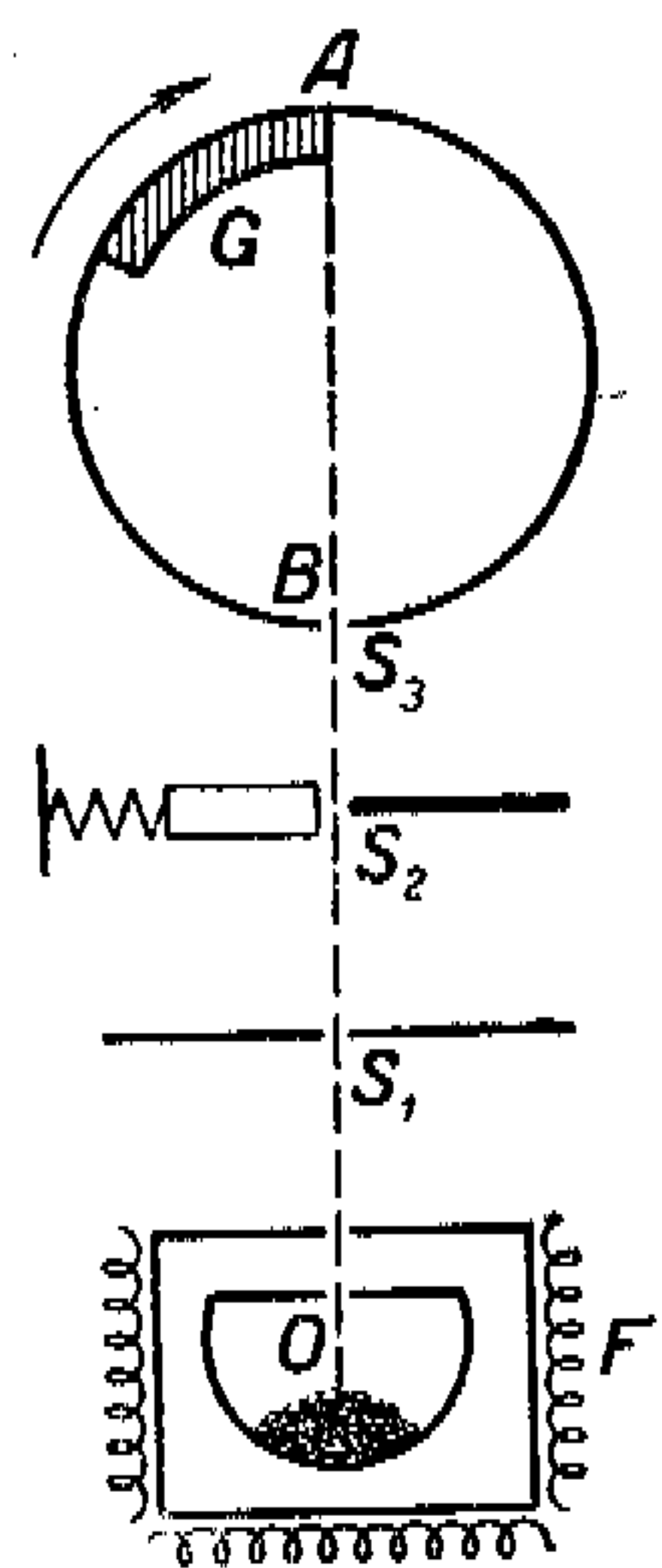


Рис. 19.

лучится при максвелловском распределении скоростей для атомов висмута при данной температуре. Получилось великолепное совпадение результатов опыта с теоретическими данными. Систематические отступления, наблюдавшиеся в области медленно движущихся молекул, объясняются тем, что, несмотря на сильное разрежение, некоторые атомы все-таки сталкиваются с остатками газа, теряют при этом свою скорость и пополняют ряды медленно движущихся атомов; кроме того, в небольшом количестве в потоке присутствуют частицы Bi_8 ; наконец, затруднение вызывает накопление молекул на щели s_2 и ее „зарастание“ висмутом. Таким обра-

зом, замеченные отступления вполне объяснимы. Во всяком случае эти работы являются замечательным подтверждением правильности закона Максвелла.

§ 8. Дополнительные сведения о средней длине свободного пути

Поставим перед собой вопрос, как велика вероятность, что молекула пролетит без столкновения путь x , т. е. столкнется с другой молекулой, пролетев без столкновения по крайней мере путь x . Обозначим эту искомую вероятность через $W(x)$, где W — функция, вид которой и подлежит определению.

Поставим теперь вопрос, как велика вероятность, что молекула пролетит без столкновения путь, по крайней мере равный $x + dx$. Эту вероятность мы можем подсчитать, как мы это сейчас увидим, двояким способом. Приравняв найденные два выражения для одной и той же вероятности, мы получим уравнение, которое позволит нам найти вид функции W . Действительно, вероятность пролета без столкновения пути $x + dx$ можно представить как $W(x) + \frac{\partial W(x)}{\partial x} dx$, если мы допускаем, что функцию можно разложить в ряд, и если мы при этом разложении ограничиваемся первым членом разложения.

Но эту же вероятность можно представить как вероятность сложного события: вероятность пролететь без столкновения путь x и вероятность сейчас же вслед за этим пролететь еще без столкновения путь dx . Эти два события можно рассматривать как независимые, потому что расположение молекул, с которыми данная молекула, пролетающая путь $x + dx$, сталкивается на различных частях пути или проходит мимо, можно считать за события, между собой не связанные. Вероятность пройти путь x попрежнему равна $W(x)$; вероятность же пройти без столкновения путь dx можно подсчитать следующим образом.

Рассмотрим цилиндрический объем газа $ABCD$ (рис. 20) с площадью основания в 1 см^2 и высотой dx . В этом объеме пусть заключается νdx молекул. Это число должно быть невелико, достигнуть этого можно соответствующим выбором dx с тем, чтобы при рассматривании основания AB или CD по направлению нормали к ним молекулы друг друга „не застилали“. Подсчитаем сумму поперечных сече-

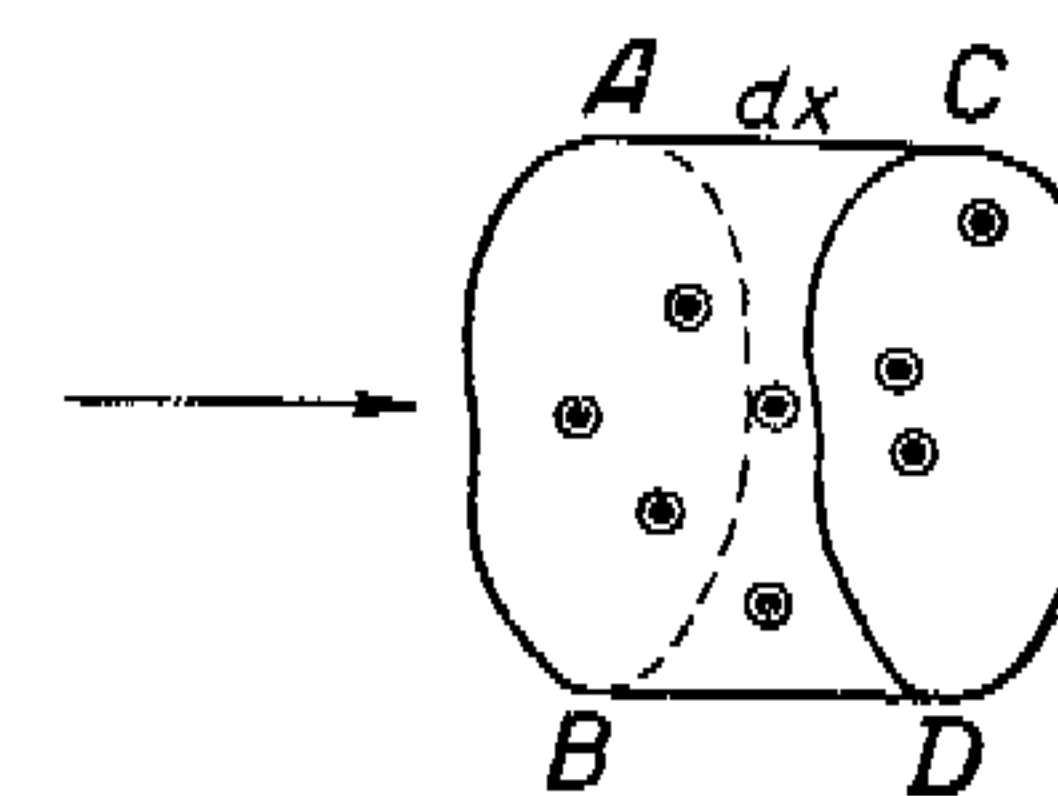


Рис. 20.

ний всех νdx молекул, причем мы будем брать у молекул радиус вдвое больше, а у пролетающей молекулы будем считать радиус равным 0. Тогда общая сумма поперечных сечений молекул будет $\pi\sigma^2\nu dx$; площадь же на основании, которую молекулы „не застилают“, будет равна $1 - \pi\sigma^2\nu dx$; поэтому вероятность, что пролетающая молекула не столкнется, будет равна отношению „свободной“ площади ко всей площади AB , т. е. к единице. Итак, вероятность сложного события представляется как произведение:

$$W(x)(1 - \pi\sigma^2\nu dx). \quad (89)$$

Сравнивая (89) с найденным ранее выражением, находим:

$$W(x) + \frac{dW(x)}{dx} dx = W(x) - \pi\sigma^2\nu dx W(x);$$

отсюда

$$\frac{1}{W(x)} \frac{dW(x)}{dx} dx = -\pi\sigma^2\nu dx. \quad (90)$$

После интегрирования получим:

$$W(x) = Ae^{-\pi\sigma^2\nu x}. \quad (91)$$

Так как прохождение пути, равного нулю, является событием достоверным, то, положив $x=0$ и полагая $W(0)=1$, находим $A=1$; отсюда получаем окончательную формулу:

$$W(x) = e^{-\pi\sigma^2\nu x}. \quad (92)$$

Это есть вероятность, что молекула пролетит без столкновения путь, по крайней мере равный x .

Чтобы подсчитать среднюю длину свободного пробега, определим, какое количество молекул сталкивается на протяжении dx , пройдя раньше без столкновения путь x . Для этого надо из $\nu_x = \nu W(x) = \nu e^{-\pi\sigma^2\nu x}$ вычесть

$$\nu_x + d\nu_x = \nu W(x + dx) = \nu e^{-\pi\sigma^2\nu(x+dx)} (1 - \pi\sigma^2\nu dx),$$

и мы получим число молекул, пролетающих с точностью до dx путь x :

$$\pi\sigma^2\nu e^{-\pi\sigma^2\nu x} dx. \quad (93)$$

Чтобы найти значение среднего пробега $x=\lambda$, надо выражение (93) умножить на x , проинтегрировать от 0 до ∞ и разделить на ν . Проделав это, найдем:

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sigma^2\nu} \int_0^{\infty} x e^{-\pi\sigma^2\nu x} dx = \frac{1}{\pi\sigma^2\nu} \quad (94)$$

(интеграл вычисляется методом интегрирования по частям).

Этот результат совпадает с полученным нами раньше (§ 3). Этого и следовало ожидать, так как мы делали те же самые упрощающие предположения, как и раньше; именно мы считали, что все молекулы неподвижны, кроме одной, которая движется среди всех остальных.

Для нас важен сделанный нами подсчет потому, что он дает нам возможность сказать, какая доля общего числа молекул ν пройдет без столкновения тот или иной путь.

В этом отношении поучительна следующая таблица, где

с помощью формулы $W = e^{-\pi\sigma^2\nu x} = e^{-\frac{x}{\lambda}}$ вычислен процент молекул, проходящих без столкновения различные пути, выраженные в долях λ .

Если мы пустим в такой разреженный пар поток электронов, то ввиду того, что средний пробег электронов очень велик, число столкновений на протяжении всей длины светящейся трубки будет мало и свечение не будет ярким ввиду малого числа светящихся атомов, в которые ударятся электроны. Чтобы увели-

Процент от всего числа молекул	Путь, пройденный без столкновения в долях λ
99	0,01 λ
90	0,1 λ
61	0,5 λ
37	1,0 λ
14	2,0 λ
1	4,6 λ

чить число столкновений, примешивают какой-либо нейтральный газ (неон, аргон), атомы которого при этих условиях свечения не дают и от которых электроны отскакивают почти без потери скорости. Тогда пути электронов благодаря частым столкновениям с нейтральными атомами даже в короткой трубке окажутся достаточно длинными; на протяжении такого длинного пути электрон имеет гораздо больше шансов удариться о молекулу пара и вызвать в ней процесс свечения. Таким образом, самые элементарные представления кинетической теории дают нам возможность заглянуть в те явления, над изучением которых сейчас работают физики как у нас в СССР, так и за границей.

§ 9. Влияют ли столкновения между молекулами на величину давления газа?

Пусть на расстоянии z от точки O (рис. 21), произвольно выбранной на стенке сосуда, заключающего какой-либо газ, выделен тонкий слой газа толщиной в dz с площадями основания AA_1 и BB_1 , равными 1 см^2 . Вокруг точки O выделим

такую же площадку C_1D_1 с площадью, также равной 1 см^2 . Пусть расстояния O_1C_1 и O_1D_1 равняются $n\lambda$. Как мы видели, вероятность, что молекула пролетит без столкновения путь, заключающийся в пределах от x до $x+dx$, выражается формулой $\pi\sigma^2ve^{-\pi\sigma^2vx} dx$ или, принимая во внимание формулу (94), получаем $\frac{dx}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}}$ и отсюда, полагая $x=n\lambda$ и $dx=\lambda dn$, находим для этой вероятности выражение

$$e^{-n} dn. \quad (95)$$

Пусть скорость, с которой движутся молекулы (мы в этом рассуждении принимаем, что скорость у всех молекул одна

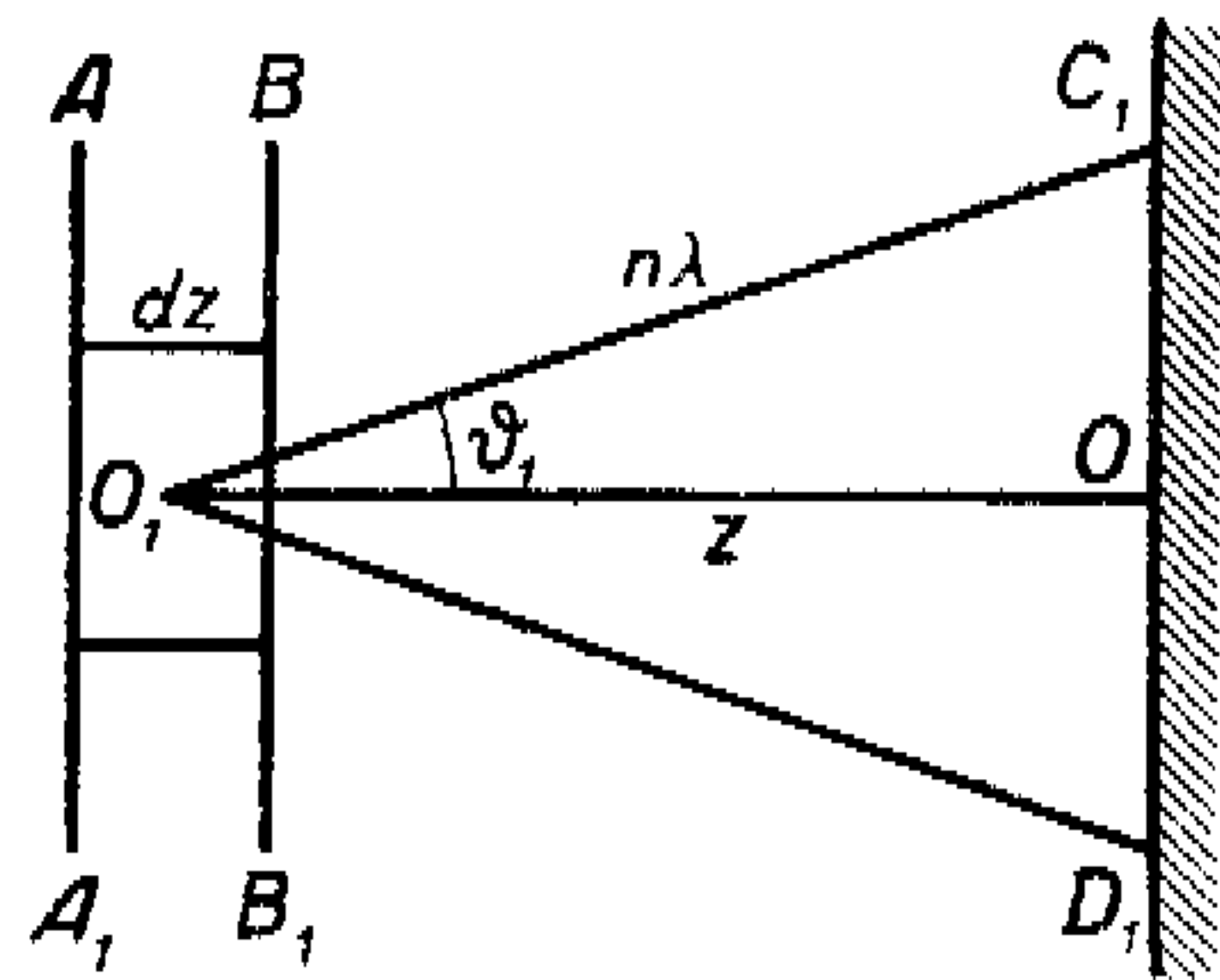


Рис. 21.

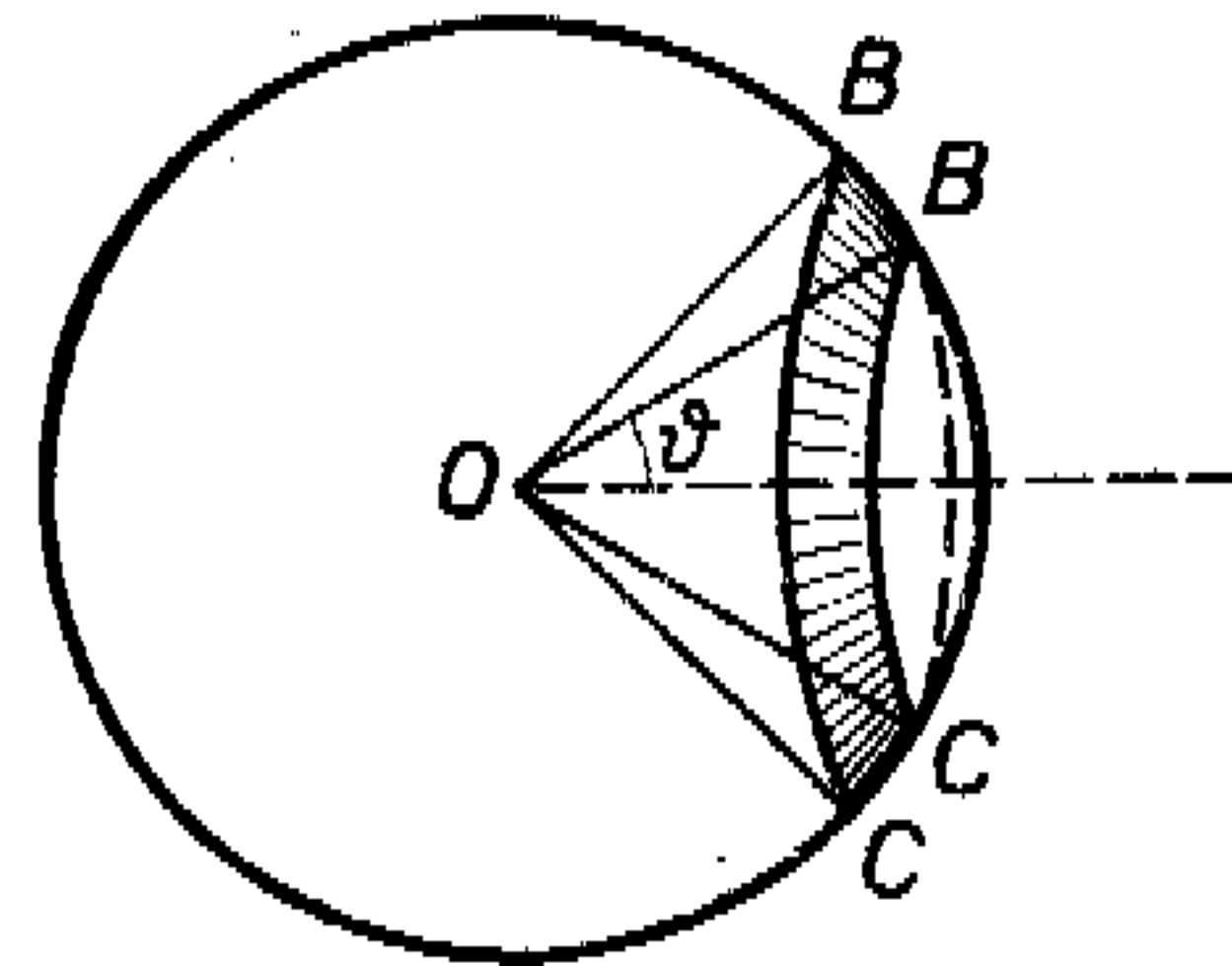


Рис. 22.

и та же), будет u . Тогда в 1 сек. каждая молекула в среднем испытает $\frac{u}{\lambda}$ столкновений, а все $v dz$ молекул слоя dz (ABA_1B_1) —

$$v dz \frac{u}{\lambda} \quad (96)$$

столкновений.

Теперь подсчитаем, сколько из этих (96) молекул полетит по направлению O , т. е. внутри конуса с отверстием ϑ_1 . Построим шар (рис. 22) с радиусом, равным единице. Если мы из центра проведем векторы, равные единице и параллельные направлениям скоростей молекул, то вся поверхность шара покроется равномерным слоем точек: точки распределятся по шару равномерно, так как никаких преобладающих направлений для скорости не существует. Чтобы узнать, у скольких молекул скорости будут лежать в направлениях, заключенных между ϑ и $\vartheta+d\vartheta$, надо поверхность шарового пояса $BVCC$, т. е. $2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ разделить на общую поверхность шара 4π . Мы получаем:

$$dn_{\vartheta} = \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{2}. \quad (97)$$

Таким образом, из всех молекул, столкнувшихся в слое dz , полетят по направлению, лежащему между ϑ и $\vartheta+d\vartheta$, всего

$$v dz \cdot \frac{u}{\lambda} \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{2} \text{ молекул}; \quad (98)$$

а из них долетят до стенки CD только

$$v dz \frac{u}{\lambda} \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{2} e^{-n} dn, \quad (99)$$

так как $e^{-n} dn$ есть вероятность, что молекула пройдет путь, лежащий в пределах $n\lambda$ и $n\lambda+\lambda dn$.

Теперь подсчитаем, сколько же молекул попадает на всю площадку C_1D_1 . Для этого надо выражение (99) проинтегрировать по ϑ от 0 до ϑ_1 :

$$\frac{1}{2} \int_0^{\vartheta_1} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{2} (1 - \cos \vartheta_1).$$

Но $\cos \vartheta_1 = \frac{z}{n\lambda}$, поэтому искомое число молекул dN_1 , попадающих на стенку C_1D_1 , выразится формулой:

$$dN_1 = v dz \frac{u}{\lambda} \frac{n\lambda - z}{2n\lambda} e^{-n} dn. \quad (100)$$

Подсчитаем теперь средний импульс, сообщаемый молекулой стенке. Для направления ϑ этот импульс будет $2mu \cos \vartheta$; число молекул, ударяющихся о стенку, равно:

$$v \frac{u}{\lambda} dz e^{-n} dn \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{2}.$$

Умножив это последнее выражение на $2mu \cos \vartheta$ и проинтегрировав от 0 до ϑ_1 , мы найдем эту сумму импульсов, сообщаемую стенке молекулами. Эта сумма будет равна:

$$\begin{aligned} v \frac{u}{\lambda} dz e^{-n} dn mu \int_0^{\vartheta_1} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta &= \\ &= \frac{v}{\lambda} u dz e^{-n} dn mu \frac{(n\lambda)^2 - z^2}{2(n\lambda)^2}. \end{aligned} \quad (101)$$

Освободимся теперь от всех наложенных нами ограничений, а именно, что расстояние слоя, откуда летят молекулы, равно z , что $O_1C_1 = n\lambda$ и т. д., т. е. нам предстоит задача проинтегрировать выражение (101) по z и по n . Интегрируем сначала по z от 0 до $n\lambda$. После интегрирования получим:

$$\frac{mu^2v}{\lambda} \frac{1}{2(n\lambda)^2} e^{-n} dn \left[(n\lambda)^3 - \frac{(n\lambda)^3}{3} \right] = \frac{1}{3} mu^2vne^{-n} dn.$$

Далее, интегрируя по n от 0 до ∞ и замечая, что $\int_0^{\infty} e^{-n} n \, dn = 1$, мы получаем для общего импульса, сообщаемого стенке, или для давления газа знакомое нам соотношение (§ 3)

$$p = \frac{1}{3} \nu m u^2. \quad (102)$$

В только что выполненном подсчете мы считались с тем, что только часть молекул долетает до стенки без столкновения, и тем не менее получили прежний результат. Это доказывает, что взаимные столкновения молекул не влияют на величину давления газа на стенку.

§ 10. Вывод величины давления газа на стенку сосуда, предложенный Больцманом.

В заключение этой главы мы, выведя ту же формулу (102) по методу Больцмана, покажем, что этот результат не зависит от распределения скоростей между молекулами.

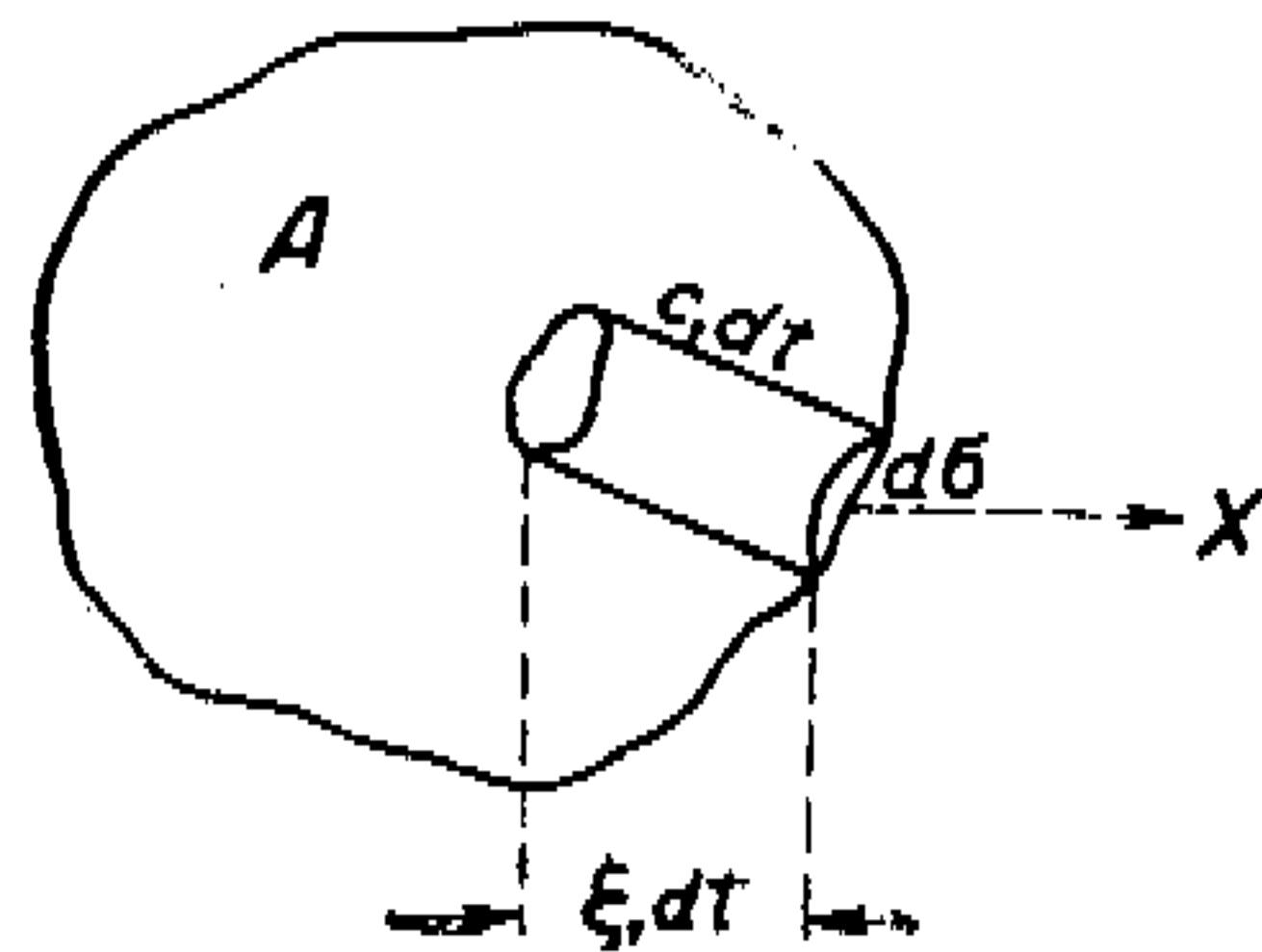


Рис. 23.

Представим себе некоторый объем газа A (рис. 23); выделим на стенке сосуда площадку $d\sigma$. Ось X направим перпендикулярно этой площадке. Пусть A имеет объем, равный единице, и содержит ν молекул. Допустим, что из этого числа ν молекул у нас будут:

ν_1	молекул со скоростью	$c_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)$
ν_2	" "	$c_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2)$
ν_3	" "	$c_3(\xi_3, \eta_3, \zeta_3)$

и т. д.; причем понятно: $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$. Назовем эти молекулы молекулами первой, второй и т. д. групп.

Подсчитаем число молекул первой группы, попадающих за время dt на площадку $d\sigma$. Ясно, что все молекулы первой группы, заключенные в цилиндре объема $d\sigma \xi_1 dt$, за время dt попадут на стенку; они все движутся со скоростью c_1 , параллельно образующей цилиндра, а dt можно выбрать настолько малым, чтобы сделать число столкновений в пределах этого цилиндра ничтожно малым. Число этих молекул первой группы будет $\nu_1 d\sigma \xi_1 dt$. Если состояние газа стационарно, то в любой элемент времени dt мы получим то же число столкновений со стенкой. Поэтому число молекул

первой группы, попадающих на стенку $d\sigma$ в единицу времени, будет $\nu_1 d\sigma \xi_1$, а сообщенный ими импульс равен $2m \xi_1^2 \nu_1 d\sigma$. Сила, приложенная к $d\sigma$, будет равна

$$p = 2 \sum m \nu_i \xi_i^2 d\sigma,$$

а давление

$$p = 2 \sum m \nu_i \xi_i^2. \quad (103)$$

Здесь сумма распространяется на те группы молекул, которые летят к площадке $d\sigma$. Если мы условимся сумму распространять на все группы, то надо будет разделить выражение (103) на два, так как в числе всех вообще групп молекул $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ ввиду отсутствия преобладающих направлений будет столько же групп молекул, летящих в сторону $d\sigma$, как и в обратную сторону, а эти последние молекулы не произведут давления на стенку. Итак:

$$p = \sum m \nu_i \xi_i^2 = m \nu \bar{\xi}^2. \quad (104)$$

Далее, так как $c_i^2 = \xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2$, то, взяв среднее значение, получим $\bar{c}^2 = 3\bar{\xi}^2 = 3\bar{\eta}^2 = 3\bar{\zeta}^2$; ввиду отсутствия каких-либо преобладающих направлений $\bar{\xi}^2 = \bar{\eta}^2 = \bar{\zeta}^2$, откуда $\bar{c}^2 = 3\bar{\xi}^2 = 3\bar{\eta}^2 = 3\bar{\zeta}^2$. Приняв во внимание эти равенства, мы получим из формулы (104):

$$p = \frac{1}{3} \nu m \bar{c}^2. \quad (105)$$

Итак, в выражение для давления газа входит средняя квадратичная скорость; этот результат, как мы видим, не зависит от того, как распределяются скорости между молекулами. Вот почему мы и получили при грубых подсчетах правильный результат даже в том случае, когда считали, что скорости всех молекул одинаковы по величине.

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ И БОЛЕЕ ДЕТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ

§ 11. Вывод основного уравнения

Переходим к одному из важнейших вопросов кинетической теории — к выводу основного уравнения кинетической теории, решением которого является функция распределения скоростей. Надо заметить, что максвелловское распределение является только частным случаем, имеющим место тогда, когда газ находится в стационарном состоянии и когда в газе нет пересекающих его потоков тепла или движений — струй, в которых принимают участие более или менее значительные массы газа. В случае наличия в газе потоков тепла, струй и т. д. до известной степени будут выделяться некоторые особенные направления и средняя скорость не во всех направлениях будет одинакова. Мы приступаем к выводу такого уравнения, которое должно нам дать функцию распределения скоростей для самых разнообразных случаев; как частный случай мы получим и распределение Максвелла. Уравнение, к выводу которого мы приступаем, было дано Больцманом в 1872 году, причем был дан скорее не самый вывод его, а только указан путь, следуя которому можно получить это уравнение.

Рассмотрим группу молекул, удовлетворяющую следующим условиям.

Условие А: координаты всех молекул лежат в границах между x и $x + dx$; y и $y + dy$; z и $z + dz$. Короче — молекулы находятся внутри параллелепипеда $dx dy dz = d\tau$, одна из вершин которого находится в точке (x, y, z) .

Условие В: скорости рассматриваемых молекул лежат в границах между ξ и $\xi + d\xi$; η и $\eta + d\eta$; ζ и $\zeta + d\zeta$. Если

мы построим диаграмму скоростей (пространство ξ, η и ζ), то в этой диаграмме все молекулы данной группы займут область $d\xi d\eta d\zeta = d\omega$, причем одна из вершин будет иметь в этом пространстве координаты ξ, η, ζ . Число молекул этой группы можно выразить следующим образом:

$$dv = \nu f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) dx dy dz d\xi d\eta d\zeta = \nu f d\omega dt. \quad (106)$$

Здесь ν — число молекул в единице объема, которое может изменяться от точки к точке и, кроме того, при неустановившихся состояниях может зависеть от времени. Функция f есть искомая функция распределения. Вместо f мы можем за искомую функцию считать νf .

Через промежуток времени dt число молекул, удовлетворяющих условиям (А) и (В), вообще изменится; новое число молекул группы мы можем выразить формулой:

$$dv_1 = \nu f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t + dt) dx dy dz d\xi d\eta d\zeta. \quad (107)$$

Тогда изменение в числе молекул данной группы выразится так:

$$dv_1 - dv = \frac{d(\nu f)}{dt} dt d\omega dt. \quad (108)$$

Это изменение может произойти от трех причин; прежде всего молекулы, сохраняя свои скорости, благодаря своему движению могут выйти из элемента объема $d\tau$; в то же время другие молекулы, обладающие скоростями, удовлетворяющими условию (В), могут влететь в элемент $d\tau$. Это — первая причина изменения числа $\nu f d\omega dt$.

Вторая причина изменения состоит в том, что на молекулы может действовать внешнее поле, которое изменяет скорости движения молекул. Поэтому молекулы, находящиеся в элементе объема $d\tau$, но не удовлетворяющие условию (В), могут под влиянием поля получить скорости, соответствующие условию (В); точно так же некоторые из молекул, которые удовлетворяли условию (В), вследствие изменения скорости могут перестать удовлетворять этому условию. Вот — вторая причина изменения числа $\nu f d\omega dt$.

Наконец, третья причина изменения — это взаимные столкновения молекул, при которых скорости сталкивающихся молекул резко изменяются. Вследствие этих изменений скорости молекул, до столкновения удовлетворявшие условию (В), после столкновения перестанут удовлетворять этому условию, и эти молекулы выйдут из состава данной группы; но может быть и обратный случай, когда молекула, которая находилась в данном элементе объема $d\tau$, но имела скорость, не соответствующую условию (В), после столкновения в объеме $d\tau$ могла получить скорость, удовлетворяю-

щую условию (B); такая молекула войдет в состав рассматриваемой группы. Рассмотрим последовательно эти три изменения числа $\nu f d\omega d\tau$.

Построим параллелепипед $dx dy dz$ (рис. 24). На грани $ABCD$ построим параллелепипед с ребром $(\xi dt, \eta dt, \zeta dt)$.

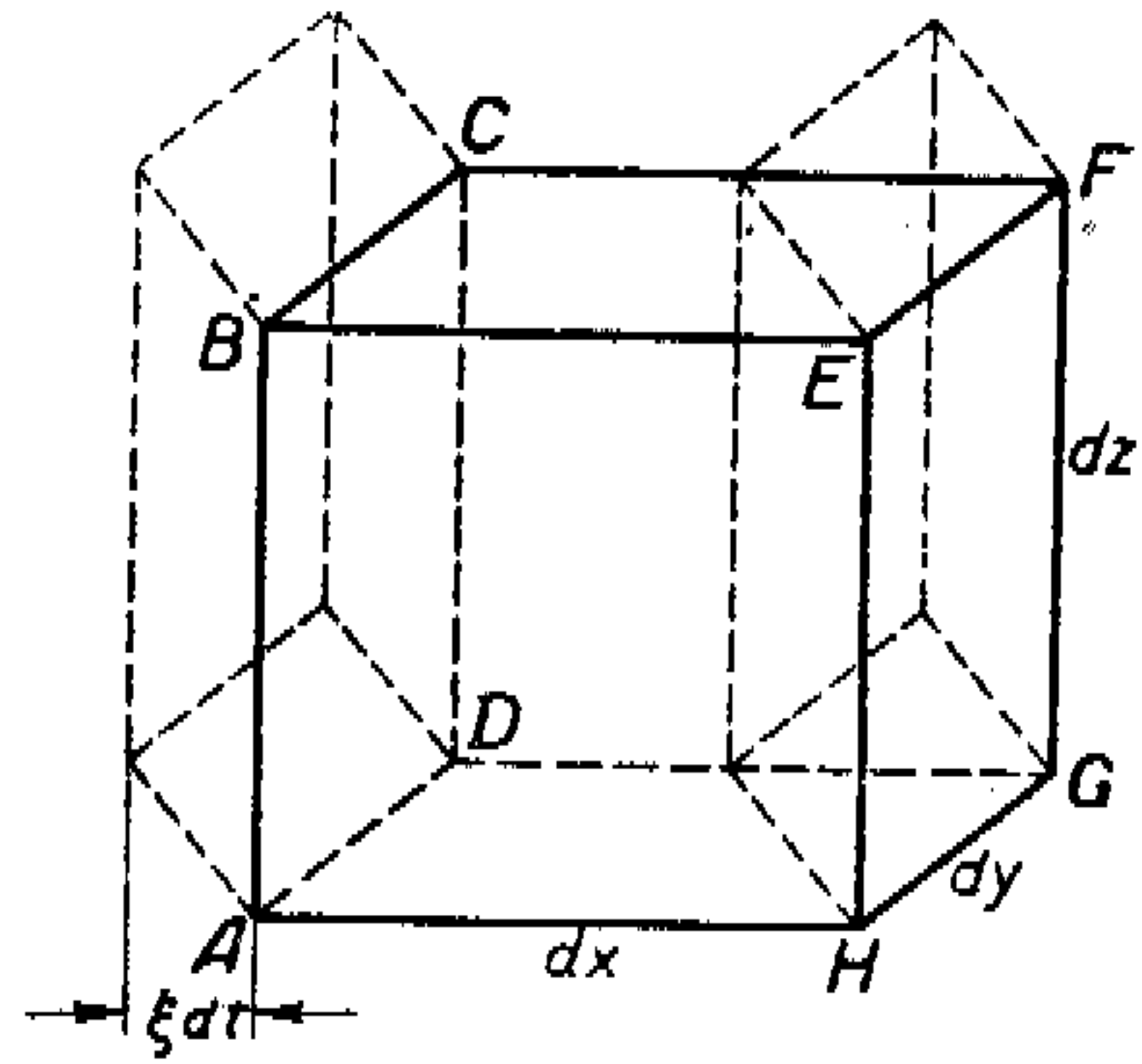


Рис. 24.

Ясно, что все молекулы, удовлетворяющие условию (B) и заключенные в параллелепипеде $dy dz \xi dt$, за время dt войдут в параллелепипед $dx dy dz = d\tau$, а число таких молекул будет $\nu f d\omega dy dz \xi dt$.

Число молекул, проходящих таким же образом через грань $EFGH$, т. е. выходящих из параллелепипеда за время dt , будет $(\nu f)' d\omega dy dz \xi dt$.

Под $(\nu f)'$ мы подразумеваем значение функции νf для координаты x , принявшей значение $x + dx$, т. е. при пере-

ходе из A в H . Разлагая функцию $(\nu f)'$ в ряд по степеням dx , мы получим $(\nu f)' = (\nu f) + \frac{d(\nu f)}{dx} dx$. Поэтому избыток числа молекул, вошедших в $d\tau$, над числом вышедших молекул выразится так:

$$\begin{aligned} \xi \nu f d\omega dy dz dt - \left[\nu f + \frac{\partial(\nu f)}{\partial x} dx \right] \xi d\omega dy dz dt = \\ = -\xi \frac{\partial(\nu f)}{\partial x} d\omega d\tau dt. \end{aligned} \quad (109)$$

Аналогичным путем получим баланс вошедших и вышедших молекул для остальных двух пар граней нашего параллелепипеда.

Итак, изменение, обусловленное первой причиной, выразится:

$$-dt d\tau d\omega \left(\xi \frac{d}{dx} + \eta \frac{d}{dy} + \zeta \frac{d}{dz} \right) \nu f. \quad (110)$$

Переходим ко второй причине изменений числа $\nu f d\tau d\omega$. Напишем уравнение движения молекулы, или, точнее, проекции этого движения на какую-либо ось:

$$m \frac{d\xi}{dt} = P_x. \quad (111)$$

Но

$$P_x = mX, \quad (112)$$

где X — слагающая напряженности поля, рассчитанная на единицу массы молекулы. Вставив выражение (111) в формулу (112), мы находим:

$$\frac{d\xi}{dt} = X,$$

откуда:

$$d\xi = X dt. \quad (113)$$

Итак, под действием поля слагающие скорости изменяются на $X dt$, $Y dt$ и $Z dt$. Построим по аналогии с элементом $d\tau$ элемент $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$ в пространстве ξ , η и ζ . Повторяя те же рассуждения, что и при выводе выражения (110), мы получим для изменения числа молекул $\nu f d\omega d\tau$ следующее выражение, вполне аналогичное величине (110), именно:

$$-dt d\omega d\tau \left(X \frac{d}{d\xi} + Y \frac{d}{d\eta} + Z \frac{d}{d\zeta} \right) \nu f. \quad (114)$$

Переходим к третьей причине, вызывающей изменение числа $\nu f d\omega d\tau$, обусловленной взаимными столкновениями молекул. Число столкновений молекул рассматриваемой группы будет пропорционально числу молекул в группе $\nu f d\omega d\tau$, так как в среднем за единицу времени каждая молекула сталкивается одинаковое число раз; кроме того, число столкновений за время dt будет пропорционально dt . Итак, число столкновений рассматриваемой группы молекул за время dt может быть выражено формулой:

$$a d\omega d\tau dt. \quad (115)$$

Так как при каждом столкновении скорости так резко меняются, что полученные молекулой после столкновения скорости во всяком случае не удовлетворяют условию (B), то выражение (115) показывает, сколько молекул из числа $\nu f d\omega d\tau$ за время dt перестает удовлетворять условию (B) благодаря столкновениям.

Обозначим теперь через

$$b dt d\omega d\tau \quad (116)$$

число таких столкновений за время dt , при которых одна из сталкивающихся молекул, находясь внутри объема $d\tau$, получит скорость, удовлетворяющую условию (B). До столкновения она имела иную скорость, не удовлетворяющую условию (B).

Из формулы (116) вытекает, что число столкновений, переводящих молекулы объема $d\tau$ в группу молекул, удовлетворяющих условию (B), пропорционально $d\omega d\tau$; в дальнейшем мы увидим, что такая пропорциональность действительно

существует. В результате каждого из этих столкновений число молекул рассматриваемой группы $\nu f d\omega d\tau$ увеличится на единицу, так же как в результате каждого из столкновений (115) это число уменьшится на единицу. Итак, приравняв выражение (108) сумме выражений (110) и (114) и разности выражений (115) и (116), мы получаем уравнение:

$$\frac{\partial(\nu f)}{\partial t} d\omega d\tau dt = -\left(\xi \frac{d}{dx} + \eta \frac{d}{dy} + \zeta \frac{d}{dz}\right) \nu f d\omega d\tau dt - \left(X \frac{d}{d\xi} + Y \frac{d}{d\eta} + Z \frac{d}{d\zeta}\right) \nu f d\omega d\tau dt + (b - a) d\omega d\tau dt. \quad (117)$$

Это и есть *основное уравнение кинетической теории*, выведенное Больцманом еще в 1872 году. Однако для того чтобы можно было пользоваться этим уравнением, необходимо выразить b и a как функции (νf) , что и будет составлять нашу ближайшую задачу.

§ 12. Определение числа столкновений

Предположим, что молекулы представляют собой упругие шары (мы увидим, что это предположение является одним из возможных), и пусть диаметр их равен σ . Рассмотрим сначала две группы молекул; пусть обе группы удовлетворяют условию (A), т. е. обе группы находятся в элементе объема $d\tau$. Пусть, далее, первая группа молекул удовлетворяет условию (B), т. е. скорости молекул этой группы имеют слагающие, лежащие в пределах от ξ до $\xi + d\xi$ и т. д. Число молекул этой группы будем попрежнему обозначать

$$\nu f d\omega d\tau.$$

Скорости молекул второй группы пусть удовлетворяют условию (B₁), т. е. слагающие скоростей лежат в пределах ξ_1 и $\xi_1 + d\xi_1$; η_1 и $\eta_1 + d\eta_1$; ζ_1 и $\zeta_1 + d\zeta_1$. Число молекул этой группы обозначим через

$$\nu f_1 d\omega_1 d\tau. \quad (118)$$

Для выяснения числа столкновений мы можем поступить так, как мы это уже делали раньше, а именно: представим себе, что молекулы первой группы имеют диаметр, равный 2σ , а молекулы второй группы мы будем рассматривать как точки. Столкновение произойдет тогда, когда одна из точек, изображающих молекулу второй группы, попадет на поверхность шара двойного диаметра (первой группы), так как тогда расстояние между центрами сталкивающихся молекул будет σ , т. е. будет равно диаметру, как это и должно быть в момент столкновения двух молекул с диаметрами, рав-

ными σ . Однако мы сначала будем рассматривать не любое столкновение между указанными двумя группами молекул, а только такие столкновения, при которых линия центров образует с осями координат углы, косинусы которых с точностью до бесконечно малых величин равны l , m и n (рис. 25) (направление будем отсчитывать от молекул первой группы к молекуле второй группы).

Построим вокруг направления l, m, n на поверхности шара радиуса σ , связанного с молекулой первой группы, площадку $\sigma^2 d\psi$, где $d\psi$ — телесный угол (бесконечно малый), охватывающий направление l, m, n . Если точка, изображающая центр молекулы второй группы, попадет на эту площадку, то произойдет столкновение именно того типа, какое мы ищем, так как линия центров будет иметь требуемое направление l, m, n .

Пусть v (λ, μ, ν) — направление относительной скорости какой-либо из молекул второй группы по отношению к какой-либо молекуле первой группы. Пусть углом между прямыми l, m, n и λ, μ, ν будет θ ; тогда, принимая во внимание направления этих прямых, будем иметь:

$$\cos \theta = -(\lambda l + m\mu + n\nu). \quad (119)$$

Построим на площадке $\sigma^2 d\psi$ наклонный цилиндр с образующей $v dt$. Объем этого цилиндра будет $\sigma^2 d\psi v dt \cos \theta$. Ясно, что так как каждая молекула второй группы движется со скоростью v относительно молекул первой группы, то все молекулы второй группы, находящиеся внутри этого цилиндра, за время dt столкнутся с молекулой первой группы (так как они пройдут за время dt путь, равный или меньший образующей цилиндра $v dt$).

Чтобы подсчитать все столкновения определенного типа, т. е. такие, при которых один из партнеров удовлетворяет условиям (A) и (B), другой — условиям (A) и (B₁) и линия центров имеет выбранное нами направление, надо на всех $\nu f d\omega d\tau$ молекулах построить цилиндры $\sigma^2 d\psi v dt \cos \theta$ и посмотреть, сколько в этих цилиндрах будет молекул второй группы. Общий объем всех цилиндров равен:

$$\nu f d\omega d\tau \sigma^2 d\psi v dt \cos \theta. \quad (120)$$

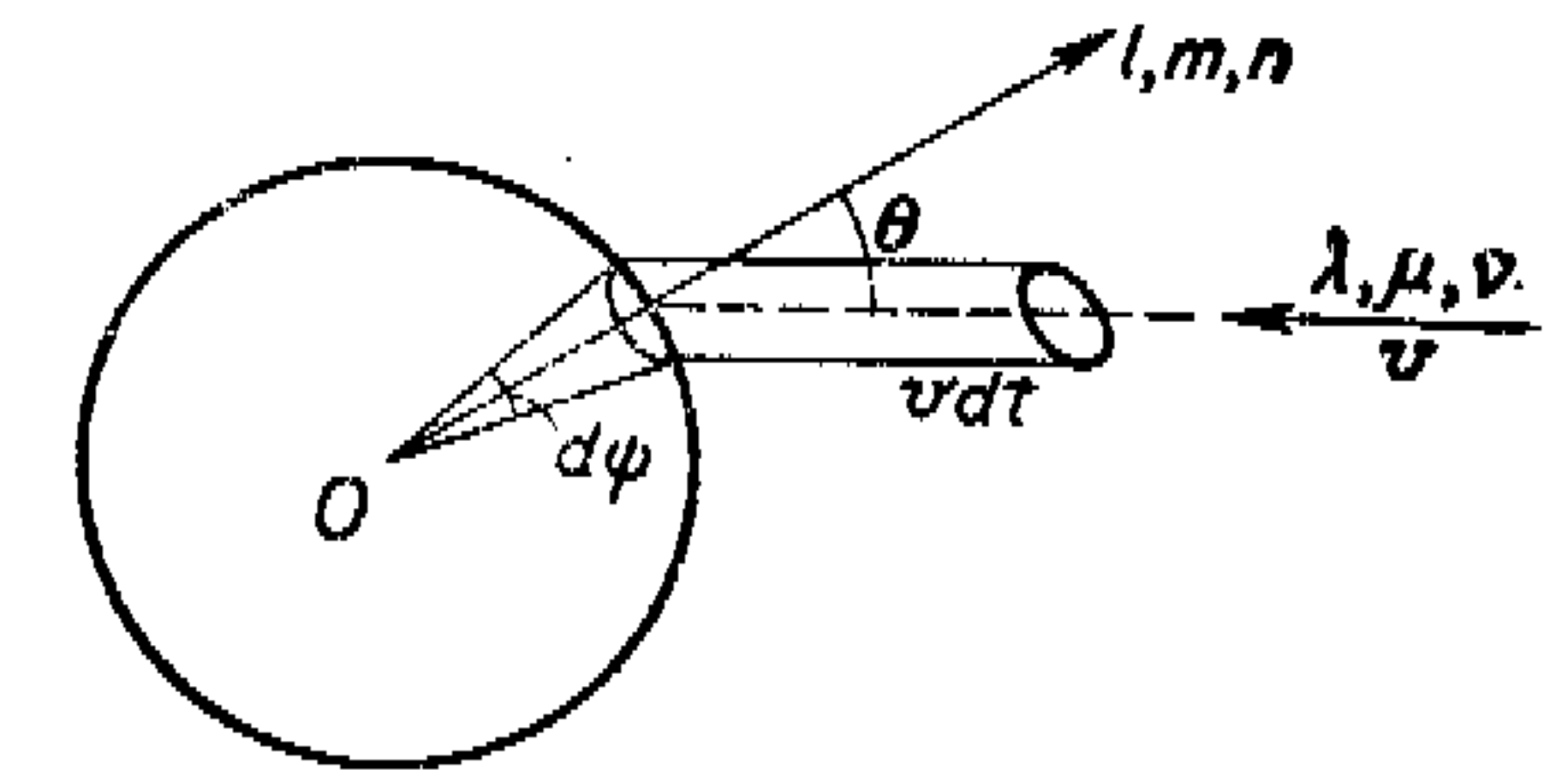


Рис. 25.

Далее, если мы предположим, что молекул второй группы на любую единицу объема приходится $\nu f_1 d\omega_1$, то в объеме (120) молекул второй группы будет:

$$\nu f \nu f_1 d\omega d\omega_1 d\tau \sigma^2 d\psi \cos \theta \nu dt, \quad (121)$$

а стало быть, столько же будет и столкновений определенного типа.

Однако это рассуждение, оправдывающее умножение $\nu f_1 d\omega_1$ на выражение (120), вовсе не так очевидно. Критике законности такого умножения посвящена громадная литература. Предположение, позволяющее сделать такой шаг, носит название *предположения о молекулярном хаосе*. Основываясь на этом предположении, мы считаем, что молекулы ввиду отсутствия какого-либо определенного порядка в среднем распределены равномерно. А это предполагает, что взаимодействия молекул можно пренебречь и что наличие какой-либо молекулы в данном месте не влечет за собой ввиду возможных взаимных притяжений между молекулами большей вероятности нахождения около нее другой молекулы. Поэтому выражение (121) надо считать правильным постольку, поскольку мы можем не принимать в расчет взаимных притяжений между молекулами.

Если мы выражение (121) проинтегрируем по $d\psi$ и $d\omega_1 = d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$, то мы тем самым подсчитаем число всех столкновений молекул первой группы с любой другой молекулой и при любом направлении линии центров. Мы получим тогда наше число $ad\omega d\tau dt$. Из выражения (121) мы видим, что число искомых столкновений действительно пропорционально $d\omega d\tau$. Однако мы не будем выполнять только что указанных расчетов, а займемся изучением изменения скоростей при столкновениях с тем, чтобы подойти к вопросу о подсчете столкновений так называемого „обратного типа“, т. е. столкновений, при которых после столкновения одна из молекул, участвующих в этом столкновении, будет удовлетворять условию (B).

§ 13. Как изменяются скорости при столкновениях

Пусть до столкновения скорости молекул первой и второй групп изображаются векторами c и c_1 (OA и OB на рис. 26). Отрезок AB , считая направление его от A к B , представляет собой скорость молекулы второй группы по отношению к молекуле первой группы. Это видно из следующих соображений: прибавим к молекулам обеих групп скорости — c , тогда молекула первой будет иметь скорость, равную 0, а молекула второй группы — геометрическую

сумму c_1 и $-c$, т. е. v . Разделим $v = AB$ пополам (точка g). Покажем, что Og есть величина скорости общего центра тяжести обеих молекул. Для этого спроектируем точки A , B и g на направление X . Так как $Bg = gA$, то $\xi_0 - \xi_1 = \xi - \xi_0$, или

$$\xi_0 = \frac{\xi_1 + \xi}{2}. \quad (122)$$

Далее, так как координата x_0 центра тяжести двух молекул, участвующих в столкновении определенного типа,

$$x_0 = \frac{mx + mx_1}{m + m} = \frac{x + x_1}{2},$$

то, дифференцируя полученное выражение по времени, находим формулу (122). Если Og есть скорость общего центра

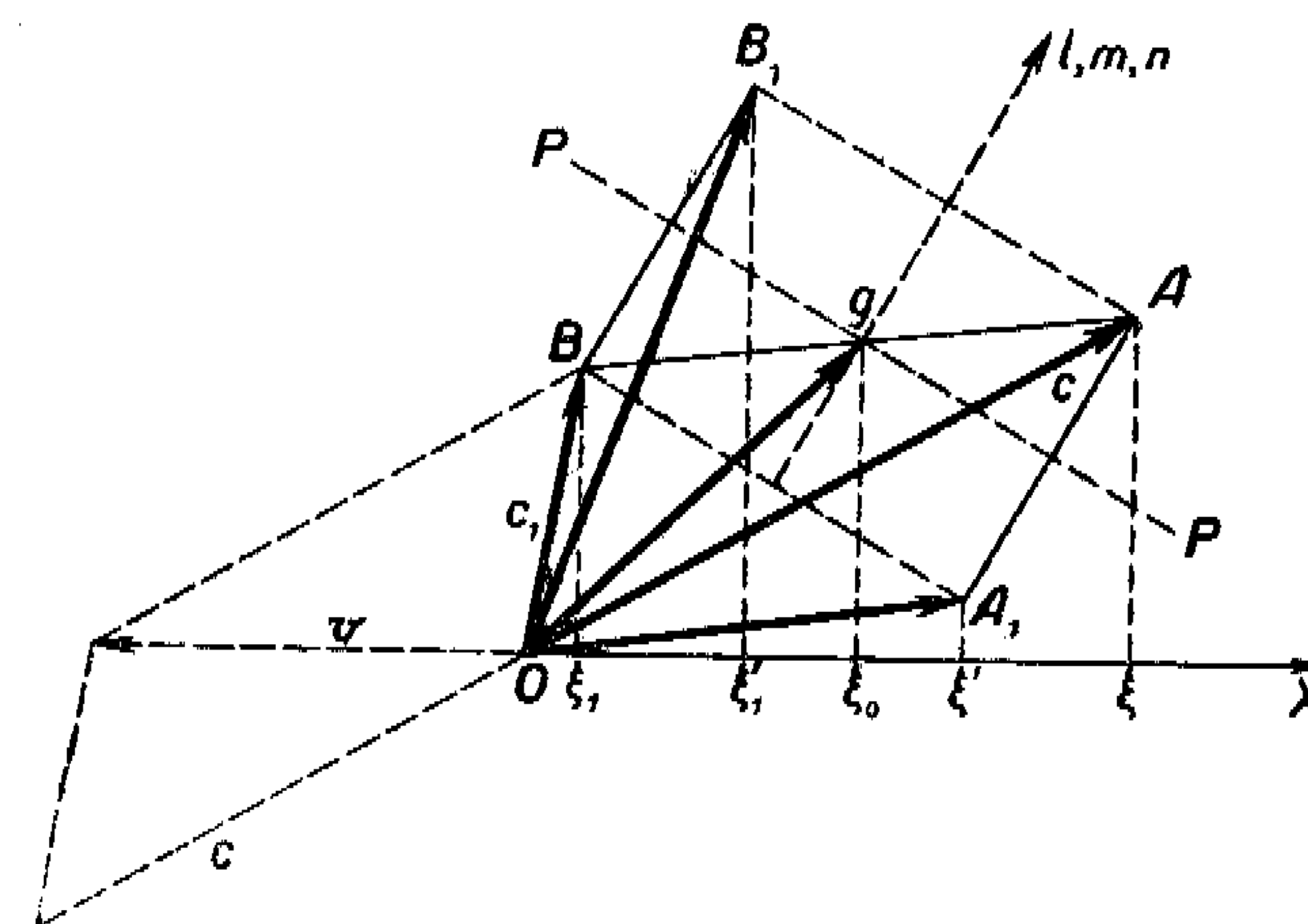


Рис. 26.

тяжести, то gB и gA , равные друг другу, представляют собой скорости молекул второй и первой групп по отношению к их общему центру тяжести.

Проведем теперь плоскость через направление AgB и направление линии центров l, m, n (рис. 27). Проведем линию PP' в этой плоскости, перпендикулярную линии центров (l, m, n). Каждую из скоростей gB и gA можно разложить на две слагающие: по направлению линии центров и в направлении, перпендикулярном линии центров.

При упругом ударе слагающие, перпендикулярные линии центров, сохраняются, а слагающие, совпадающие по направ-

лению с линией центров, при столкновении обмениваются местами. Таким образом мы получим значения относительных скоростей (по отношению к общему центру тяжести), если построим зеркальные изображения точек A и B относительно плоскости, проходящей через линию PP перпендикулярно плоскости чертежа; это будут точки A_1 и B_1 . Из построения ясно, что A_1B_1 есть относительная скорость v_1 второй молекулы по отношению к первой и по абсолютной величине равна относительной скорости тех же молекул v

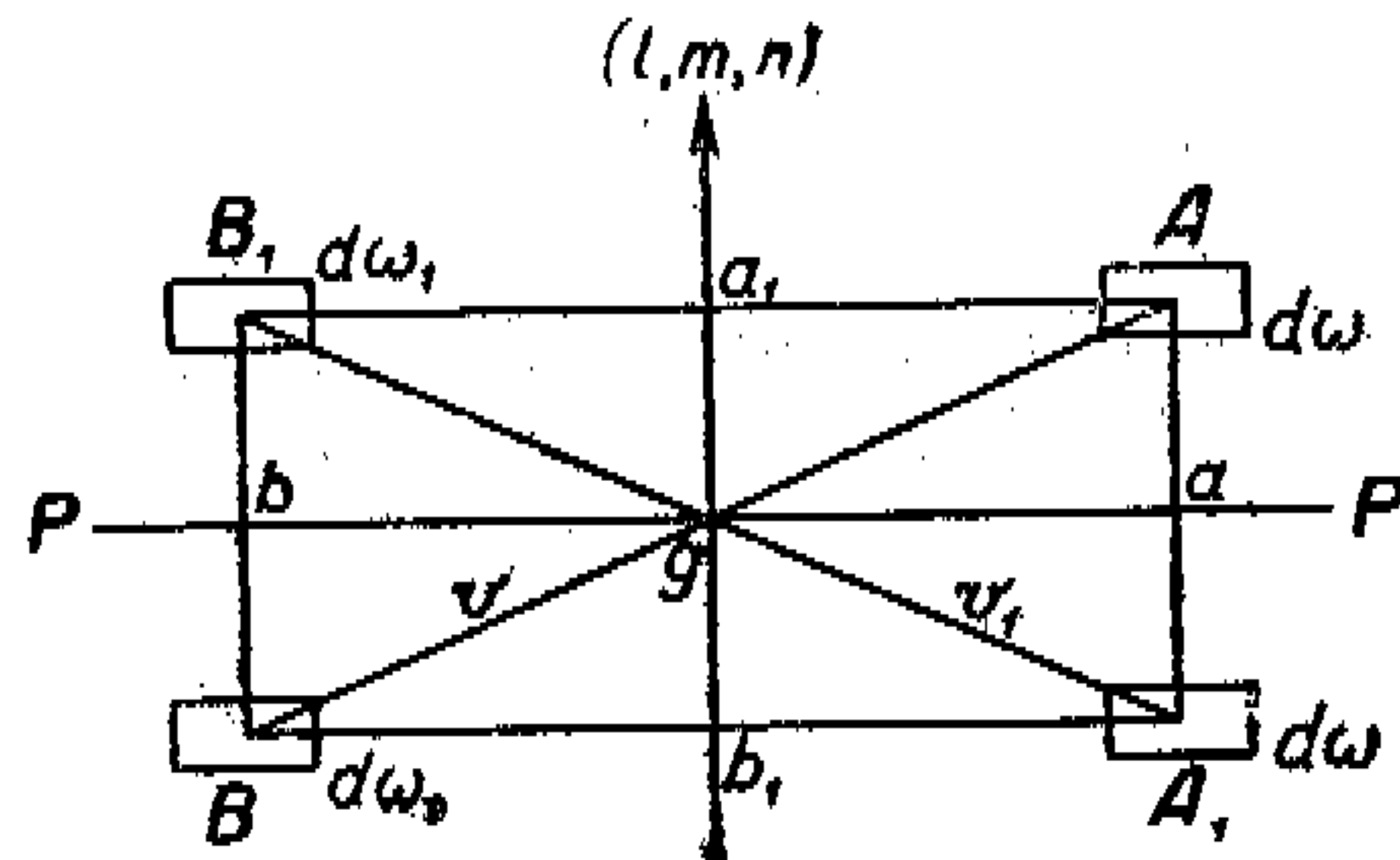


Рис. 27.

до столкновения; угол b_1gA_1 равен углу a_1gA , т. е. величине θ .

Кроме того, из рисунка 27 ясно, что $AA_1 = v \cos \theta$, или, принимая во внимание формулу (119),

$$AA_1 = -v(l\lambda + m\mu + nv). \quad (123)$$

Направление AA_1 совпадает с направлением (l, m, n) , поэтому проекция AA_1 на ось X (рис. 27) будет равна:

$$-lv(l\lambda + m\mu + nv). \quad (124)$$

Далее, так как $BA = v$ (направление v определяется величинами λ, μ, ν), то проекция v на ось X (рис. 27) будет равна:

$$v\lambda = \xi_1 - \xi;$$

отсюда:

$$\lambda = \frac{\xi_1 - \xi}{v}.$$

Точно так же

$$\mu = \frac{\eta_1 - \eta}{v} \quad \text{и} \quad \nu = \frac{\zeta_1 - \zeta}{v}.$$

Поэтому выражение (124) после подстановки в него значений λ, μ и ν принимает вид:

$$-l[l(\xi_1 - \xi) + m(\eta_1 - \eta) + n(\zeta_1 - \zeta)], \quad (125)$$

Перенесем теперь построение рисунка 27 на рисунок 26 (рис. 28). Прямоугольник AA_1BB_1 в перспективе изобразится в виде параллелограмма. Если мы теперь соединим точки A_1 и B_1 с O , то мы получим скорости молекул первой и второй групп после столкновений; поэтому проекцию AA_1 на ось X , которую мы уже выразили формулой (125), можно представить как $\xi - \xi'$ и мы будем иметь:

$$\xi' = \xi + l[l(\xi_1 - \xi) + m(\eta_1 - \eta) + n(\zeta_1 - \zeta)]. \quad (126)$$

Иначе это же выражение можно переписать так:

$$\xi = \xi' - l[l(\xi_1 - \xi) + m(\eta_1 - \eta) + n(\zeta_1 - \zeta)].$$

При выводе выражения (124) мы брали проекцию относительной скорости AB на линию центра; AB была относительная скорость до столкновения; но ведь из рисунка 24 следует, что этот же отрезок можно рассматривать как проекцию относительной скорости после столкновения A_1B_1 ; слагающие скорости молекул после столкновения будут ξ', η', ζ' и $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$; кроме того, знак проекции скорости изменится на обратный, так как скорость (относительная) до столкновения была AB , а после столкновения будет A_1B_1 , и проекция будет направлена от B к B_1 , в то время как до столкновения она была направлена от A к A_1 . Поэтому последнее уравнение можно заменить другим:

$$\xi = \xi' + l[l(\xi'_1 - \xi') + m(\eta'_1 - \eta') + n(\zeta'_1 - \zeta')]. \quad (127)$$

Уравнение (126) и аналогичные уравнения, составленные для слагающих η и ζ , дают значения слагающих после столкновения через слагающие до столкновения. Наоборот, в уравнении (127) слагающие до столкновения выражены через соответствующие значения после столкновения. Из сопоставления формул (126) и (127), т. е. формул для прямого и обратного преобразований, следует, что эти преобразования скоростей тождественны. В самом деле, из уравнения (126) мы имеем $\frac{\partial \xi'}{\partial \xi} = 1 - l^2$, а из уравнения 127: $\frac{\partial \xi}{\partial \xi'} = 1 - l^2$; отсюда, как мы сейчас увидим, вытекает очень важное следствие.

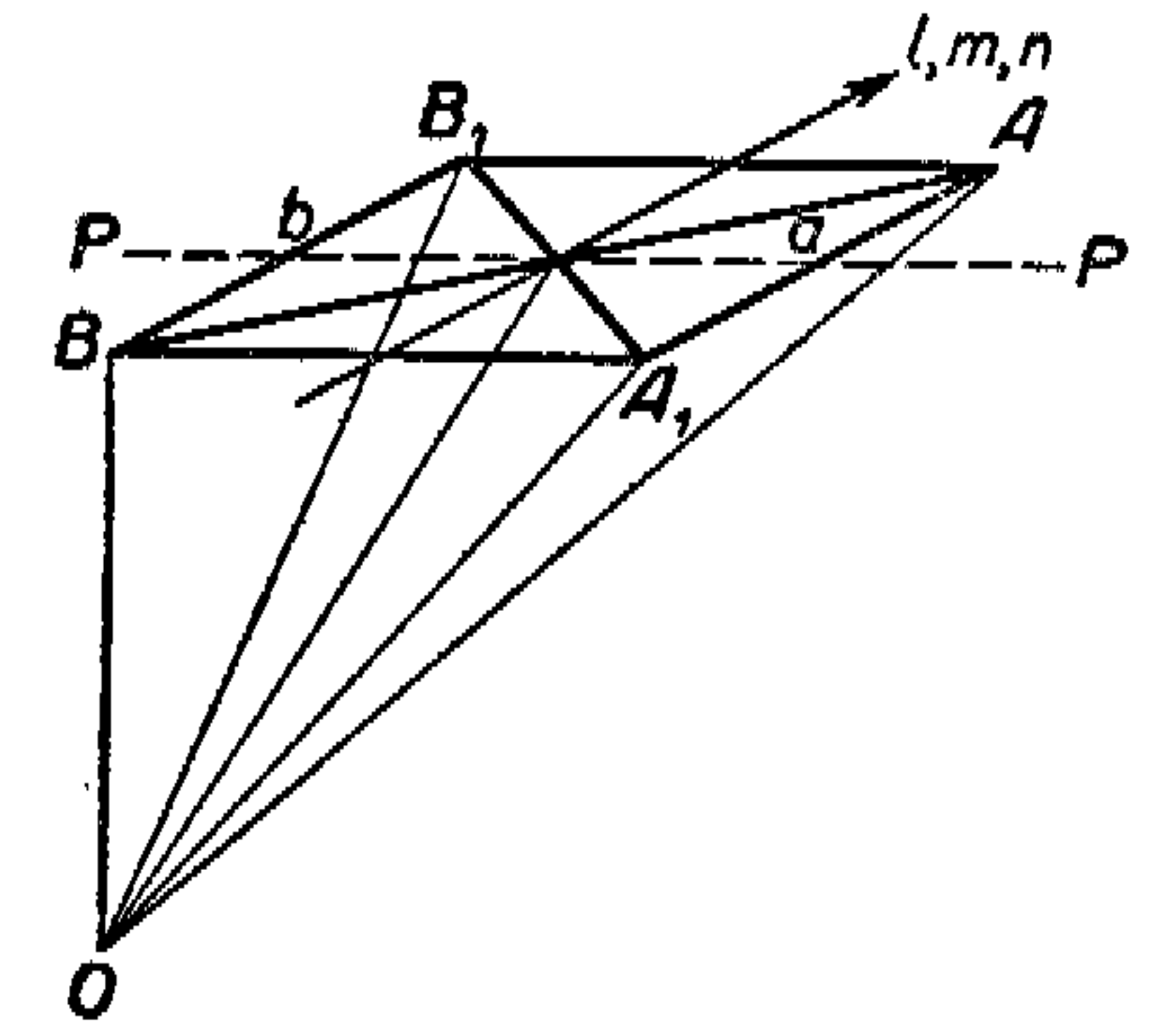


Рис. 28.

Предположим, что в какой-нибудь интеграл у нас входят переменные $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ и их дифференциалы $d\xi', d\eta', d\zeta', d\xi'_1, d\eta'_1, d\zeta'_1$, а мы хотим заменить эти переменные переменными ξ, η и т. д. Тогда ясно, что с помощью выражений, аналогичных выражению (127), мы во всей подынтегральной функции заменим все ξ' через ξ , все η' через η и т. д. Что же касается дифференциалов, то, как известно, нельзя просто заменить $d\omega' d\omega'_1$ через $d\omega d\omega_1$; надо еще $d\omega d\omega_1$ умножить на так называемый функциональный детерминант D , т. е.

$$d\omega' d\omega'_1 = D d\omega d\omega_1, \quad (128)$$

где

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi'}{\partial \xi} & \frac{\partial \xi'}{\partial \eta} & \frac{\partial \xi'}{\partial \zeta} & \frac{\partial \xi'}{\partial \xi_1} & \frac{\partial \xi'}{\partial \eta_1} & \frac{\partial \xi'}{\partial \zeta_1} \\ \frac{\partial \eta'}{\partial \xi} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (129)$$

Найденное нами выше равенство всех производных $\frac{\partial \xi'}{\partial \xi} = \frac{\partial \xi}{\partial \xi'}$ позволяет заранее сказать, чему будет равен D . В самом деле, из формулы (128) следует:

$$d\omega d\omega_1 = \frac{1}{D} d\omega' d\omega'_1, \quad (130)$$

а с другой стороны:

$$d\omega d\omega_1 = \Delta d\omega' d\omega'_1, \quad (131)$$

где

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial \xi'} & \frac{\partial \xi}{\partial \eta'} & \frac{\partial \xi}{\partial \zeta'} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (132)$$

На основании формул (126) и (127) детерминанты (129) и (132) равны друг другу, т. е. $D = \Delta$, а из сопоставления формул (131) и (130) следует, что $\Delta = \frac{1}{D}$, т. е. $D^2 = 1$, откуда: $D = \pm 1$. Итак, $\Delta = D$ и по абсолютной величине равен 1. Поэтому мы везде в кратных интегралах можем заменить $d\omega d\omega_1$ через

$$d\omega' d\omega'_1. \quad (133)$$

Выражение (133) есть частный случай так называемой *теоремы Лиувилля*, которой мы будем заниматься в главе, посвященной методам так называемой *статистической механики*.

Возможность замены $d\omega d\omega_1$ через $d\omega' d\omega'_1$ вытекает также и из геометрических соображений (рис. 27). Так как точки A_1 и B_1 строятся как зеркальные изображения, то и область $d\omega$, окружающая точку A , дает свое зеркальное изображение в виде $d\omega' = d\omega$. Точно так же и $d\omega_1$ даст $d\omega'_1 = d\omega_1$.

§ 14. „Прямые“ и „обратные“ столкновения

С помощью формулы (126) или диаграммы рисунка 28 мы можем, зная скорости до столкновения, вычислить значения скоростей после столкновения ξ', η', ζ' и $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$. Прделаем теперь следующее построение: зададимся значениями ξ', η', ζ' ,

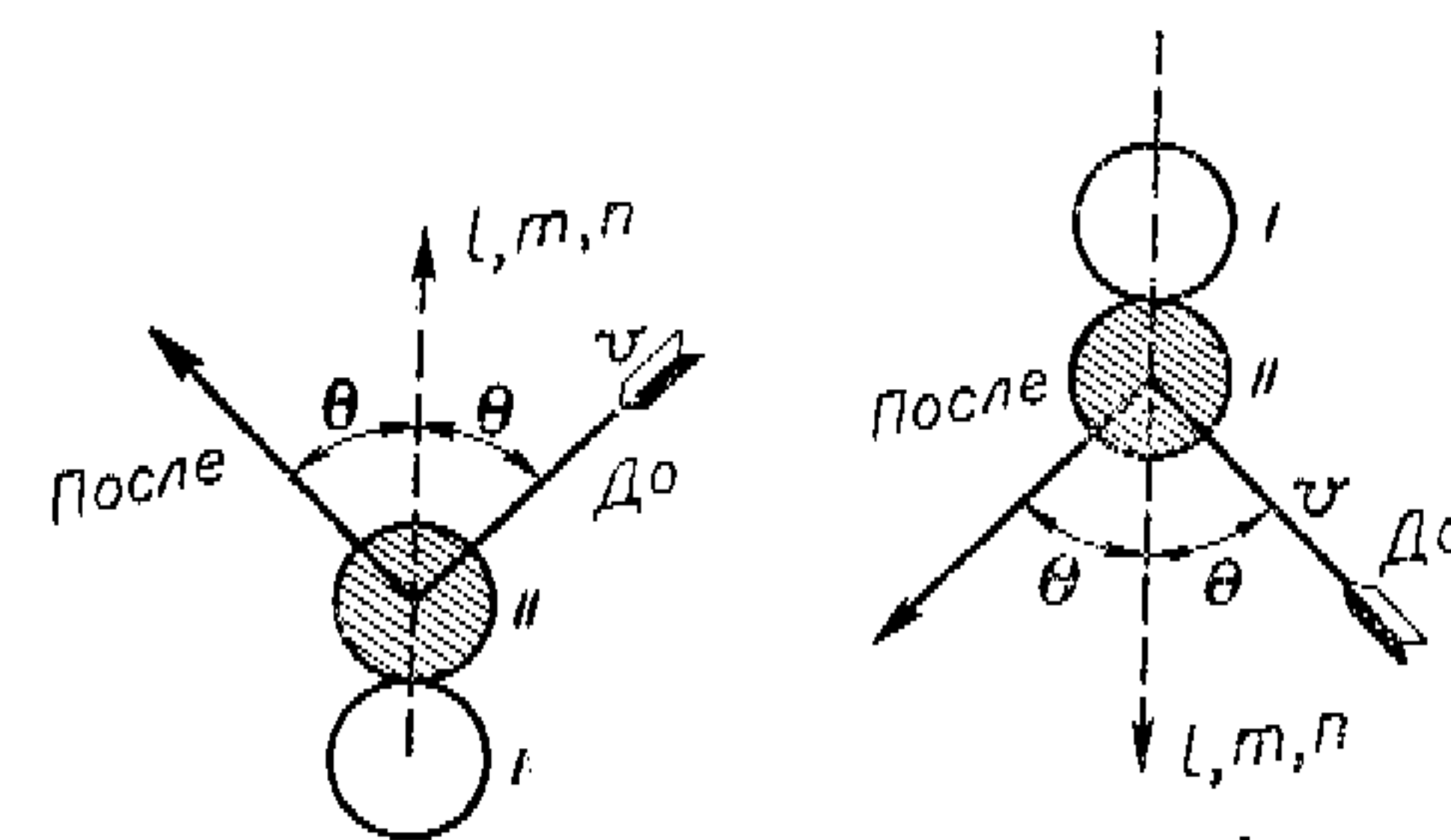


Рис. 29.

$\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ и изменим направление линии центров на прямо противоположное. Прделывая все построения (которые будут теми же построениями, какие мы прделали на рисунках 27 и 28, но в обратном порядке), мы получим после столкновения величины $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$. Такое столкновение будем называть *обратным* столкновением по отношению к рассмотренному нами подробно *прямому*.

На рисунке 29 изображены обе схемы прямого и обратного столкновений.

Мы видим, что столкновение обратного типа происходит всякий раз, когда при условии, что молекулы переставлены, скорости до столкновения будут такие, какие при прямом столкновении получаются после столкновения (рис. 29). Но всегда ли возможна такая перестановка? Для шаров и для ряда других тел это возможно. Для того чтобы показать, что условие это не всегда выполнимо, рассмотрим следующий грубый пример. Пусть одна из молекул имеет вид призмы (рис. 30). Из рисунка видно, что обратное столкновение не дает обращения прямого столкновения.

Подсчитаем теперь число обратных столкновений. Рассуждая таким же образом, как при подсчете прямых столк-

новений, мы найдем для суммы объемов всех цилиндров выражение

$$d\psi \sigma^2 (vf)' d\omega' v \cos \theta dt,$$

а для числа столкновений

$$(vf)' (vf_1)' \sigma^2 d\psi v \cos \theta dt d\omega' d\omega_1'. \quad (134)$$

Заменяя $d\omega' d\omega_1'$ через $d\omega d\omega_1$ и вычитая из формулы (134) формулу (121), мы получаем:

$$d\omega d\tau dt [(vf)' (vf_1)' - (vf) (vf_1)] \sigma^2 d\psi v \cos \theta d\omega_1. \quad (135)$$

Но это не будет еще выражением для $(b-a) d\omega d\tau dt$, так как для получения этого выражения надо освободиться от ограничения, определяющего направление линии центров,

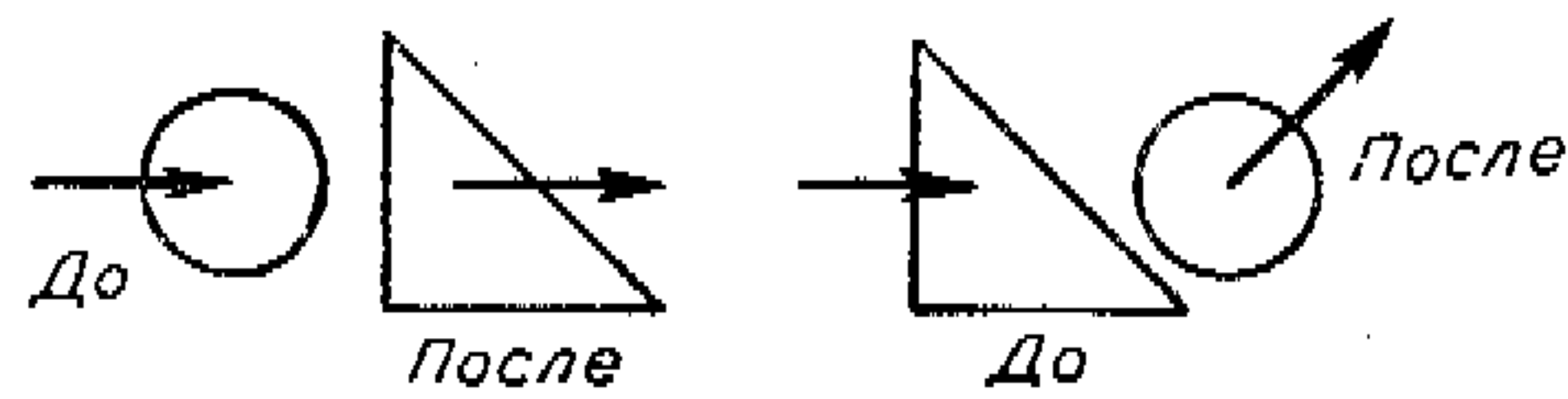


Рис. 30.

и от ограничений, наложенных на скорости молекул второй группы; короче, надо проинтегрировать по $d\psi$ и $d\omega_1$. Итак:

$$(b-a) d\omega d\tau dt = d\omega d\tau dt \int_{\psi} \int_{\omega_1} v^2 (f'f_1' - ff_1) v \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega_1. \quad (136)$$

Поэтому основное уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial (vf)}{\partial t} = - \left(\xi \frac{\partial}{\partial x} + \eta \frac{\partial}{\partial y} + \zeta \frac{\partial}{\partial z} \right) vf - \left(X \frac{\partial}{\partial \xi} + Y \frac{\partial}{\partial \eta} + Z \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) vf + \int_{\psi} \int_{\omega_2} v^2 (f'f_1' - ff_1) v \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega_2. \quad (137)$$

При выводе этого уравнения мы предполагали, что газ состоит из однородных молекул. Если мы имеем дело со смесью двух газов, то необходимо учесть взаимные столкновения между молекулами двух родов. Если масса молекул второй составляющей смеси будет m_1 , диаметр σ_1 , а число молекул в 1 см^3 будет ν_1 и функция распределения F , то к правой части формулы (136) надо добавить член

$$\int_{\psi_1} \int_{\omega_2} \nu \nu_1 (f'F_1' - fF_1') v_1 \cos \theta_1 \sigma'^2 d\psi_1 d\omega_2,$$

где σ' — полусумма диаметров первой и второй молекул ($\sigma' = \frac{\sigma + \sigma_1}{2}$).

Мы не будем останавливаться на вопросе о том, как вычислить скорости обеих сталкивающихся молекул, имеющих различную массу (мы до сих пор предполагали одинаковую массу у всех молекул). Интересующимся можем указать, что этот вопрос разобран в книге А. К. Тимирязева „Кинетическая теория материи“, ГТТИ, 1933 (добавление к третьей лекции, стр. 45—47). Для функции F мы должны будем написать такое же уравнение, как и для ψ , т. е. формулу (117) с заменой в ней νf через νF_1 . Кроме того, необходимо еще добавить, что уравнение (137) вовсе не связано с представлением об ударе упругих шаров. Если мы предположим, что между молекулами действуют центральные силы, то формула (136) заменится выражением:

$$d\omega d\tau dt \int_{\omega_1} \int_0^{2\pi} \int_0^{\sigma} v^2 (f'f_1' - ff_1) d\omega_1 v d\epsilon b db, \quad (138)$$

смысл которого мы сейчас разберем.

Движение под действием отталкивательных центральных сил в данном случае всего проще рассмотреть следующим

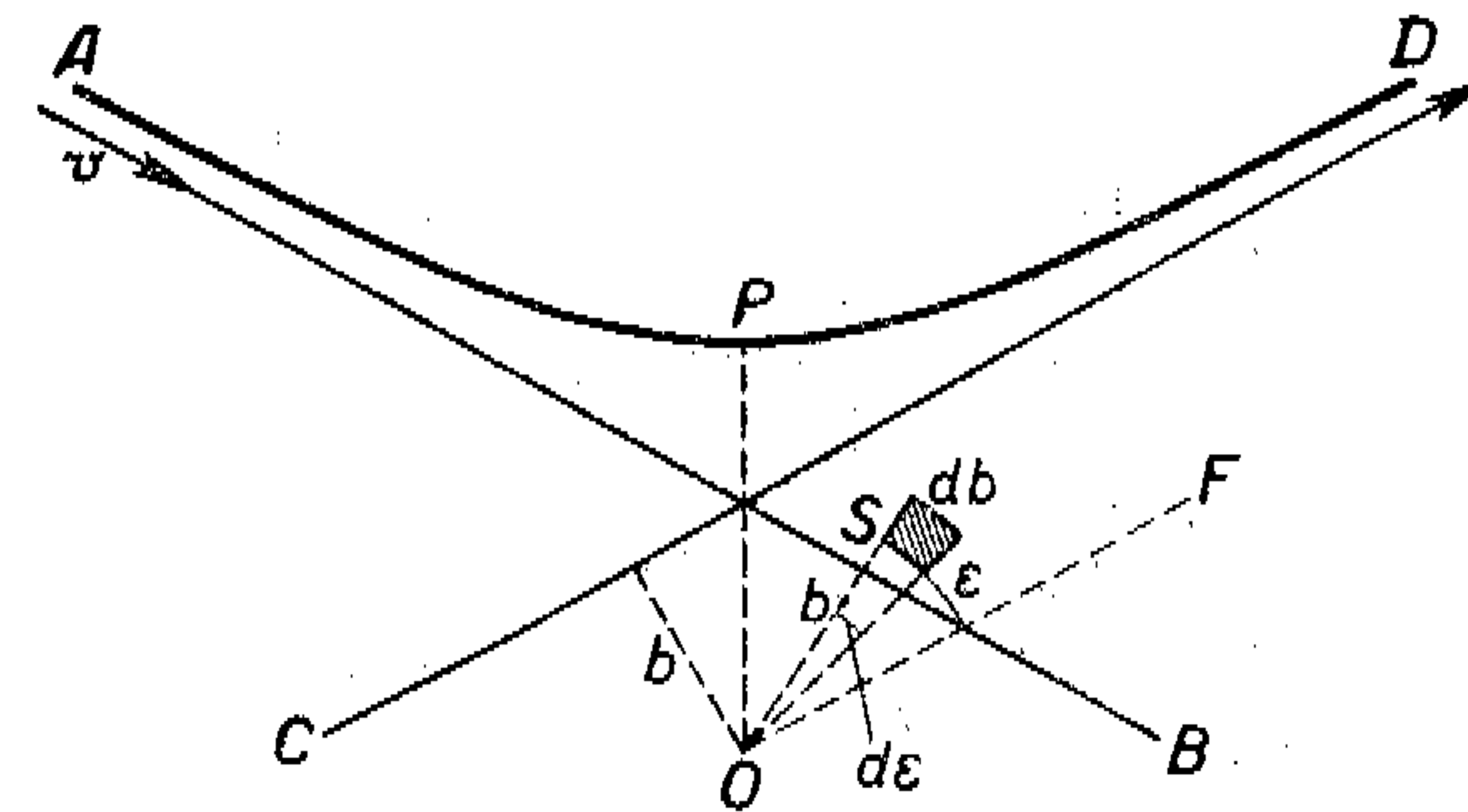


Рис. 31.

образом. Рассмотрим относительное движение какой-либо молекулы второй группы по отношению к молекуле первой группы. Пусть данная молекула первой группы находится в точке O (рис. 31). Пусть приближающаяся молекула второй группы движется по прямой AB . Эта молекула так и продолжала бы двигаться по AB , если бы первая молекула в точке O не начала по мере приближения отталкивать молекулу¹, движущуюся по AB . Траектория движения в этом

¹ Больцман показал, что можно построить вполне строгую теорию, предполагая, что молекулы действуют друг на друга не с отталкивательными, а с притягательными силами.

случае будет симметрична по отношению к OP — линии, соединяющей центр первой молекулы с так называемым *перигелием* (точкой траектории, ближе всего расположенной к отталкивающему центру). По мере удаления от точки O молекула второй группы будет приближаться к направлению CD . Через b мы обозначим длину перпендикуляра, опущенного из отталкивающего центра на первоначальное направление, по которому движется вторая молекула. Мы ограничиваемся этими указаниями, полагая, что теория движения под действием центральных сил должна быть известна из курса теоретической механики.

Перейдем к пояснению формулы (138). Пусть перпендикуляр, опущенный из O на направление AB , именно $b = OS$, образует угол ε с некоторым направлением OF , лежащим в плоскости, перпендикулярной AB и проходящей через O . Повернем b на угол $d\varepsilon$ и дадим b приращение db . Мы получим площадку bde . Умножив эту площадку на $v dt$, мы получим объем $v dt b d\varepsilon db$. Все молекулы числом $\nu f_1 d\omega_1 v dt b d\varepsilon db$ ($\nu f_1 d\omega_1$ молекул приходится на единицу объема) пройдут мимо O с точностью до бесконечно малых при одинаковых условиях и будут отклонены одинаковым образом, т. е. на одинаковый угол β . При некотором значении $b = \sigma$ отклонение будет так мало, что можно будет им пренебречь и сказать, что для таких встреч столкновения не произошло. Стало быть, общее число встреч молекул первой и второй групп, при которых отклонение относительной скорости v равно β , будет $\nu f d\omega d\varepsilon v dt b db d\varepsilon \nu f_1 d\omega_1$.

Аналогичным путем подсчитываем число обратных встреч молекул. Это число будет $\nu f' d\omega' d\varepsilon' v' dt b' db' d\varepsilon' \nu f_1' d\omega_1'$, причем вследствие симметрии траектории $v = v'$ и $b = b'$, а отсюда ясен и смысл выражения (138).

§ 15. Простейшие решения основного уравнения

1. Предположим, что мы имеем смесь двух газов, и пусть состояние — установившееся, т. е. функции распределения νf и $\nu_1 F$ со временем не меняются. Тогда $\frac{\partial(\nu f)}{\partial t}$ и соответствующее выражение для $\nu_1 F$ будут равны 0. Пусть далее ни νf , ни $\nu_1 F$ не зависят от координат, а также пусть внешнее поле отсутствует, т. е. $X = Y = Z = 0$. Тогда от всего основного уравнения останется

$$\int_{\omega_2} \int_{\psi_1} \nu \nu_1 (f' F_1' - f F_1) \sigma'^2 d\psi_1 v_1 \cos \theta d\omega_2 + \int_{\omega_1} \int_{\psi} \nu^2 (f' f_1' - f f_1) v \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega_1 = 0. \quad (139)$$

Но мы сделаем еще одно предположение. Пусть выражение (139) обращается в нуль потому, что каждый элемент подинтегральной функции обращается в нуль, т. е. пусть:

$$f' F_1' - f F_1 = 0 \text{ и } f' f_1' - f f_1 = 0. \quad (140)$$

f и F — функции скоростей. Предположим, что $f = e^{\varphi(m c^2)}$ и $F = e^{\Phi(m_1 c_1^2)}$; логарифмируя выражение $f_1' F_1' = f F_1$, находим:

$$\varphi(m c'^2) + \Phi(m_1 c_1'^2) = \varphi(m c^2) + \Phi(m_1 c_1^2). \quad (141)$$

Вводя обозначения: $m c^2 = x$, $m_1 c_1^2 = y$ и $m c_1'^2 = z$, мы на основании закона сохранения живой силы при упругом ударе имеем $m_1 c_1'^2 = x + y - z$. Подставляя эти значения в формулу (141), получим:

$$\varphi(z) + \Phi(x + y - z) = \varphi(x) + \Phi(y). \quad (142)$$

Дифференцируя равенство (142) последовательно по x , y и z , находим:

$$\left. \begin{aligned} \Phi'(x + y - z) &= \varphi'(x) \\ \Phi'(x + y - z) &= \Phi'(y) \\ \varphi'(z) - \Phi'(x + y - z) &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (143)$$

Из равенства (143) вытекает, что три функции $\varphi'(x)$, $\Phi'(y)$ и $\varphi'(z)$ от трех разных независимых переменных равны одной и той же величине $\Phi'(x + y - z)$. Это может быть только в том случае, когда все эти три функции равны одной и той же постоянной. Назовем эту постоянную h . После интегрирования получим $\varphi(x) = -hx + \ln A$ и $\Phi(y) = -hy + \ln A_1$; поэтому:

$$f = A e^{-hx} = A e^{-h m c^2} \text{ и } F = A_1 e^{-h m_1 c_1^2}. \quad (144)$$

Но это есть распределение Максвелла. Итак, максвелловское распределение скоростей есть частное решение основного уравнения кинетической теории, т. е. уравнения (137). Однако формула (144) дает нам нечто большее. Для среднего значения квадрата скорости мы (§ 7, (80)) получили выражение: $\bar{c}^2 = \frac{3}{2hm}$ и $\bar{c}_1^2 = \frac{3}{2hm_1}$; отсюда, ввиду того, что h — одно и то же в обеих формулах, находим:

$$m \bar{c}^2 = m_1 \bar{c}_1^2. \quad (145)$$

Написав уравнение состояния для грамм-молекулы этих двух газов для одинаковых температуры и давления, получим:

$$pV = \frac{1}{3} N m \bar{c}^2 \text{ и } pV = \frac{1}{3} N_1 m_1 \bar{c}_1^2. \quad (146)$$

Но на основании формулы (145) $N = N_1$. Таким образом, из наших рассуждений вытекает закон Авогадро.

2. Рассмотрим теперь второе решение. Пусть мы имеем однородный газ, состоящий из молекул одного и того же типа. Пусть опять все члены уравнения (137) обращаются в нуль, кроме последнего интеграла:

$$\int_{\psi} \int_{\omega_1} v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega_1 = 0. \quad (147)$$

Пусть опять мы рассматриваем такое решение, при котором все элементы $f'f'_1 - ff_1$, входящие в подинтегральную функцию (147), обращаются в нуль. Из этого условия и из условий рассмотренного нами уже решения видно, что характер взаимодействия между молекулами на распределении Максвелла не отражается. В самом деле, заменив формулу (147) формулой (138) и приняв то же предположение $f'f'_1 = ff_1 = 0$, мы приходим к выводу, что никакого изменения по сравнению с формулой (147) не произошло. Таким образом, максвелловское распределение совершенно не зависит от характера взаимодействия в процессе столкновения молекул.

Прологарифмируем выражение $f'f'_1 - ff_1$, получаем:

$$\ln f' + \ln f'_1 = \ln f + \ln f_1. \quad (148)$$

Эта формула показывает, что некоторая функция скоростей не изменяется. Какие мы знаем функции скоростей, которые не изменяются при столкновении? Прежде всего — кинетическая энергия; выражение $m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ не изменяется при столкновении. Далее, не изменяется при столкновении количество движения $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$. Итак, общее выражение функции скоростей, не меняющееся при столкновении, будет:

$$\ln f = \alpha_1 m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \alpha_2 m \xi + \alpha_3 m \eta + \alpha_4 m \zeta + \alpha_5, \quad (149)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ — постоянные. Других функций скоростей, которые бы сохраняли свою величину при столкновении, мы не знаем.

Нетрудно показать, что, вводя новые постоянные U_0, V_0, W_0 и α_6 , можно формулу (149) привести к виду:

$$\ln f = \alpha_1 m [(\xi - U_0)^2 + (\eta - V_0)^2 + (\zeta - W_0)^2] + \alpha_6. \quad (150)$$

Раскрывая скобки в выражениях (149) и (150) и сравнивая их друг с другом, находим:

$$\begin{aligned} & \alpha_1 m \xi^2 + \alpha_2 m \xi + \alpha_1 m \eta^2 + \alpha_3 m \eta + \alpha_1 m \zeta^2 + \alpha_4 m \zeta + \alpha_5 = \\ & = \alpha_1 m \xi^2 - 2\alpha_1 m \xi U_0 + \alpha_2 m (U_0^2 + V_0^2 + W_0^2) + \alpha_1 m \eta^2 - \\ & \quad - 2\alpha_1 m \eta V_0 + \alpha_1 m \zeta^2 - 2\alpha_1 m \zeta W_0 + \alpha_6. \end{aligned}$$

Сопоставляя правую и левую части, мы приходим к выводу, что

$$\left. \begin{aligned} \alpha_2 &= -2\alpha_1 U_0 \\ \alpha_3 &= -2\alpha_1 V_0 \\ \alpha_4 &= -2\alpha_1 W_0 \end{aligned} \right\} \text{ и } \alpha_5 = \alpha_1 m (U_0^2 + V_0^2 + W_0^2) + \alpha_6. \quad (151)$$

Уравнения (151) позволяют определить новые постоянные U_0, V_0, W_0 и α_6 через старые постоянные: $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ и α_5 . Полагая $\alpha_1 = -h$ и $\alpha_6 = A$, находим:

$$f = A e^{-mh [(\xi - U_0)^2 + (\eta - V_0)^2 + (\zeta - W_0)^2]}. \quad (152)$$

Мы получили распределение, отличающееся от максвелловского наличием постоянных U_0, V_0 и W_0 . Постоянная A получится из условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f d\xi d\eta d\zeta = 1 \text{ или } \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f d(\xi - U_0) d(\eta - V_0) d(\zeta - W_0) = 1,$$

так как U_0, V_0, W_0 — постоянные. Это условие приводит

к нахождению A : $A = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}$. Отсюда:

$$f = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-mh [(\xi - U_0)^2 + (\eta - V_0)^2 + (\zeta - W_0)^2]}. \quad (153)$$

Физический смысл постоянных U_0, V_0, W_0 выясняется всего легче, если мы подсчитаем средние значения $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$. Вычислим $\bar{\xi}$. По условию, определяющему среднее значение, имеем:

$$\begin{aligned} \bar{\xi} &= \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [(\xi - U_0) + U_0] e^{-hm [(\xi - U_0)^2 + (\eta - V_0)^2 + (\zeta - W_0)^2]} \times \\ & \quad \times d(\xi - U_0) d(\eta - V_0) d(\zeta - W_0). \end{aligned}$$

Первый интеграл, содержащий $(\xi - U_0)$, даст нуль, так как подинтегральная функция — нечетная; второй интеграл дае

$$\bar{\xi} = \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} U_0 \left(\frac{\pi}{hm}\right)^{\frac{3}{2}} = U_0.$$

Точно так же получим:

$$\bar{\eta} = V_0 \text{ и } \bar{\zeta} = W_0.$$

Постоянные U_0, V_0 и W_0 представляют собой, таким образом, значения слагающих средней скорости по осям $X,$

Y, Z . Итак, найденное нами распределение (153) соответствует распределению скоростей в газе, движущемся как целое с постоянной скоростью (U_0, V_0, W_0). Эта скорость накладывается на тепловое движение всех молекул, составляющих данный газ.

3. Рассмотрим подробнее функциональное уравнение

$$f'F' = fF; \quad (154)$$

причем берем его в общем виде. Мы уже рассмотрели частный случай решения уравнения $f'f'_1 = ff_1$, получающийся при столкновении молекул, обладающих одинаковыми массами. Но в полученном нами решении (149) мы не уверены: является ли это решение единственным; эта мысль певольно приходит на ум. Однако в обычных книгах по кинетической теории этот вопрос не разбирается вообще. Только в книге Кеннарда, появившейся в 1938 году, дается доказательство, что полученное решение является единственным.

Прологарифмируем уравнение (154); тогда мы получим $\ln f' + \ln F' = \ln f + \ln F$. Обозначим эти функции через g_1 и g_2 . Вставляя обозначения слагающих скоростей, получаем:

$$g_1(\xi, \eta, \zeta) + g_2(\xi, \eta, \zeta) = g_1(\xi', \eta', \zeta') + g_2(\xi', \eta', \zeta'). \quad (155)$$

Мы знаем, что между переменными существуют еще следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} m\xi + m_1\xi_1 &= m\xi' + m_1\xi'_1, \\ m\eta + m_1\eta_1 &= m\eta' + m_1\eta'_1, \\ m\zeta + m_1\zeta_1 &= m\zeta' + m_1\zeta'_1, \end{aligned} \right\} \quad (156)$$

$$\begin{aligned} \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \frac{m'}{2}(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) &= \\ = \frac{m}{2}(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2) + \frac{m'}{2}(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2). \end{aligned} \quad (157)$$

Кроме того, изменение количества движения каждой молекулы направлено всегда по линии центров. Если направление линии центров определено величинами l, m, n (эти величины подчиняются условию $l^2 + m^2 + n^2 = 1$), то мы имеем для изменения количества движения первой молекулы следующее соотношение:

$$\frac{\xi' - \xi}{l} = \frac{\eta' - \eta}{m} = \frac{\zeta' - \zeta}{n}. \quad (158)$$

Все эти уравнения должны сохраняться при любых значениях переменных. Поэтому положим, что ξ', \dots, ζ_1' — зна-

чения переменных после столкновения не изменяются, меняются только величины до столкновения, этого можно добиться, изменяя l, m, n , т. е. направление линии центров, подбирая при этом n так, чтобы $l^2 + m^2 + n^2 = 1$ ¹. Из (156) в этом случае получаем:

$$\left. \begin{aligned} md\xi + m_1d\xi_1 &= 0 \\ md\eta + m_1d\eta_1 &= 0 \\ md\zeta + m_1d\zeta_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (159)$$

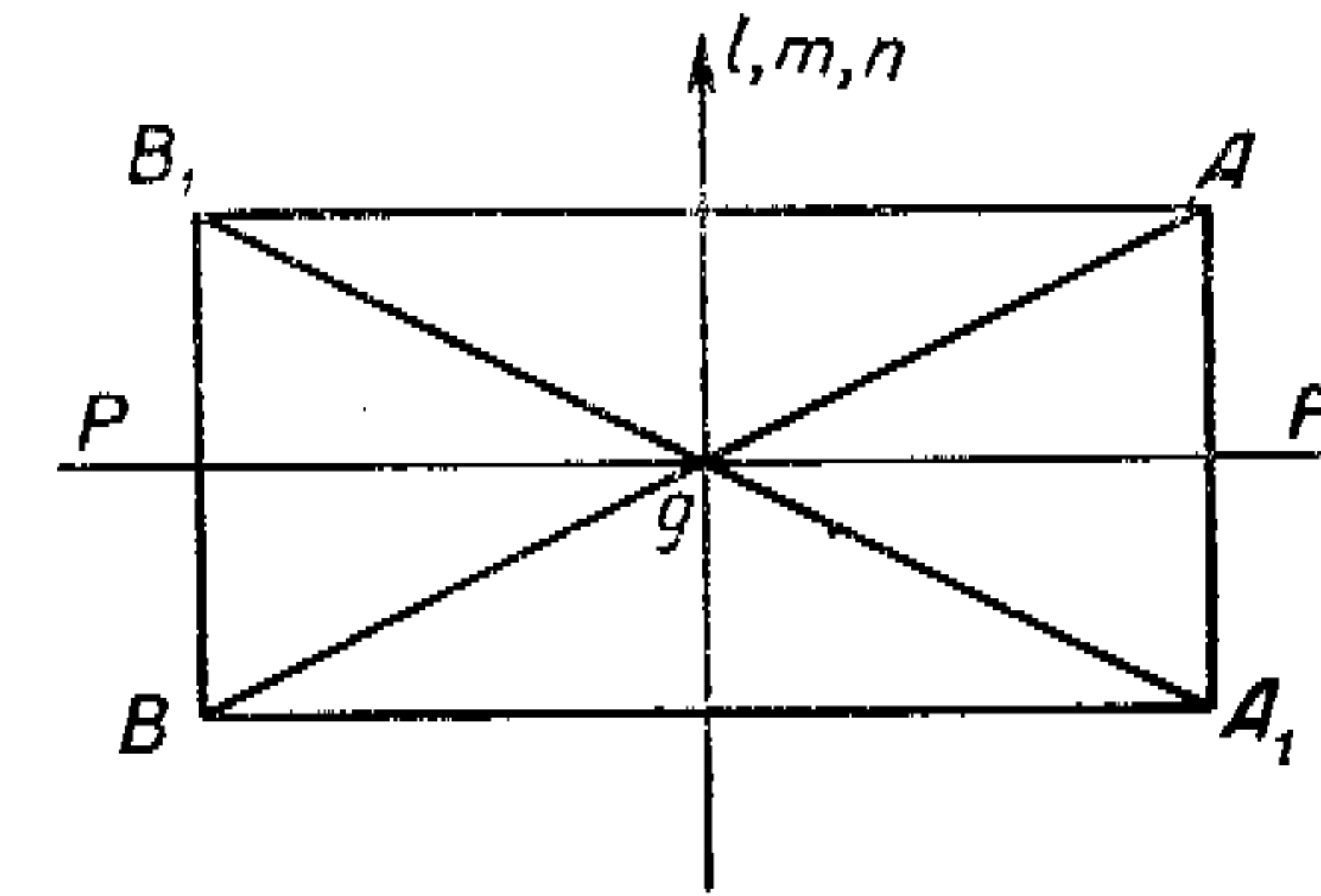


Рис. 32.

Откуда получаем:

$$\left. \begin{aligned} d\xi_1 &= -\frac{m}{m_1} d\xi \\ d\eta_1 &= -\frac{m}{m_1} d\eta \\ d\zeta_1 &= -\frac{m}{m_1} d\zeta \end{aligned} \right\} \quad (160)$$

Из (155) и (157) имеем:

$$\frac{\partial g_1}{\partial \xi} d\xi + \frac{\partial g_1}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial g_1}{\partial \zeta} d\zeta + \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1} d\xi_1 + \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1} d\eta_1 + \frac{\partial g_2}{\partial \zeta_1} d\zeta_1 = 0; \quad (161)$$

$$m(\xi d\xi + \eta d\eta + \zeta d\zeta) + m_1(\xi_1 d\xi_1 + \eta_1 d\eta_1 + \zeta_1 d\zeta_1) = 0. \quad (162)$$

¹ Это можно видеть на простом примере. Предположим, что обе сталкивающиеся молекулы обладают одной и той же массой. Рассмотрим какой-либо процесс столкновения в плоскости, где лежат относительные скорости двух сталкивающихся молекул A и B (рис. 32). Получаем эту плоскость следующим образом. Проводим через g (центр массы двух сталкивающихся молекул) направление линии центров в момент столкновения (l, m, n). Две пересекающиеся линии AB и (l, m, n) образуют плоскость. Чтобы найти концы векторов скоростей A_1 и B_1 двух сталкивающихся молекул, прибегаем к следующему построению: проводим через g перпендикуляр PP' к линии центров (l, m, n) и строим в нем зеркальные изображения A_1, B_1 точек A, B .

Изменяя направление линии центров в момент столкновения, мы можем как угодно изменять положения A и B , сохраняя положения A_1 и B_1 . Таким образом вполне возможно менять значения скоростей до столкновения, сохраняя значения скоростей после столкновения, как это видно из рисунка 33. (Мы предположили, что массы для двух сталкивающихся молекул одинаковы, только для простоты рисунков 32 и 33.)

Подставляя в (162) величины (160), получаем:

$$m(\xi - \xi') d\xi + m(\eta - \eta') d\eta + m(\zeta - \zeta') d\zeta = 0, \quad (163)$$

а подставляя (160) в (161), находим:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial \xi} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1}\right) d\xi + \left(\frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1}\right) d\eta + \left(\frac{\partial g_1}{\partial \zeta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \zeta_1}\right) d\zeta = 0.$$

Пользуясь методом неопределенных коэффициентов, умножаем (163) на произвольный множитель Q и прибавляем к (164); находим:

$$\left[\frac{\partial g_1}{\partial \xi} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1} + Qm(\xi - \xi_1)\right] d\xi + \left[\frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1} + Qm(\eta - \eta_1)\right] d\eta + \left[\frac{\partial g_1}{\partial \zeta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \zeta_1} + Qm(\zeta - \zeta_1)\right] d\zeta = 0.$$

Подбираем Q так, чтобы какой-либо из множителей при трех дифференциалах обратился в нуль. Так как остающиеся

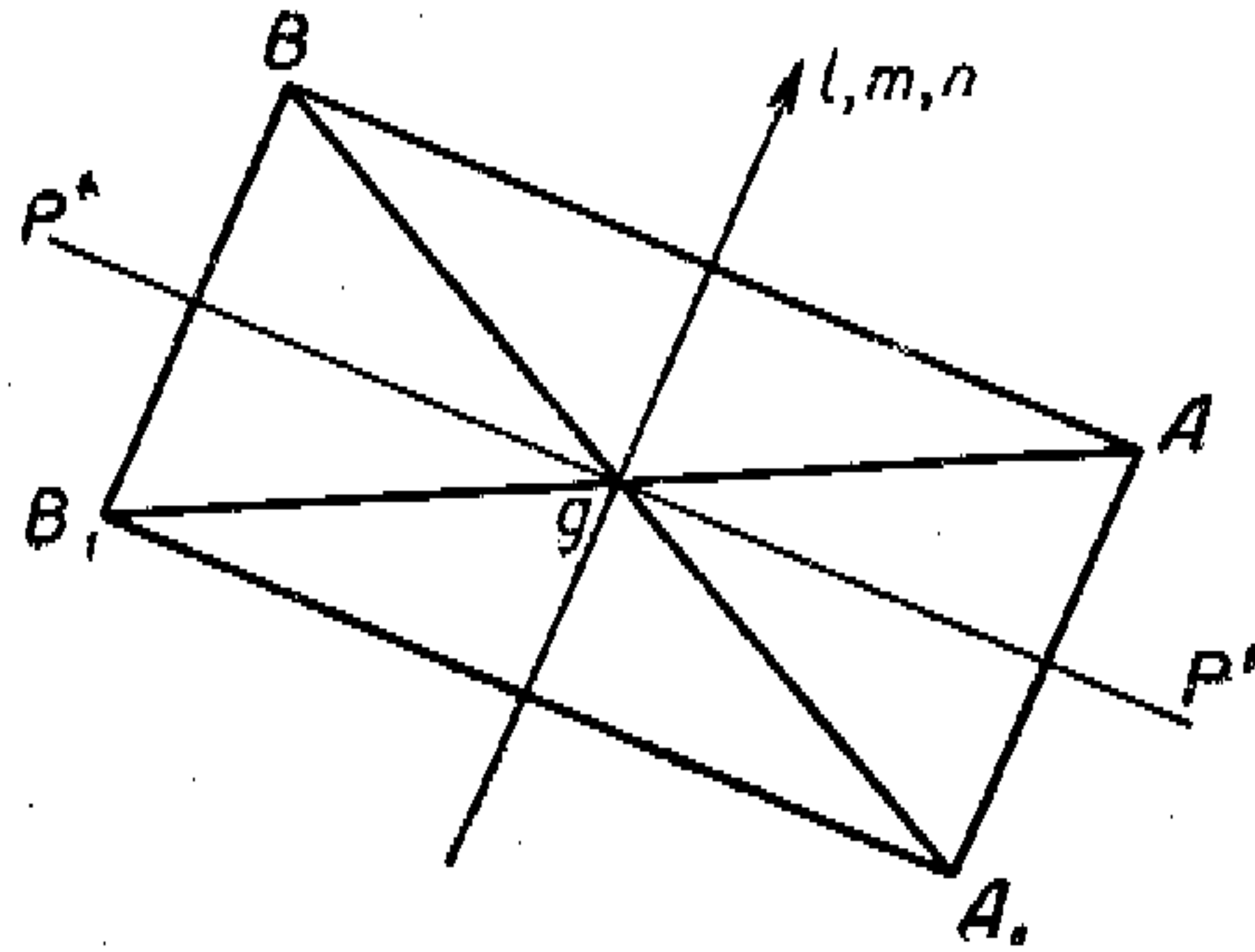


Рис. 33.

дифференциалы произвольны, то и два других множителя обращаются в нуль.

Итак, мы получаем:

$$\frac{\partial g_1}{\partial \xi} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1} + Qm(\xi - \xi_1) = 0, \quad \frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1} + Qm(\eta - \eta_1) = 0,$$

$$+ Qm(\zeta - \zeta_1) = 0,$$

откуда находим:

$$\frac{\frac{\partial g_1}{\partial \xi} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1}}{\xi - \xi_1} = \frac{\frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1}}{\eta - \eta_1} = \frac{\frac{\partial g_1}{\partial \zeta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \zeta_1}}{\zeta - \zeta_1}.$$

Далее получаем:

$$(\eta - \eta_1) \left(\frac{\partial g_1}{\partial \xi} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1}\right) = (\xi - \xi_1) \left(\frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1}\right), \quad (165)$$

$$(\zeta - \zeta_1) \left(\frac{\partial g_1}{\partial \xi} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1}\right) = (\xi - \xi_1) \left(\frac{\partial g_1}{\partial \zeta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \zeta_1}\right). \quad (166)$$

Дифференцируем первое из этих уравнений по ζ , а второе по η :

$$(\eta - \eta_1) \frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi \partial \zeta} = (\xi - \xi_1) \frac{\partial^2 g_1}{\partial \eta \partial \zeta}, \quad (\zeta - \zeta_1) \frac{\partial^2 g_1}{\partial \eta \partial \zeta} = (\xi - \xi_1) \frac{\partial^2 g_1}{\partial \zeta \partial \eta}.$$

Эти вновь полученные уравнения дифференцируем: первое по η , а второе по ζ ; мы находим:

$$-\frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi \partial \zeta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi \partial \eta} = 0;$$

это значит, что $\frac{\partial g_1}{\partial \xi}$ не зависит ни от η , ни от ζ . Далее дифференцируем (165) по ξ :

$$(\eta - \eta_1) \frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi^2} = \frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1} + (\xi - \xi_1) \frac{\partial^2 g_1}{\partial \eta \partial \xi}.$$

Но мы видели уже, что

$$\frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi \partial \eta} = 0.$$

Таким образом, мы имеем:

$$(\eta - \eta_1) \frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi^2} = \frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1}, \quad (167)$$

откуда находим, дифференцируя по η ,

$$\frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi^2} = \frac{\partial^2 g_1}{\partial \eta^2}. \quad (168)$$

Аналогичным путем из (166) получаем:

$$\frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi^2} = \frac{\partial^2 g_1}{\partial \zeta^2}.$$

Далее, из (167), дифференцируя по ξ , имеем:

$$(\eta - \eta_1) \frac{\partial^3 g_1}{\partial \xi^3} = \frac{\partial^2 g_1}{\partial \eta \partial \xi} = 0;$$

откуда получаем:

$$\frac{\partial^3 g_1}{\partial \xi^3} = 0.$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем последовательно:

$$\frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi^2} = 2C_1 \quad \text{и} \quad \frac{\partial g_1}{\partial \xi} = 2C_1 \xi + C_2$$

и, наконец,

$$g_1 = C_1 \xi^2 + C_2 \xi + g_1(\eta, \zeta).$$

C_2 не может быть функцией η и ζ , так как

$$\frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi \partial \eta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi \partial \zeta} = 0.$$

Ввиду того, что все переменные входят симметрично, мы получаем:

$$\begin{aligned} g_1 &= C_1 \xi^2 + C_2 \xi + g_1(\eta, \zeta), \\ g_1 &= C_3 \eta^2 + C_4 \eta + g_2(\zeta, \xi), \\ g_1 &= C_5 \zeta^2 + C_6 \zeta + g_3(\xi, \eta). \end{aligned}$$

Но ввиду того, что $\frac{\partial^2 g_1}{\partial \xi^2} = \frac{\partial^2 g_1}{\partial \eta^2} = \frac{\partial^2 g_1}{\partial \zeta^2}$, мы имеем:

$$C_1 = C_3 = C_5 = \alpha.$$

Итак:

$$g_1 = \alpha (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + C_2 \xi + C_4 \eta + C_6 \zeta + C_7.$$

Таким образом единственность решения доказана.

4. Переходим теперь к случаю, когда функция распределения зависит от координат, когда налицо внешнее поле, но когда попрежнему состояние стационарно. Далее мы еще предположим, что искомая функция имеет вид

$$\nu f = \nu_0 f_0 e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad (169)$$

где h — постоянная, а от координат зависит только $\nu_0 f_0$. Несмотря на эти специальные условия, мы получим решение, охватывающее весьма широкую область явлений.

Так как выражение (169) зависит от скоростей совершенно так же, как функция Максвелла, то для него имеет место условие $\nu^2 f f_1' - \nu^2 f f_1 = 0$. Поэтому при подстановке выражения для νf в формулу (137), т. е. в основное уравнение, последний член, содержащий интеграл, обращается в нуль; точно так же вследствие условия стационарности обращается в нуль и $\frac{\partial(\nu f)}{\partial t}$.

Поэтому результат подстановки представится в следующем виде:

$$\begin{aligned} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \left[\xi \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial x} + \eta \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial y} + \zeta \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial z} \right] - \\ - \nu_0 f_0 [X 2hm\xi + Y 2hm\eta + Z 2hm\zeta] e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 0. \quad (170) \end{aligned}$$

Сокращая уравнение (170) на $e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$ и отбирая члены, содержащие ξ, η, ζ , находим:

$$\begin{aligned} \xi \left[\frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial x} - 2hm X \nu_0 f_0 \right] + \eta \left[\frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial y} - 2hm Y \nu_0 f_0 \right] + \\ + \zeta \left[\frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial z} - 2hm Z \nu_0 f_0 \right] = 0. \end{aligned}$$

Так как это условие должно выполняться при любых значениях ξ, η, ζ , то необходимо должны иметь место условия:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\nu_0 f_0} \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial x} &= 2hmX, \\ \frac{1}{\nu_0 f_0} \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial y} &= 2hmY, \\ \frac{1}{\nu_0 f_0} \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial z} &= 2hmZ. \end{aligned} \right\} \quad (171)$$

Если силы имеют потенциал, то равенство (171) можно привести к виду:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\nu_0 f_0} \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial x} &= -2hm \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \\ \frac{1}{\nu_0 f_0} \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial y} &= -2hm \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \\ \frac{1}{\nu_0 f_0} \frac{\partial(\nu_0 f_0)}{\partial z} &= -2hm \frac{\partial \Phi}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (172)$$

Умножая равенства (172) на dx, dy, dz , складывая и интегрируя, мы приходим к выводу:

$$\nu_0 f_0 = C e^{-2hm\Phi}; \quad (173)$$

поэтому искомая функция распределения выразится таким образом:

$$\nu f = C e^{-2hm\Phi} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}. \quad (174)$$

Подсчитаем сейчас с помощью формулы (174) величину плотности:

$$\rho = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m \nu f d\omega = m C e^{-2hm\Phi} \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}}. \quad (175)$$

Пусть для некоторого значения потенциальной функции плотность будет ρ_0 ; тогда

$$\rho_0 = m C e^{-2hm\Phi_0} \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}};$$

отсюда:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\nu}{\nu_0} = e^{-2hm(\Phi - \Phi_0)}. \quad (176)$$

Это решение носит название *решения Больцмана*.

Рассмотрим ряд применений формулы (176).

А. Рассмотрим поле силы тяжести в области, близкой к поверхности Земли. Тогда $X=0$, $Y=0$ и $Z=g$. Отсюда: $\Phi = gz + b$. Далее, формула (82) дает нам значение h :

$$\frac{1}{2h} = \frac{RT}{N}.$$

Кроме того, полагая, что на уровне Земли $z=0$ и $\Phi = \Phi_0 = 0$, мы по формуле (176) находим:

$$\rho = \rho_0 e^{-2hmgz} = \rho_0 e^{-\frac{Nmgz}{RT}} = \rho_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}. \quad (177)$$

Мы получили так называемую *барометрическую формулу*. С помощью выражения (177) можно определить, на какой высоте z_1 плотность станет равной $\rho = \frac{\rho_0}{2}$. Полагая для воздуха $M=29,8$, мы находим $z_1=6$ км; для кислорода — $M=32$, $z_1=5$ км и для водорода — $M=2,016$ и $z_1=80$ км.

В. Распределение броуновских частиц. То же соотношение (177) можно применить к изучению распределения броуновских частиц, число которых ν мы непосредственно можем подсчитать. Массу этих частиц m , зная плотность и определив под микроскопом радиус этих частиц, мы можем также определить непосредственно. При этих условиях, определив высоту z_1 , для которой $\nu = \frac{1}{2} \nu_0$, мы можем найти число Авогадро N . Этот способ определения N возможен только тогда, когда наряду с измерением ρ или ν возможно еще и непосредственное измерение m .

Предполагая, что форма броуновских частиц сферическая, и обозначая радиус частицы через r , плотность вещества частицы через d и плотность среды, в которой частицы взвешены, через d_0 , мы получаем:

$$\frac{\nu}{\nu_0} = e^{-\frac{Ng}{RT} \pi r^3 (d - d_0) (z - z_0)}. \quad (178)$$

Для броуновских частиц из гуммигута диаметром в $0,2\mu$ (1 микрон (μ) = $0,001$ мм) Перрен получил из своих измерений для высоты $z - z_0 = z_1$, на которой $\nu = \frac{1}{2} \nu_0$, число, равное только 30μ , или $0,03$ мм.

Заметим, между прочим, что выражение (178) можно получить непосредственно, предполагая, что соотношение $\rho = \frac{1}{3} \nu m \bar{c}^2$ применимо к броуновским частицам так же, как

и к газовым молекулам. Возьмем слой dz (площадь основания равна единице), в котором находится νdz частиц. Их вес с поправкой на закон Архимеда будет:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_0) g \nu dz. \quad (179)$$

Что удерживает эти частицы на данной высоте? Почему они не опускаются? Так как число частиц в 1 см^3 убывает с высотой, то число ударов, производимых взвешенными частицами, будет больше со стороны нижележащего слоя, так как число частиц в 1 см^3 в нижнем слое будет на $d\nu$ больше, чем в верхнем, находящемся над слоем dz (179). Этот избыток числа частиц $d\nu$ производит добавочное давление

$$dp = \frac{1}{3} m \bar{c}^2 d\nu. \quad (180)$$

Приравнявая выражения (179) и (180) и помня, что прирост высоты на dz сопровождается убылью числа частиц, имеем:

$$-\frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_0) g \nu dz = \frac{1}{3} m \bar{c}^2 d\nu. \quad (181)$$

Далее, так как $\frac{1}{3} N m \bar{c}^2 = RT$, то $\frac{1}{3} m \bar{c}^2 = \frac{RT}{N}$; вставляем это выражение в формулу (181) и, решая полученное выражение относительно $\frac{d\nu}{\nu}$, получаем:

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_0) \frac{gN}{RT} dz.$$

Интегрируя и замечая, что при $z = z_0$, $\nu = \nu_0$, получаем то же самое выражение (178).

С. Элементарный вывод формулы Ричардсона. Если мы через Φ обозначим не величину потенциала, а потенциальную энергию, тогда уравнение (176) надо будет написать в таком виде:

$$\frac{\nu}{\nu_0} = e^{-2h(\Phi - \Phi_0)} = e^{-\frac{N}{RT}(\Phi - \Phi_0)}. \quad (182)$$

Предположим, что $\Phi - \Phi_0 = eV$ представляет собой работу выхода электрона из металла в прилежащий слой крайне разреженного газа (e — заряд, V — работа выхода на единицу заряда, выраженная в вольтах). Тогда ν представит собой число электронов в 1 см^3 в слое вблизи поверхности металла, а ν_0 — число электронов в 1 см^3 внутри самого металла.

Обозначая для краткости $\frac{NeV}{R} = b$, мы вместо формулы (182) получим выражение:

$$v = v_0 e^{-\frac{b}{T}}. \quad (183)$$

Число электронов, вылетающих с поверхности металла, можно вычислить, зная число электронов v , приходящихся на 1 см^3 ; это число выражается формулой (84):

$$\bar{n} = v \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = AvT^{\frac{1}{2}}.$$

Вставляя сюда выражение (183), мы получаем формулу Ричардсона:

$$\bar{n} = AT^{\frac{1}{2}} v_0 e^{-\frac{b}{T}} = A'T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}. \quad (184)$$

Пользуясь основами термодинамики, Ричардсон нашел для \bar{n} другое выражение:

$$\bar{n} = A'' T^2 e^{-\frac{b}{T}}; \quad (185)$$

однако формулы (184) и (185) не противоречат друг другу, так как неизвестно, как изменяется v_0 с температурой, а в формуле (184) предполагается, что v_0 от температуры не зависит.

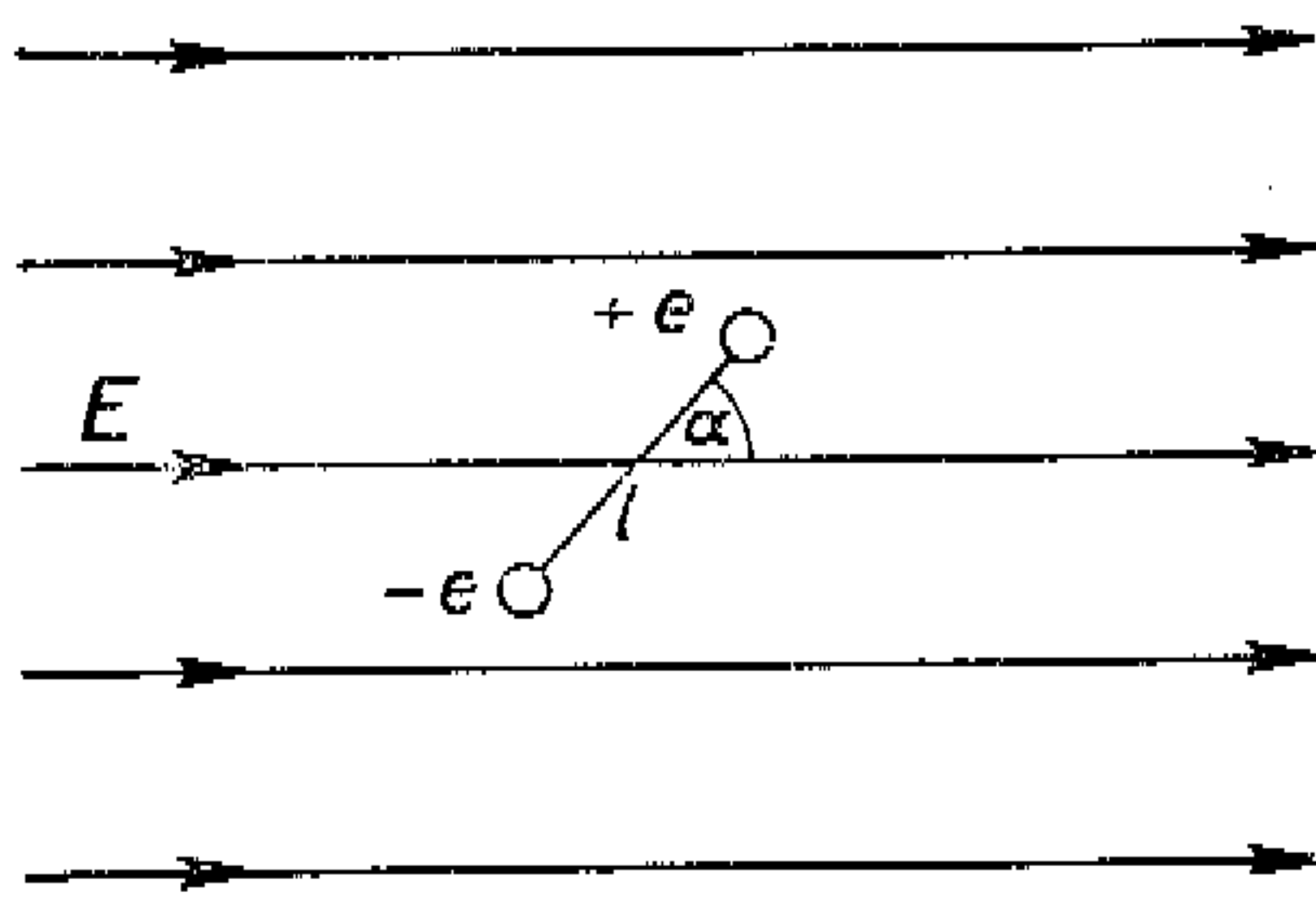


Рис. 34.

Д. Теория Ланжевена и ее применение к теории поляризации диэлектриков с жесткими диполями.

Рассмотрим жесткий диполь (рис. 34) с моментом $p_0 = el$, где l — постоянное расстояние между зарядами $+e$ и $-e$. Пусть диполь находится в постоянном и однородном поле E . Вращательный момент, действующий на диполь в этом случае,

$$L = elE \sin \alpha = p_0 E \sin \alpha. \quad (186)$$

При повороте под действием поля на угол $d\alpha$ потенциальная энергия уменьшается на

$$-p_0 E \sin \alpha d\alpha = -d\Phi. \quad (187)$$

Отсюда, интегрируя, получаем:

$$\Phi = -p_0 E \cos \alpha + \text{const}. \quad (188)$$

Функция распределения в данном случае получится:

$$vf = Ce^{-\frac{N\Phi}{RT}} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = C'e^{-\frac{Np_0 E \cos \alpha}{RT}} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}. \quad (189)$$

Подсчитаем долю общего числа диполей (предполагая, что они распределены равномерно по всем направлениям), приходящуюся на угол, лежащий в пределах от α до $\alpha + d\alpha$. Это будет:

$$\frac{2 \sin \alpha d\alpha}{4} = \frac{\sin \alpha d\alpha}{2}.$$

Итак, число молекул (диполей), у которых угол α лежит в пределах от α до $\alpha + d\alpha$, будет:

$$dv_\alpha = A_0 e^{-\frac{Np_0 \cos \alpha}{RT}} \sin \alpha d\alpha. \quad (190)$$

Введем обозначение:

$$\frac{Np_0 E}{RT} = b.$$

Тогда

$$dv_\alpha = A_0 e^{b \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha.$$

Общее число диполей, рассчитанное на 1 см^3 , будет $v = A_0 J_0$, где

$$J_0 = \int_0^\pi e^{b \sin \alpha} \sin \alpha d\alpha.$$

Подсчитаем теперь общую величину поляризации:

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\pi p_0 \cos \alpha A_0 e^{b \sin \alpha} \sin \alpha d\alpha = A_0 p_0 \int_0^\pi e^{b \cos \alpha} \cos \alpha \sin \alpha d\alpha = \\ &= A_0 p_0 \frac{\partial}{\partial b} J_0 = A p_0 \frac{\partial}{\partial b} \int_0^\pi e^{b \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha. \end{aligned} \quad (191)$$

Введем в интеграл J_0 переменную $\cos \alpha = z$; откуда

$$dz = -\sin \alpha d\alpha.$$

Итак:

$$J_0 = \int_0^\pi e^{b \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha = -\int_1^{-1} e^{bz} dz = \int_{-1}^1 e^{bz} dz = \frac{e^b - e^{-b}}{b}. \quad (192)$$

Откуда:

$$v = A_0 \frac{e^b - e^{-b}}{b}. \quad (193)$$

Для величины общей поляризации мы находим:

$$J = A_0 p_0 \frac{\partial}{\partial b} \frac{e^b - e^{-b}}{b} = A_0 p_0 \frac{b(e^b + e^{-b}) - (e^b - e^{-b})}{b^2} = p_0 v L(b), \quad (194)$$

где $L(b)$ — функция Ланжевена:

$$L(b) = \frac{e^b + e^{-b}}{e^b - e^{-b}} - \frac{1}{b} = \operatorname{ctg} \operatorname{hyp} b - \frac{1}{b};$$

$$\frac{e^b + e^{-b}}{2} = \cos \operatorname{hyp} b \quad \text{и} \quad \frac{e^b - e^{-b}}{2} = \sin \operatorname{hyp} b.$$

Рассмотрим предельные случаи.

а. Пусть $b \rightarrow \infty$. Так как $b = \frac{Np_0 E e}{RT}$, то этот случай может быть или при абсолютном нуле $T = 0$, или при бесконечно большом поле $E \rightarrow \infty$:

$$L(b) = \left[\frac{1 + e^{-2b}}{1 - e^{-2b}} - \frac{1}{b} \right] = 1.$$

Итак, $J = p_0 v$, т. е. поляризация равна сумме моментов всех частиц. Это и понятно: при бесконечно большом поле все моменты диполей повернуты в одну сторону; тепловое движение не в силах расстроить ориентацию, вызванную бесконечным полем. При абсолютном нуле тепловое движение не в силах преодолеть ориентацию, вызванную любым полем.

Эта теория была разработана Ланжевенем в 1905 году для объяснения процесса намагничивания (в то время усложнение, вызванное теорией квант, еще не было изучено). В настоящее время теорию Ланжевена в применении к процессу намагничивания необходимо дополнить законами квантовой физики. Однако теория Ланжевена полностью применима в той форме, какую ей придал автор, к теории диэлектриков в случае жестких диполей.

б. Рассмотрим другой предельный случай: $b \rightarrow 0$, где $b = \frac{Np_0 E}{RT}$. Мы видели, что $J = p_0 v \left[\frac{1 + e^{-2b}}{1 - e^{-2b}} - \frac{1}{b} \right]$. Разложим показательные функции:

$$J = p_0 v \left[\frac{1 + 1 - 2b + 2b^2 - \frac{4}{3} b^3 + \dots}{2b - 2b^2 + \frac{4}{3} b^3 - \dots} - \frac{1}{b} \right] =$$

$$= v p_0 \frac{\frac{2}{3} b^3 - \frac{4}{3} b^4}{2b^2} = \frac{v p_0 b}{3}. \quad (195)$$

Итак:

$$\lim_{b \rightarrow 0} J = \frac{v_0 p_0 b}{3} = \frac{v p_0 N p_0 E}{3 RT}.$$

Обозначим $J = kE$, где k — коэффициент электризации, аналогичный коэффициенту намагничивания, или коэффициенту восприимчивости. Теория Ланжевена дает для этого коэффициента величину $k = \frac{v N p_0^2}{3RT}$, т. е. величину, найденную экспери-

ментально Пьером Кюри (обратная пропорциональность коэффициента восприимчивости абсолютной температуре). Кюри открыл эту закономерность еще до опубликования работы Ланжевена. Закономерность, открытая Кюри, оправдывается в очень многих случаях, однако ее нельзя считать твердо установленным законом, так для ряда металлов (щелочных) магнитная восприимчивость в широких пределах не зависит от температуры. Парамагнетизм вызывается в этих случаях не магнитными моментами ионов решетки, а связан со спином электронов проводимости, т. е. магнитным моментом электрона.

с. В теории Ланжевена предполагается, что направление магнитного момента может быть любое. Однако современная теория квант показывает, что направления могут быть только вполне определенные и что функция Ланжевена выражается не интегралом, а следующей суммой:

$$L_j(x) = \frac{\sum_{s=-j}^{+j} \frac{s}{j} e^{b \frac{s}{j}}}{\sum_{s=-j}^{s=+j} e^{b \frac{s}{j}}}.$$

Таким образом, магнитные моменты могут быть только следующие:

$$-\mu_0 j, \quad -\mu_0 \frac{j-1}{j}, \quad -\mu_0 \frac{j-2}{j}, \dots, \quad +\mu_0 \frac{j-2}{j}, \\ +\mu_0 \frac{j-1}{j}, \quad +\mu_0;$$

их число определяется величиной $2j + 1$. Если речь идет о „спине“, то $j = \frac{1}{2}$. Число возможных направлений тогда будет $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$, и мы будем иметь:

$$-\mu_0 \frac{\frac{1}{2} - 1}{\frac{1}{2}} = +\mu_0 \quad \text{и} \quad \mu_0 \frac{\frac{1}{2} - 1}{\frac{1}{2}} = -\mu_0.$$

Таким образом, мы имеем в области теории парамагнетизма теорию Ланжевена, дополненную современной теорией квант.

Глава четвертая

ЗАДАЧА СМОЛУХОВСКОГО (ПИРОГОВА)

§ 16. Задача Пирогова и наиболее вероятное распределение молекул в пространстве

Мы рассмотрим одну задачу, которая большинству физиков известна как задача М. Смолуховского, опубликованную в юбилейном сборнике, посвященном шестидесятилетию Л. Больцмана, в 1904 году. Однако исследование работ Н. Н. Пирогова показало, что эта задача была уже решена за 16 лет до опубликования работы Смолуховского Н. Н. Пироговым.

Задача эта состоит в следующем. В некотором объеме V выделен маленький объем v . Если молекулы распределены хаотично, то при условии, что во всем объеме V заключено N молекул, в объеме v их будет

$$v = \frac{N}{V} v. \quad (196)$$

Мы желаем определить вероятность того, что в объеме v будет не v молекул, а какое-либо число $n \neq v$.

Задача решается следующим образом. Вероятность пребывания молекулы в объеме v будет $\frac{v}{V}$. Если мы ставим вопрос, как велика вероятность, что n молекул находятся в данном объеме, и будем считать, что молекулы независимы друг от друга, то найдем для вероятности пребывания одновременно n молекул в объеме v величину $\left(\frac{v}{V}\right)^n$. Остальные $N - n$ молекул находятся в оставшейся части объема $V - v$; и вероятность их пребывания там будет $\left(\frac{V - v}{V}\right)^{N - n}$. Таким образом, вероятность, что какие-то определенные

n молекул и одновременно остальные $N-n$ молекул находятся соответственно в объемах v и $V-v$, будет

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}. \quad (197)$$

Для нас не важно, какие именно n молекул находятся в объеме v , лишь бы это число молекул равнялось n . Из общего числа N молекул выбрать какие-нибудь n молекул можно P способами, где

$$P = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (198)$$

Что это так, можно убедиться следующим образом. Пусть число способов, какими можно осуществить такое распределение, а именно n молекул поместить в объеме v и $N-n$ молекул в остальном объеме $V-v$, выражается числом P . Произведем все перестановки в группах n и $N-n$ молекул, входящих в состав каждого из P распределений. В каждом из P распределений можно сделать $n!(N-n)!$ перестановок. Во всех P распределениях можно сделать $Pn!(N-n)!$ перестановок. Но $Pn!(N-n)! = N!$, где $N!$ есть число перестановок всех N элементов (молекул). Итак, искомая вероятность появления в объеме v не v , а n частиц выразится так:

$$W_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}. \quad (199)$$

На основании формулы (196) это выражение можно переписать следующим образом:

$$W_n = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots (N-n-1)(N-n)(N-n+1) \dots N}{n! \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots (N-n-1)(N-n)} \frac{v^n}{N^n} \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n},$$

или

$$W_n = \frac{v^n}{n!} \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n} \cdot \frac{N}{N} \cdot \frac{N-1}{N} \cdot \frac{N-2}{N} \dots \frac{N-n+1}{N} \dots \quad (200)$$

До сих пор мы никаких упрощений не вносили. Предположим теперь, что n и v значительно меньше N . Этого всегда можно добиться, беря v очень малым по отношению к V . Тогда последний ряд множителей в формуле (200) даст нам

$$1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \cong 1.$$

Кроме того, нетрудно убедиться, что при n и v , малыми по сравнению с N , мы имеем:

$$\left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n} = \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{-\frac{N-n}{v}(-v)} \cong \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{-\frac{N}{v}(-v)} = e^{-v}.$$

Итак:

$$W_n = \frac{v^n}{n!} e^{-v}. \quad (201)$$

Когда этот результат появился в юбилейном сборнике в честь Больцмана (работы Пирогова не были тогда известны!), то не было еще известно таких явлений, на которых можно было бы этот результат проверить. Впоследствии Сведберг с помощью ультрамикроскопа, изучая взвешенные коллоидальные частицы золота, масса которых была порядка $2,1 \cdot 10^{-15}$ г, проверил формулу (201) и нашел хорошее совпадение с опытными данными. Аналогичные опыты были поставлены Сведбергом с распыленной в воде ртутью (средняя масса $2,06 \cdot 10^{-14}$ г).

В помещенной ниже таблице в первом столбце дается число n , во втором столбце — относительные числа (наблюдаемое число появления частиц, деленное на общее число наблюдений). В третьем столбце определены числа, вычисленные по формуле (201). Для пользования формулой (201) надо на основе измерений найти v . Подсчет делается с помощью моментального затвора, освещающего поле зрения микроскопа через перерывы в несколько секунд. Подсчет производится непосредственно наблюдателем или делается фотографический снимок, на котором подсчитывается число v . Из таблицы видно, как хорошо сходятся наблюдаемые значения с вычисленными по формуле (201).

Мы здесь встречаемся с типичным случаем так называемых *флюктуаций*, т. е. с отступлениями n от среднего значения. В дальнейшем мы встретимся еще с подобными явлениями при изучении теории необратимых процессов, данной Смолуховским. Теперь же мы используем выражение (199) для подсчета наиболее вероятного распределения молекул в пространстве.

Представим себе, что объем V разделен на n малых объемов v , так что $V = nv$; тогда вероятность, что какая-либо определенная молекула находится в каком-либо определенном объеме v , будет $\frac{v}{V} = \frac{1}{n}$. Если каждая молекула нахо-

n	Относительные числа из наблюдений	Относительные числа по формуле (201)
0	0,03	0,03
1	0,11	0,10
2	0,14	0,18
3	0,23	0,21
4	0,21	0,19
5	0,13	0,14
6	0,08	0,08
7	0,03	0,04
8	0,02	0,02
9	0,02	0,01

дится в каком-либо определенном объеме v , то вероятность такого распределения будет $\frac{1}{n^N} = n^{-N}$. Нетрудно убедиться, что это есть обобщение случая, выражаемого формулой (197). Там было два неравных объема, здесь n одинаковых объемов. Далее, предположим, что в первой ячейке v находится a_1 молекул, во второй a_2 , в n -й a_n :

$$a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n = N. \quad (202)$$

Такое распределение можно осуществить

$$\frac{N!}{a_1! a_2! a_3 \dots a_n!} \text{ способами.} \quad (203)$$

Поэтому вероятность состояния (202) выразится так:

$$\Theta_a = \frac{N!}{a_1! a_2! a_3 \dots a_n!} n^{-N}. \quad (204)$$

Нетрудно убедиться, что выражение (204) является обобщением выражения (199).

Теперь нашей задачей будет найти такое распределение (202), которое обратит выражение (204) в максимум, т. е. найти наиболее вероятное распределение. Возьмем от выражения (204) натуральный логарифм. Все $N!$ и $a_i!$ мы выразим по упрощенной формуле Стирлинга:

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}. \quad (205)$$

Формулу Стирлинга можно получить приближенно следующим образом. Возьмем интеграл:

$$\int_1^n \ln x \, dx = \left| \int_1^n \ln x \cdot x - \int_1^n dx \right| = \left| \int_1^n x \ln x \right| - \left| \int_1^n x \right| = n \ln n - n + 1.$$

Предположим, что мы имеем последовательность чисел $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, отличающихся друг от друга на единицу. Тогда взятый нами интеграл можно представить как предел суммы:

$$(x_2 - x_1) \ln x_1 + (x_3 - x_2) \ln x_2 + \dots + (x_{n+1} - x_n) \ln x_n,$$

или

$$\ln x_1 + \ln x_2 + \dots + \ln x_n = \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \dots n).$$

Итак:

$$\ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \dots n) = n \ln n - n. \quad (206)$$

При этом мы пренебрегаем $+1$, так как вообще теорема Стирлинга в этом приближенном виде верна только для боль-

ших значений n . Переходя в (206) от логарифмов к числам, мы имеем:

$$1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n = n! = n^n e^{-n}. \quad (207)$$

Обычно в упрощенном приближенном виде теорему Стирлинга формулируют в следующем виде (как она и приведена в тексте):

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}.$$

Однако при больших значениях N дополнительный множитель $\sqrt{2\pi N}$ по сравнению с N^N и e^{-N} существенного значения не имеет. В расчетах Больцмана мы часто пренебрегаем половиной в выражении логарифма $N!$:

$$\begin{aligned} \ln N! &= \frac{1}{2} \ln 2\pi + \frac{1}{2} \ln N + N \ln N - N = \\ &= \frac{1}{2} \ln 2\pi + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N. \end{aligned}$$

Если мы отбросили $\frac{1}{2}$, то это значит, что мы отбросили \sqrt{N} .

После замены всех $N!$ и $a_i!$ по упрощенной формуле Стирлинга логарифм выражения (204) примет вид:

$$\begin{aligned} \ln \Theta_a &= -N \ln n + \frac{1}{2} \ln N + N \ln N - N - \frac{n}{2} \ln 2\pi - \\ &\quad - \sum_1^n \frac{1}{2} \ln a_i - \sum_1^n a_i \ln a_i + \sum_1^n a_i. \end{aligned}$$

Замечая, что $\sum a_i = N$, мы полученное выражение приводим к виду:

$$\begin{aligned} \ln \Theta_a &= -\frac{n-1}{2} \ln 2\pi - N \ln n + N \ln N + \\ &\quad + \frac{1}{2} \ln N - \sum_1^n \left(a_i + \frac{1}{2}\right) \ln a_i. \end{aligned} \quad (208)$$

Далее замечаем, что

$$\left. \begin{aligned} \sum \left(a_i + \frac{1}{2}\right) \ln N &= N \ln N + \frac{n}{2} \ln N, \\ \sum \left(a_i + \frac{1}{2}\right) \ln n &= N \ln n + \frac{n}{2} \ln n. \end{aligned} \right\} \quad (209)$$

Поэтому, заменяя $N \ln n$ и $N \ln N$ в формуле (208) через их значения по формулам (209), мы получим:

$$\ln \Theta_a = -\frac{n-1}{2} \ln 2\pi - \frac{n-1}{2} \ln N - \sum \left(a_i + \frac{1}{2}\right) \ln \frac{na_i}{N} + \frac{n}{2} \ln n.$$

Отсюда, переходя от логарифмов к числам, находим:

$$\Theta_a = (2\pi N)^{-\frac{n-1}{2}} n^{\frac{n}{2}} e^{-NK_a}, \quad (210)$$

где

$$NK_a = \sum_1^n \left(a_i + \frac{1}{2}\right) \ln \frac{na_i}{N}. \quad (211)$$

Рассмотрев выражение (210), мы замечаем, что только NK_a зависит от характера распределения, так как только NK_a зависит от значения a_i . Поэтому для выяснения, какое из состояний будет наиболее вероятным, надо будет исследовать выражение (211). Если состояние газа установившееся, то все изменения δa_i должны удовлетворять требованию, состоящему в том, что они не должны изменять величины NK_a . Итак, варьируя выражение (211) и приравнявая вариацию нулю, мы получаем:

$$\delta NK_a = \sum_1^n \delta a_i \left(\ln \frac{na_i}{N} + 1 + \frac{1}{2a_i} \right) = 0. \quad (212)$$

При обсуждении формулы (212) надо иметь в виду, что вариации δa_i связаны условием, что $\sum_1^n a_i = N$, и потому

$$\sum \delta a_i = 0. \quad (213)$$

Умножаем выражение (213) на произвольный множитель k и складываем с выражением (212). Получаем:

$$\sum_1^n \delta a_i \left(\ln \frac{na_i}{N} + 1 + k + \frac{1}{2a_i} \right) = 0. \quad (214)$$

В уравнении (213) выберем произвольно все вариации, кроме одной, значение которой можно определить из уравнения (213). Пусть эта зависимая вариация будет δa_1 . Подберем значение k так, чтобы множитель при δa_1 в фигурных скобках формулы (214) обратился в нуль, т. е. чтобы имело место равенство

$$\ln \frac{an_1}{N} + 1 + k + \frac{1}{2a_1} = 0. \quad (215)$$

Ввиду произвольности значений всех δa_i (кроме δa_1) условие (214) может осуществиться только тогда, когда все множители при каждом δa_i в отдельности обращаются в нуль, т. е. для каждого δa_i (в том числе и для δa_1) должно иметь место

уравнение вида (215). Итак, все a_i определяются из тождественных уравнений и, следовательно, все a_i при стационарном состоянии одинаковы, т. е.

$$a_1 = a_2 = a_3 = \dots = a_n = \frac{N}{n} \quad (216)$$

(все a_i равны между собой, число их n , а сумма их N).

Покажем теперь, что при соблюдении условий (216) NK_a будет иметь минимальное значение, а, стало быть, Θ_a будет при этом наибольшим. Предположим, что a_i не удовлетворяют в точности условиям (216), и допустим, что

$$a_i = \frac{N}{n} + \alpha_i, \quad (217)$$

где α_i — малые величины, причем $\sum_1^n \alpha_i = 0$, так как $\sum_1^n a_i = N$.

Далее положим, что все a_i велики по сравнению с $\frac{1}{2}$ и что поэтому в выражении (211) половиной можно пренебречь. Итак:

$$NK_a = \sum_1^n \left(\frac{N}{n} + \alpha_i \right) \ln \left(1 + \frac{n}{N} \alpha_i \right), \quad (218)$$

или

$$NK_a = \frac{N}{n} \sum_1^n \left(1 + \frac{n\alpha_i}{N} \right) \ln \left(1 + \frac{n\alpha_i}{N} \right). \quad (219)$$

Разлагаем логарифм в ряд, ограничиваясь членами с α_i^2 . Вставив это разложение логарифма в формулу (219), получаем:

$$NK_a = \sum \alpha_i + \frac{1}{2} \frac{n}{N} \sum_1^n \alpha_i^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{n}{N} \right)^2 \sum \alpha_i^3 + \dots \quad (220)$$

Первый член $\sum \alpha_i$ обращается, как мы видели, в нуль. Далее из рассмотрения ряда (220) мы приходим к выводу, что отношение последующего члена к своему предыдущему будет порядка $\frac{n}{N} \alpha$:

$$\frac{\alpha_i^3 \left(\frac{n}{N} \right)^2}{\alpha_i^2 \left(\frac{n}{N} \right)} = \frac{\alpha_i}{N}.$$

Если $\alpha_i \ll \frac{N}{n}$, то из полученного вывода вытекает, что значение ряда и его знак определяются первым членом (не

считая $\sum a_i$), а этот первый член $\frac{1}{2} \left(\frac{n}{N}\right) \sum_1^n a_i^2$ — существенно положительный. Итак, при всех $a_i = \frac{N}{n}$ все $a_i = 0$ и $NK_a = 0$; при a_i малых, но не равных нулю, $NK_a > 0$; следовательно, решение $a_i = \frac{N}{n}$ соответствует минимуму NK_a и максимуму Θ_a . Далее, если a_i порядка $\frac{N}{n}$, то все члены (кроме первого, попрежнему равного нулю) будут порядка $\frac{N}{n}$, т. е. будут велики; от этого и NK_a будет велико и будет иметь знак плюс. Отсюда при больших отступлениях от $\frac{N}{n}$ величина NK_a будет большая, а, следовательно, e^{-NK_a} будет очень мало. Следовательно, вероятность сколько-нибудь значительных отступлений от равномерного распределения молекул в пространстве, в котором данный газ находится, исчезающе мала.

Итак, наиболее вероятное распределение молекул в пространстве — распределение равномерное.

§ 17. Распределение скоростей Максвелла как наиболее вероятное

Предположим, что газ в объеме V , содержащий N частиц, обладает энергией E_0 . Какие могут при этих условиях наблюдаться наибольшие значения слагающих ξ , η и ζ для скоростей газовых молекул? Наибольшее значение для слагающей, скажем ξ , получится, если все слагающие для всех молекул за исключением одной слагающей ξ для одной из молекул обратятся в нуль, тогда как энергия газа должна попрежнему равняться E_0 ; в этом случае мы получим $\frac{m\xi_m^2}{2} = E_0$, откуда:

$$\pm \xi_m = \pm l = \pm \sqrt{\frac{2E_0}{m}}. \quad (221)$$

Если мы построим вспомогательную диаграмму — пространство скоростей — и отложим на всех трех осях координат в этом пространстве $\pm l$, мы получим объем $8l^3$, в котором должны уложиться все векторы, изображающие скорости всех молекул. Разделив весь объем $8l^3$ на n равных объемов v , мы можем распределение скоростей представить как распределение точек (концы векторов, изображающих скорости молекул) между отдельными ячейками v . Обозначая

число молекул, скорости которых попадают в первую, вторую и т. д. ячейки, соответственно через a_1, a_2, \dots, a_n , мы получим то же выражение для Θ'_a , что и по формуле (210). Теперь Θ'_a выражает вероятность распределения скоростей. Для исследования, какое из распределений будет наиболее вероятное, нам придется исследовать выражение

$$NK_a = \sum_1^n a_i \ln \frac{na_i}{N}. \quad (222)$$

Однако в данном случае вместо одного мы будем иметь два дополнительных условия:

$$\sum a_i = N \quad \text{и} \quad \sum a_i \varepsilon_i = E_0,$$

где ε_i — энергия каждой молекулы, соответствующей i -й ячейке; второе условие означает, что общая энергия всей системы постоянна.

Составляем вариацию:

$$\delta NK_a = \sum_1^n \delta a_i \left[\ln \frac{na_i}{N} + 1 \right] = 0 \quad (223)$$

и два дополнительных условия:

$$\sum \delta a_i = 0, \quad (224)$$

$$\sum \varepsilon_i \delta a_i = 0. \quad (225)$$

Умножив выражение (224) на k_1 и выражение (225) на k_2 и приложив произведения к формуле (223), мы придем к выводу, который даст результат, сходный с выражениями (214) и (215), т. е. мы получаем следующие n уравнений по числу ячеек:

$$\ln \frac{na_i}{N} + 1 + k_1 + k_2 \varepsilon_i = 0. \quad (226)$$

Далее замечаем, что по прежним нашим обозначениям $a_i = N f d\omega$, так как a_i есть число молекул, скорости которых на диаграмме скоростей попадают в i -ю ячейку, объем которой равен v ; кроме того, при первом выводе распределения Максвелла (глава вторая) роль v играло произведение $du dv dw = d\omega$, или $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$. Далее, $d\omega n = 8l^3$, где $8l^3$

¹ Ввиду того, что a_i велики по сравнению с единицей, мы пренебрегаем $\frac{1}{2}$ в выражении (211).

есть объем всего пространства скоростей. Полагая теперь $(1 + k_1) = \ln A 8l^3$ и $k_2 = 2h$, мы из формулы (226) получим:

$$\ln \frac{N f n d\omega}{N} = \ln f \cdot 8l^3 = \ln A \cdot 8l^3 - hm [\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2], \quad (227)$$

откуда находим:

$$f = Ae^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}. \quad (228)$$

Мы видим, что для больших скоростей значение f будет очень мало. Это как будто находится в противоречии с исходным предположением, согласно которому пребывание молекул в любом элементе $v = d\omega$ одинаково вероятно, стало быть, одинаково вероятно любая скорость.

Противоречие разрешается следующим образом. Мы исходим действительно из предположения, что любая скорость для молекулы одинаково вероятна, но полученные таким образом распределения подвергаются сортировке; только те распределения, которые удовлетворяют условию $\sum \epsilon_i a_i = E_0$, являются действительными. Совершенно ясно, что такие распределения, при которых большое число молекул обладает большими скоростями, не удовлетворяют поставленному условию и должны быть отброшены. Таким образом, мы видим, что максвелловское распределение скоростей является наиболее вероятным при условии, что функция распределения не зависит от координат и подчинена только условию постоянства энергии.

Так как изложенное в данном параграфе может вызвать некоторые сомнения, мы рассмотрим сейчас доказательство Больцмана в форме, приданной ему Лоренцом в его лекциях (Энтропия и вероятность; прочитано в Лейдене 1910–1911 гг.). Возьмем одноатомный газ с числом молекул n . Посмотрим вспомогательную диаграмму: от произвольной точки построим вектор OP , пропорциональный скорости какой-либо из данных молекул; конец вектора P будет называться *точкой скорости молекулы*. Предположим, что объем нашей диаграммы (сначала положим конечный) разбит на k элементов: $ds_1, ds_2, ds_3, \dots, ds_k$.

Пусть в некоторой урне лежит k шаров. Для каждой молекулы мы вынимаем шар, отмечаем соответствующей индекс k и кладем шар обратно. Повторяем эту операцию для всех молекул. Мы получим следующее распределение: n_1 определенных молекул находятся в объеме ds_1 , n_2 — в ds_2 ; n_3 — в ds_3 и т. д.

Вероятность такого события

$$W = \left(\frac{1}{k}\right)^n, \quad (229)$$

так как все вероятности одинаковы.

Далее, рассмотрим случай, когда n_1 определенных молекул находятся в ds_1 , n_2 — в ds_2 , ..., n_{k-2} — в ds_{k-2} , но n_{k-1} любых молекул (из оставшихся) — в ds_{k-1} . Вероятность такого распределения получится от умножения (229) на число способов, каким можно составить указанную группу из

n_{k-1} молекул из оставшихся $n_{k-1} + n_k = n - n_1 - n_2 - n_3 - \dots - n_{k-2}$ молекул; это число способов равно:

$$\frac{(n_{k-1} + n_k)!}{(n_{k-1})! n_k!}.$$

Итак, искомая вероятность будет:

$$\frac{(n_{k-1} + n_k)!}{(n_{k-1})! n_k!} \left(\frac{1}{k}\right)^n. \quad (230)$$

Потребуем, чтобы в ds_1, \dots, ds_{k-3} были определенные молекулы, но в ds_{k-2} были любые из оставшихся; это можно осуществить следующим числом способов:

$$\frac{(n_{k-2} + n_{k-1} + n_k)!}{(n_{k-2})! (n_{k-1} + n_k)!},$$

а чтобы получить вероятность, надо умножить найденную величину на (229).

Последний из этих множителей для n_1 из общего числа $n_2 + \dots + n_k$ будет:

$$\frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)!}{n_1! (n_2 + \dots + n_k)!}.$$

Произведение из всех полученных множителей, показывающее, сколькими способами можно получить n_1 молекул в ds_1 из любого числа n молекул, а потом n_2 из оставшихся за выделением n_1 и т. д., будет:

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_k!}, \quad (231)$$

а вероятность будет:

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \left(\frac{1}{k}\right)^n.$$

Выражение (231) является биномиальным коэффициентом при $x_1^{n_1}, x_2^{n_2}, \dots, x_k^{n_k}$ в разложении $(x_1 + x_2 + \dots + x_k)^n$. Распространяя сумму на все значения n_1, \dots, n_k , мы получаем k^n (поставив вместо всех x_i единицы). Откуда вытекает $\sum W = 1$. Этим подтверждается необходимое условие, что сумма всех вероятностей должна равняться единице.

Наиболее вероятное распределение будет такое, при котором (231) будет наибольшим. Мы уже знаем, что это условие будет выполнено при $n_1 = n_2 = \dots = \frac{n}{k}$, т. е. при равномерном распределении точек скоростей по всей диаграмме. Но это условие не может соответствовать действительности. Мы сейчас увидим почему. В самом деле, мы не приняли в расчет, что сумма энергий всех молекул не может превосходить заданной величины. Пусть ϵ_1 — энергия любой молекулы в ds_1 , ϵ_2 — в ds_2 и т. д. Тогда должно соблюдаться следующее условие:

$$n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \dots + n_k \epsilon_k = \epsilon, \quad (232)$$

где ϵ — полная энергия, заключенная в данном количестве одноатомного газа.

Пусть мы производим подсчет по методу вытягивания шаров и сохраняем только те ряды чисел $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$, которые удовлетворяют (232), т. е. требованию данного количества энергии.

Если мы нашли два подобных распределения $\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$ и $\frac{n'!}{n'_1! n'_2! \dots n'_k!}$, то вероятности этих двух распределений будут относиться друг к другу, как только что приведенные выражения. Но какова будет вероятность каждого из этих состояний? Составим сумму всех $\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$. Так как из суммы всех вообще возможных величин часть будет отброшена как неудовлетворяющая требованию энергии, то ясно, что сумма выражений (231) будет меньше $\left(\frac{1}{k}\right)^n$. Пусть это число будет $A < \left(\frac{1}{k}\right)^n$. Тогда искомая вероятность будет:

$$W = \frac{1}{A} \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_k!}.$$

Каково же будет наиболее вероятное распределение? Так как A и n — постоянные числа, то наиболее вероятное распределение будет соответствовать минимуму выражения $n_1! n_2! \dots n_k!$. Подставляем вместо $n_i!$ их выражения по теореме Стирлинга, ограничиваясь $n_i^{n_i}$ и т. д. Взяв вместо произведения $n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dots$ логарифм этого выражения, мы приходим к выводу, что надо искать минимум выражения

$$H = n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 + \dots + n_k \ln n_k$$

при условиях:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_k = n \text{ и } n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_k \epsilon_k = \epsilon_0.$$

Но это совпадает с рассмотренным нами уже решением Больцмана о распределении Максвелла как наиболее вероятном распределении.

§ 18. H -теорема Больцмана

Заменим в выражении (222) a_i через $\nu f d\omega$ (мы теперь берем единицу объема с числом молекул в ней ν). Так как малые объемы ν заменяются теперь произведением дифференциалов, то и знак Σ надо будет заменить знаком \int . Итак:

$$\nu K_a = \sum_1^n \nu f d\omega \frac{\ln \nu f n d\omega}{\nu},$$

или

$$\nu K_a = \int \nu f d\omega \ln \nu f + \int \nu f d\omega \ln \frac{8l^3}{\nu}. \quad (233)$$

Так как последний интеграл есть величина постоянная, то

$$\nu K_a = H + \text{const}, \quad (234)$$

где

$$H = \int \nu f d\omega \ln \nu f. \quad (235)$$

Выражение (235) представляет собой функцию H Больцмана.

Выражение для νK_a , если взять его со знаком минус, является с точностью до постоянной логарифмом вероятности состояния Θ_a . Таким образом:

$$-\nu K_a = \ln \Theta_a + \text{const},$$

или

$$-H = \ln \Theta_a + \text{const}. \quad (236)$$

Отсюда ясно, так как установившееся состояние газа должно быть наиболее вероятным, Θ_a должно для установившегося состояния стремиться к максимуму. Наоборот, функция H при этом процессе должна стремиться к наименьшему своему значению. Это и составляет как раз содержание Больцмановской теоремы H .

Итак, возьмем производную по времени от функции

$$H = \int \nu f d\omega \ln \nu f.$$

Мы получаем:

$$\frac{dH}{dt} = \int (\ln \nu f + 1) \frac{\partial(\nu f)}{\partial t} d\omega.$$

Согласно основному уравнению кинетической теории

$$\frac{\partial(\nu f)}{\partial t} = \int \int (\nu^2 f' f'_1 - \nu^2 f f_1) \nu_i \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega_1,$$

поэтому

$$\frac{dH}{dt} = \int \int \int (\ln \nu f + 1) \nu^2 (f' f'_1 - f f_1) \nu \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (237)$$

Однако при вычислении функции H и ее производной по времени мы могли бы за типическую молекулу взять молекулу второй группы и написать:

$$H = \int \nu f_1 \ln \nu f_1 d\omega_1$$

и

$$\frac{dH}{dt} = \int (\ln \nu f_1 + 1) \frac{\partial(\nu f_1)}{\partial t} d\omega_1. \quad (238)$$

Что же касается $\frac{\partial(\nu f_1)}{\partial t}$, то мы можем написать выражение этой производной таким же путем, как мы раньше изображали производную $\frac{\partial(\nu f)}{\partial t}$ при выводе основного уравнения. В самом деле:

$$\frac{\partial(\nu f_1)}{\partial t} = \int \int \nu^2 (f' f'_1 - f f_1) \nu \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega, \quad (239)$$

так как $v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1 dt$ есть число столкновений между молекулами первой и второй групп. Мы раньше подсчитывали изменение числа молекул первой группы в результате столкновений не только с молекулами второй группы, но и с молекулами иных групп; поэтому мы интегрировали по $d\omega_1$. Теперь, вычисляя $\frac{\partial(vf_1)}{\partial t}$, мы подсчитываем изменение числа молекул второй группы в результате не только одних столкновений с молекулами первой группы, но и с молекулами каких угодно других групп; поэтому мы теперь выражение (239) интегрируем по $d\omega$, а не по $d\omega_1$.

Итак, мы можем написать то же самое выражение для $\frac{dH}{dt}$, взяв вторую группу молекул за типическую группу, следующим образом:

$$\frac{dH}{dt} = \int \int \int (\ln vf_1 + 1) v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (240)$$

Отсюда ясно, что за меру $\frac{dH}{dt}$ мы можем взять полусумму выражений (237) и (240), т. е.:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int \int \int (2 + \ln vf + \ln vf_1) v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (241)$$

Однако при подсчете $\frac{dH}{dt}$ и самой величины H мы могли бы исходить из столкновений обратного типа; тогда по аналогии с формулой (241) мы получим, заменяя по теореме Лиувилля (133) $d\omega' d\omega'_1$ через $d\omega d\omega_1$, следующее выражение:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int \int \int (2 + \ln v^2 f'f'_1) v^2 (ff_1 - f'f'_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1, \quad (242)$$

или, взяв среднюю арифметическую для выражений (241) и (242), находим для $\frac{dH}{dt}$ еще одно выражение:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int \int \int (\ln v^2 f'f'_1 - \ln v^2 ff_1) v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (243)$$

Из формулы (243) ясно, что если $v^2 f'f'_1 > v^2 ff_1$, то и $\ln v^2 f'f'_1 > \ln v^2 ff_1$, так как, если одно число больше другого, то и логарифмы их находятся в таком же отношении. И обратно, если вторая скобка в выражении (243) меньше нуля, то и первая также меньше нуля. Поэтому интеграл, состоящий из положительных элементов, будет всегда величиной поло-

жительной, а перед ним стоит знак минус. Поэтому $\frac{dH}{dt} < 0$ и $\frac{dH}{dt} = 0$ только тогда, когда $v^2 f'f'_1 = v^2 ff_1$, т. е. когда у нас будет распределение скоростей Максвелла. Итак, стационарное распределение есть распределение Максвелла (при поставленных условиях; если мы поставим условия, которые принимаются квантовой статистикой, то стационарным распределением будут распределения Ферми или Бозе-Эйнштейна). Таким образом, функция H всегда убывает; стационарна она только при распределении Максвелла.

Теорема H породила большую полемику. Многие считали, что H -теорема есть следствие одних только уравнений механики. А так как уравнения механики изображают обратимые процессы, то ввиду необратимого характера изменений, т. е. ввиду того, что всегда $\frac{dH}{dt} \leq 0$, полагали, что в доказательстве этой теоремы где-нибудь кроется ошибка. Мы знаем, однако, что функция H (236) связана с вероятностью состояния газа, а следовательно, теорема H не может основываться на одних только уравнениях механики. Где же, спрашивается, при доказательстве того, что $\frac{dH}{dt} \leq 0$, мы вносили что-либо, не входящее в область теоретической механики?

Ответ на этот вопрос заключается в следующем: выражения $\frac{\partial(vf)}{\partial t}$ и $\frac{\partial(vf_1)}{\partial t}$ и т. д. определяются из основного уравнения кинетической теории, а в этом уравнении делается подсчет изменений величины $vf d\omega dt$ и т. д., получающихся в результате столкновений. Число же столкновений подсчитывается на основе статистических методов. Кроме того, в любой механической задаче всегда имеются произвольные постоянные, определяемые начальными скоростями и начальным положением, а эти данные не вытекают из основ механики; эти начальные условия в разбираемом вопросе обрабатываются статистически. Вот почему H -теорема не является следствием одних только уравнений механики.

Подобное одностороннее течение процесса, состоящее в приближении к некоторому стационарному состоянию, Больцман для наглядности демонстрирует на следующей модели. Представим себе (рис. 35) в закрытом ящике шары, уложенные в два ряда, — внизу белые шары, вверху черные. Представим себе далее, что ящик начинают встряхивать. Совершенно ясно, что с течением времени распределение шаров будет стремиться к полному перемешиванию черных и белых шаров, т. е. мы будем наблюдать как бы стремление

к некоторому стационарному состоянию в нашей механической системе. Суть дела здесь в том же, о чем у нас уже была речь: данная система подчиняется не одним только уравнениям механики; при большом числе шаров мы имеем дело с большим числом начальных условий, с начальными скоростями, которые будут различны у разных шаров и будут зависеть от характера встряхивания ящика.

В заключение остановимся на двух возражениях, которые были сделаны Больцману; одно возражение было сделано Лошмидтом, другое — Пуанкаре.

Остановимся сначала на возражении Лошмидта. Пусть мы имеем состояние газа, далекое от состояния Максвелла, и пусть этому состоянию соответствует значение функции H_1 ;



Рис. 35.

так как функция H может только убывать, то следующие состояния газа будут характеризоваться величинами H_2, H_3 и т. д. до H_n , причем пусть H_n соответствует достигнутому в конце концов распределению Максвелла. Если мы в газе, состоянии которого характеризуется величиной H_n , изменим все скорости на прямо противоположные, мы получим со-

стояние газа H'_n столь же вероятное, как и то, которое характеризуется величиной H_n , так как ведь вообще никаких преобладающих направлений для скоростей не существует. Но что же будет дальше? Раз мы изменили скорости на прямо противоположные, то из состояния, характеризуемого H'_n , мы в обратном порядке должны пройти все состояния до состояний, характеризуемых значениями H_3, H_2 и, наконец, H_1 . Так как состояния H_n и H'_n одинаково вероятны, то, следовательно, столь же вероятно, что мы от состояния H_1 , не соответствующего состоянию Максвелла, придем к максвелловскому состоянию, сколь вероятен и обратный переход от состояния H'_n , соответствующего распределению Максвелла, к состоянию H_1 , отличающемуся от максвелловского распределения.

Это возражение, основанное на изменении всех скоростей на прямо противоположные или на обращении всех скоростей, по-немецки выражается коротко одним словом *Umkehrpawnd*.

Второе возражение, впервые сформулированное Пуанкаре, сводится к следующему. Пусть газ заключен в некотором объеме V . Число молекул очень велико, но не бесконечно. Пусть мы достигли максвелловского распределения, отправляясь от состояния, сильно отличающегося от распределения

Максвелла. Скорости и положения молекул будут непрерывно изменяться, тогда состояние газа будет также непрерывно изменяться, оставаясь в основном распределении Максвелла. Но через достаточно длинный промежуток времени первое состояние, от которого мы исходили, должно повториться; произойдет это потому, что распределение, соответствующее исходному состоянию, хотя и редко случающееся явление, но все же это распределение является одним из возможных. Поэтому, если мы исходим из мало вероятного состояния, то через достаточно длинный промежуток времени это мало вероятное состояние должно повториться, и мы, следовательно, от мало вероятного состояния в конце концов приходим опять к мало вероятному; значит, никакого установившегося ста-

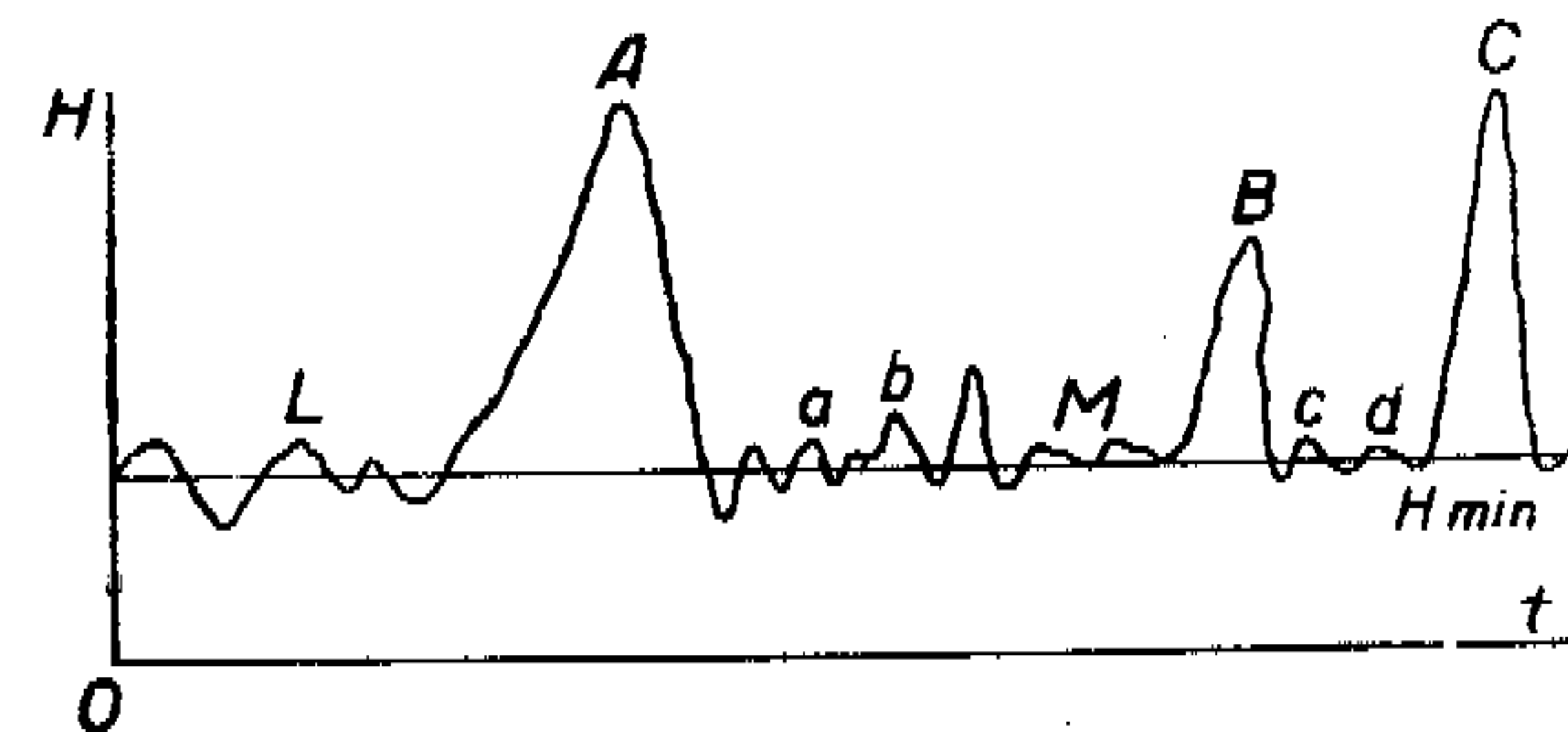


Рис. 36.

ционарного состояния, о котором говорит Больцман, быть не может.

Больцман опроверг оба эти возражения тем, что он в основном признал их правильными. Для того чтобы яснее видеть, в чем суть возражений Больцмана, рассмотрим график функции H , изображенный на рисунке 36.

Пусть мы в примере Лошмидта исходим из мало вероятного состояния A , когда значение H значительно отличается от минимального, и через некоторый промежуток времени приходим к минимальному значению M . Изменив направления всех скоростей, мы неизбежно придем обратно в A ; в этом отношении Больцман не спорит с Лошмидтом. Но что же будет дальше? Дальше будет то, что, идя по диаграмме в обратном направлении, мы приходим в область L , соответствующую распределению Максвелла! Таким образом, Больцман не возражает против возможности появления состояния, как угодно отличающегося от распределения Максвелла. Он утверждает только одно, что система в течение неизмеримо более долгих промежутков времени будет пребывать в состояниях, близких распределению Максвелла, и только в течение незначительного времени состояние будет отличаться от распределения Максвелла; притом эти проме-

жутки времени будут тем меньше, чем больше это состояние отличается от распределения Максвелла.

Тем же путем можно опровергнуть возражение Пуанкаре. Больцман соглашается, что состояние A (исходное, отличающееся от максвелловского) повторяется (состояния B и C на рис. 36), но повторяется чрезвычайно редко. Самое важное, что после появления состояний A , B и C мы через очень короткий промежуток времени возвращаемся опять к распределению Максвелла; наш газ в течение подавляюще длинных периодов своей истории находится в состоянии, соответствующем распределению Максвелла, и только в течение очень кратких периодов своей истории его состояние заметно отличается от распределения Максвелла; при этом эти периоды тем меньше, чем больше будет отличие от распределения Максвелла.

Для того чтобы рассуждения Больцмана имели силу, надо доказать, что возвращение состояний A , B и C происходит через очень большие промежутки времени. Больцман показал, что все частицы газа возвращаются одновременно к своему первоначальному состоянию через огромнейшие промежутки времени. Однако Больцман не доказал, что мало вероятные состояния, которые не обязательно могут осуществляться безусловно теми же самыми молекулами, повторяются также только через огромные промежутки времени. Ведь вовсе не надо, чтобы при каком-либо мало вероятном состоянии каждая молекула попала на прежнее место. Одно и то же состояние газа можно осуществить различными способами. Для полной убедительности надо доказать, что и с этой поправкой мало вероятные состояния возникают крайне редко. Этого доказательства Больцман не дал; это доказательство было дано, как мы увидим в дальнейшем, последователем Больцмана — М. Смолуховским.

§ 19. Энтропия и вероятность

Рассмотренная нами в предыдущем параграфе знаменитая H -теорема Больцмана теснейшим образом связана со статистическим истолкованием второго принципа термодинамики. Покажем это на примере одноатомного газа, состояние которого определяется распределением скоростей Максвелла. Вычислим сначала функцию H для этого случая.

Вставляя в выражение $H = \int \nu f d\omega \ln \nu f$ функцию Максвелла $\nu f = \nu \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmc^2}$ и замечая, что в этом случае

$$\ln \nu f = \ln \nu \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} - hmc^2,$$

мы получаем:

$$H = \int \left[\ln \nu \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} - hmc^2 \right] \nu f d\omega.$$

Так как

$$\int \nu f d\omega = \nu \quad \text{и} \quad \int c^2 \nu f d\omega = \nu \bar{c}^2,$$

то

$$H = \nu \ln \rho \sqrt{\frac{h^3 m^3}{m^2 \pi^3}} - \nu h m \frac{3}{2 h m},$$

или

$$H = \nu \ln \rho \sqrt{\frac{8 h^3 m^3}{8 m^2 \pi^3}} + \text{const.} \quad (244)$$

Отсюда на основании формулы (82) имеем:

$$H = \nu \ln \rho \sqrt{\frac{M^3}{8 \pi^3 R^3 T^3 m^2}} + \text{const.}$$

или

$$H = \nu \ln \rho T^{-\frac{3}{2}} + \text{const.}$$

Кроме того, мы уже знаем, что H с точностью до постоянной равняется со знаком минус логарифму вероятности состояния Θ_a (236):

$$-H = \ln \Theta_a + \text{const.} \quad (245)$$

причем

$$H = -\nu \ln \rho^{-1} T^{\frac{3}{2}} + \text{const.};$$

отсюда:

$$\ln \Theta_a = \nu \ln \rho^{-1} T^{\frac{3}{2}} + \text{const.} \quad (246)$$

Подсчитаем теперь величину энтропии. Возьмем k_1 граммов одноатомного газа. Кинетическая энергия теплового движения будет:

$$U = \frac{k_1 \bar{c}^2}{2},$$

где $k_1 = \rho V$ (ρ — плотность, V — объем k_1 граммов газа). Вставляя эти выражения в уравнение первого принципа термодинамики $\delta Q = dV + p dV$, имеем:

$$\delta Q = \frac{k_1}{2} d\bar{c}^2 + p k_1 d\left(\frac{1}{\rho}\right).$$

Вставляя сюда $\bar{c}^2 = \frac{3RT}{M}$ и $p = \frac{RT}{M} \rho$, находим:

$$\delta Q = \frac{3}{2} k_1 \frac{R}{M} dT - \frac{RT}{M} k_1 \frac{d\rho}{\rho} \quad \text{и} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = k_1 \frac{R}{M} \left(\frac{3}{2} \frac{dT}{T} - \frac{d\rho}{\rho} \right).$$

Отсюда:

$$S = k_1 \frac{R}{M} \ln T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1} + \text{const.} \quad (247)$$

Вычислим теперь величину энтропии для единицы объема газа. Тогда $k_1 = \rho = m\nu$, и формула (247) принимает вид:

$$S = \nu \frac{R}{N} \ln T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1} + \text{const.}$$

или

$$S = k\nu \ln T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1} + \text{const.}$$

Сравнивая полученное нами выражение с формулами (245) и (246), мы находим:

$$S = -kH + \text{const.}$$

или

$$S = k \ln \Theta_a + \text{const.} \quad (248)$$

т. е. энтропия одноатомного газа пропорциональна логарифму вероятности, а множитель пропорциональности $k = \frac{R}{N}$ есть постоянная Больцмана.

Таким образом, принцип возрастания энтропии с этой точки зрения показывает, что наша система переходит от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным. Правда, мы это доказали только для случая одноатомного газа. Однако дальнейшие обобщения уже не представляют собой труда.

Если мы на основе доказанной нами связи энтропии одноатомного газа с вероятностью его состояния будем исходить из того, что энтропия какой-либо системы является функцией вероятности состояния этой системы, то на основе общих свойств энтропии и вероятности легко пайти вид функциональной зависимости:

$$S = f(w),$$

где S — энтропия и w — вероятность.

В самом деле, пусть данная система разделена на две части. Тогда энтропия всей системы будет равна, как это известно из основ термодинамики, сумме энтропий ее составных частей, т. е. $S = S_1 + S_2$. Но, с другой стороны, обозначая вероятности состояний составных частей через w_1 и

w_2 , мы для вероятности состояния всей системы должны получить $w = w_1 w_2$ (как вероятности сложного события, состоящего из одновременного осуществления двух событий, вероятности которых w_1 и w_2). Из сказанного имеем:)

$$f(w_1) + f(w_2) = f(w_1 w_2).$$

Дифференцируя полученное равенство один раз по w_1 и другой раз по w_2 , мы находим следующие два равенства:)

$$f'(w_1) = f'(w_1 w_2) w_2 \quad \text{и} \quad f'(w_2) = f'(w_1 w_2) w_1;$$

откуда, умножая первое из полученных уравнений на w_1 , а второе на w_2 и сравнивая их, имеем:

$$w_1 f'(w_1) = w_2 f'(w_2). \quad (249)$$

Далее, так как w_1 и w_2 независимы друг от друга и так как разделение нашей системы на ее составные части вполне произвольно и система наша может состоять из каких угодно тел, мы в общем случае имеем:

$$w f'(w) = k, \quad (250)$$

где k — универсальная постоянная. Так как $f'(w) = \frac{dS}{dw}$, то на основании формулы (250) следует:

$$S = k \ln w + c. \quad (251)$$

Так как k — постоянная универсальная, то достаточно найти ее для какого-либо частного случая, а это мы ведь и сделали для случая одноатомного газа; и мы видели в выражении (248), что эта постоянная равна постоянной Больцмана. Таким образом, второй принцип термодинамики с этой точки зрения является выводом из молекулярной статистики; второй принцип показывает нам то, что должно быть в подавляющем большинстве случаев, но не безусловно всегда.

Таким образом, явления, которые ведут к уменьшению вероятности и стало быть к уменьшению энтропии (при не обратимом адиабатном процессе), не являются абсолютно невозможными, а всегда только очень мало вероятными.

Вывод этот имеет огромное философское значение и в корне подрывает так называемую теорию тепловой смерти вселенной. К этому вопросу мы еще вернемся в связи с изложением теории необратимых явлений М. Смолуховского.