

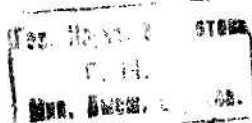
На дом не выдается

А. К. ТИМИРЯЗЕВ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МАТЕРИИ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
Москва — 1956



539

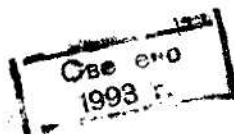
Т. 411

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-

¹ В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 142.

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

принципиально 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 знаковыми 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, вовсе 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 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. Предводителя, 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 $\varepsilon = \nu$.

Глава первая

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 Левкипп 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 ослах) 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 взаимодействия 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 Герпата 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-

эфира, химические атомы, массы, небесные тела) являются различными узловыми точками, которые обуславливают различные качественные формы существования у всеобщей материи...” (Ф. Энгельс, Дialectика 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.

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 революции 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.

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

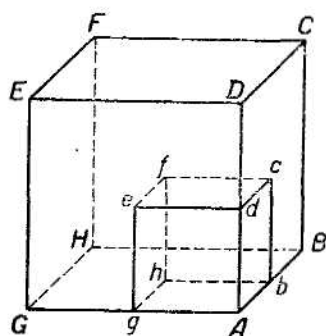


Рис. 1.

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 $Abcdefhg$ 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 четверо меньшую грань $abcd$, отчего давление, т. е. сумма импульсов, отнесенная к единице времени и к единице площади, возрастает четверо. 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 $\varphi = \frac{1}{8} V$ на $P = 8p$, находим:

$$P\varphi = pV,$$

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 $\sigma u dt$, 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

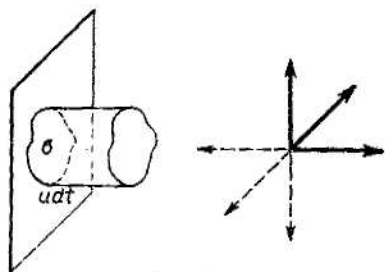


Рис. 2.

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:

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

Строгий вывод формулы (1) дает только вместо u^2 среднее значение $\bar{u}^2$, так как молекулы движутся 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 $v = \frac{n}{\rho}$, мы получим из формулы (1):

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

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:

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

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, $vm = p$ — плотности газа; вставляя это выражение в формулу (1), мы находим:

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

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
"	100	719
Углекислый газ . .	0	393
Азот	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

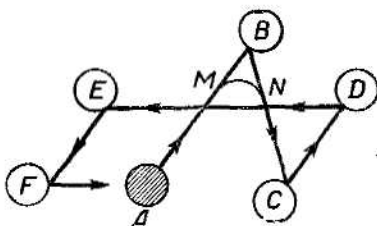


Рис. 3.

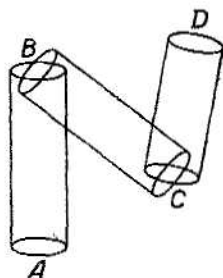


Рис. 4.

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 v , тем больше z и тем меньше λ . Это и понятно, — чем больше v , 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 v 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:

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

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:

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

Мы видим, что более строгий подсчет приводит только к несколько иному числовому множителю. Зависимость же λ от σ и v 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,

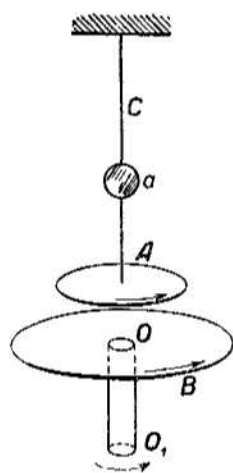


Рис. 5.

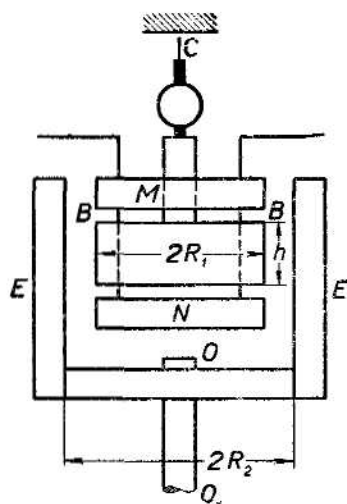


Рис. 6.

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

рисунке 6. Цилиндр BB , подвешенный на тонкой проволоке C , снабжен охранными кольцами M и N для того, чтобы избежать усложнений 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 пробела, 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 . Повесив один за другим добавочные грузы,

отнесенная к квадратному сантиметру поверхности, будет равна:

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

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 $\frac{vu}{6}$. 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 LQ 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 $D\alpha$.

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 уравнивают 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 лишний раз подтверждает высказанную нами мысль о пользе приближенных выводов для первого знакомства с кинетической тео-

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 вызывать 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?

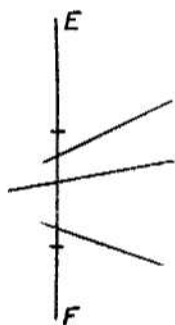


Рис. 8.

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 ,

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 и σ и v . Теперь мы знаем, что σ есть величина порядка 10^{-8} см, а v по современным данным Милликена равняется $(2,705 \pm 0,002) 10^{19}$.

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

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

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

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

Приравнивая 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 cm^2 плоскости EF , считали, что молекулярная скорость и в том, и в другом слое равна v . 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, проходящиеся 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

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

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

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_0C_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.

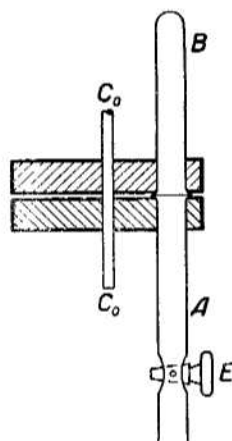


Рис. 9.

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

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

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 представлениям 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 по преимуществу 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.

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

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.

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

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 см^2 пройдут все $v v_1$ электронов, расположенных в призме с основанием в 1 см^2 и высотой в v_1 , а количество прошедшего через 1 см^2 электричества будет выражаться формулой (40). Вставив в формулу (40) значение v_1 по формуле (39), мы получим:

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

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

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

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:

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

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

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

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

Г. А. Лорентц решил ту же задачу нахождения $\frac{K}{T}$, 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 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

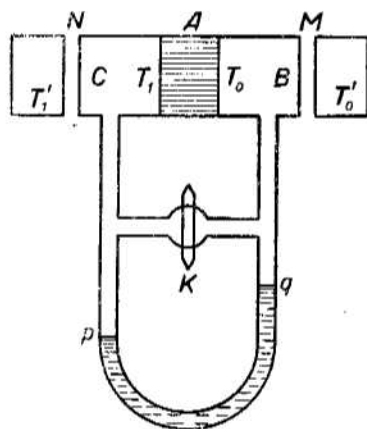


Рис. 10.

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 v_0 , а при температуре T_1 — через v_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:

$$\frac{v_0 u_0}{6} = \frac{v_1 u_1}{6},$$

или

$$v_0 u_0 = v_1 u_1. \quad (45)$$

Давления в сосудах В и С выразятся на основании формулы (1) следующим образом:

$$p_1 = \frac{1}{3} v_1 m u_1^2 \text{ и } p_0 = \frac{1}{3} v_0 m u_0^2. \quad (46)$$

Отсюда находим:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = \frac{v_1 u_1^2 - v_0 u_0^2}{v_0 u_0^2}. \quad (47)$$

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

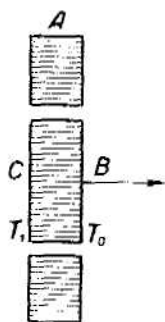


Рис. 11.

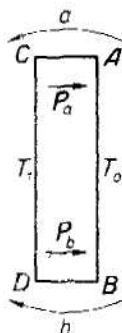


Рис. 12.

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 Кнудсеном 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 Кнудсеном¹ 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 M. Knudsen. *Ann. d. Phys.*, 1910, 32, 809; 1911, 36, 876.

² H. A. 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 Кнудсеном, 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, 446.

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

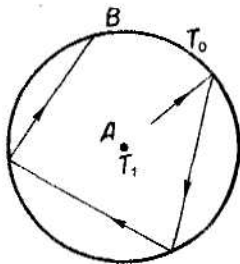


Рис. 13.

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 накаливаемого волоска. Так как f — малая дробь, то T гораздо ближе к T_0 — температуре стенки, чем к температуре накаливаемого волоска. Отсюда ясно, что при переходе от накаливаемого 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.

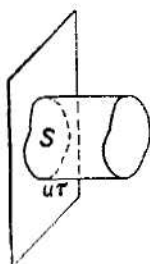


Рис. 14.

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 $u\tau$, 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:

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

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 , равном 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:

$$P_{S,ut} = S \frac{Nmu^2}{3V} \cdot \frac{1 - \frac{2}{3}\pi \frac{N\sigma^3}{V}}{1 - \frac{4}{3}\pi \frac{N\sigma^3}{V}} = \frac{Nmu^2}{3V} St \frac{1}{1 - \frac{2}{3}\pi \frac{N\sigma^3}{V}}. \quad (59)$$

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

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

или

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

т. е. b равняется учетверенному объему молекул, находящимся 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

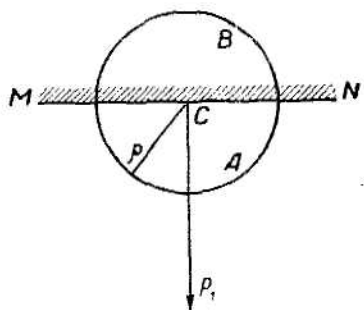


Рис. 15.

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 уравнивают 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.

Глава вторая

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 скоростей, лежащими в интервалах от u до $u + du$ и от v до $v + dv$ и от w до $w + dw$, выразится так:

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

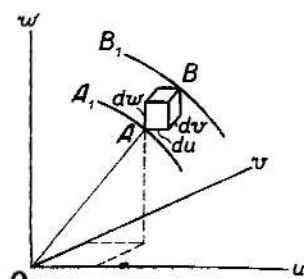


Рис. 16.

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, положив

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

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

$x = \sqrt{hm}u$, 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:

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

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 $\nu f(u) f(v) f(w)$. Мы получим тогда

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

Обычно кривой Максвелла называют кривую, выражающуюся уравнением:

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

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 дифференцированием 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 приходиться наибольшее число молекул. Наиболее вероятная скорость определится как скорость, при которой выражение $t = e^{-hmc^2} c^2$ принимает максимальное зна-

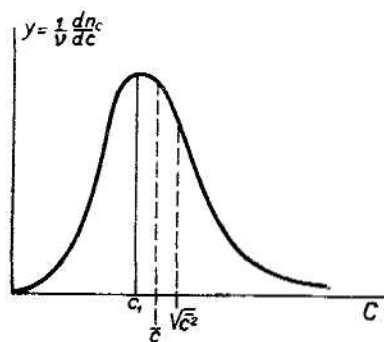


Рис. 17.

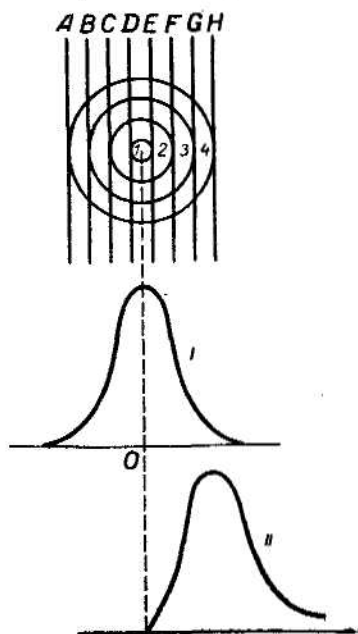


Рис. 18.

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:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c d n_c}{\int_0^{\infty} d n_c} = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} \int_0^{\infty} c^3 e^{-h m c^2} d c = \frac{2}{\sqrt{\pi h m}}.$$

Итак:

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

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

Итак:

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

Когда мы упрощенным способом выводили основное уравнение $pV = \frac{1}{3} N m u^2$, 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 :

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

отсюда получим следующие важные соотношения. Прежде всего

$$\frac{m \bar{c}^2}{2} = \frac{3R}{2N} T = \frac{3}{2} k T, \quad (81)$$

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:

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

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 $\bar{n}$, 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:

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

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 покроются 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 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 печке помещается чистый висмут (О 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 АВ в те моменты, когда отверстие s_0 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

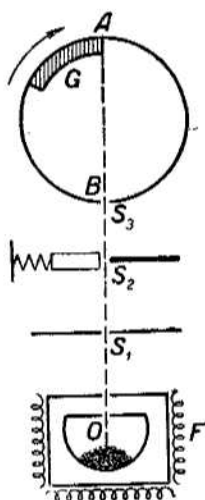


Рис. 19.

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-

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 Bj_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 $n dx$ 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-

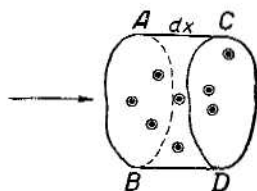


Рис. 20.

ний всех $v dx$ 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 $\pi\sigma^2 v dx$; площадь же на основании, которую молекулы „не застилают“, будет равна $1 - \pi\sigma^2 v dx$; 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:

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

Сравнивая (89) с найденным ранее выражением, находим:

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

отсюда

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

После интегрирования получим:

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

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:

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

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 $v_x = vW(x) = ve^{-\pi\sigma^2 v x}$ вычесть

$$v_x + dv_x = vW(x + dx) = ve^{-\pi\sigma^2 v x} (1 - \pi\sigma^2 v dx),$$

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

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

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

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

(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 проделанный 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 $W = e^{-\frac{x}{\lambda}} = e^{-\frac{x}{\lambda}}$ 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 $\pi\sigma^2 n e^{-\pi\sigma^2 n x} dx$ 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

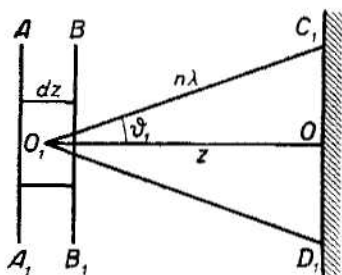


Рис. 21.

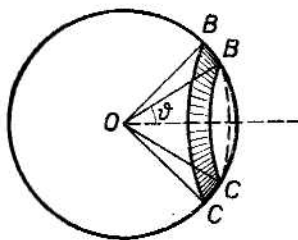


Рис. 22.

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:

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

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)

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

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.

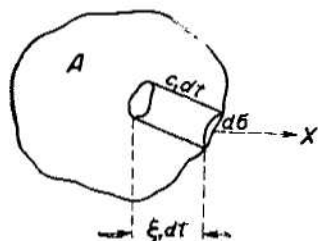


Рис. 23.

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 $v_1 d\sigma \xi_1$, а сообщенный ими импульс равен $2m\xi_1^2 v_1 d\sigma$. Сила, приложенная к $d\sigma$, будет равна

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

а давление

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

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 $v_1, v_2, v_3, \dots$ 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:

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

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):

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

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.

Глава третья

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 (A) и (B), 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 dt ; в то же время другие молекулы, обладающие скоростями, удовлетворяющими условию (B), могут влететь в элемент dt . 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 dt , но не удовлетворяющие условию (B), могут под влиянием поля получить скорости, соответствующие условию (B); точно так же некоторые из молекул, которые удовлетворяли условию (B), 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 (B), 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 dt , но имела скорость, не соответствующую условию (B), после столкновения в объеме dt могла получить скорость, удовлетворяю-

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

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

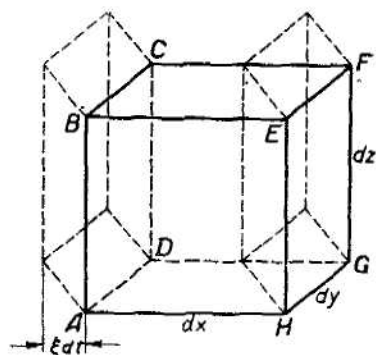


Рис. 24.

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:

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

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 скоростей 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, приравнявая 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 φ (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:

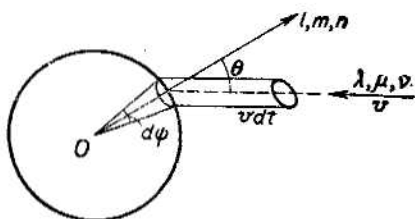


Рис. 25.

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

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 (А) и (В), другой — условиям (А) и (В₁) и линия центров имеет выбранное нами направление, надо на всех $\varphi d\omega dt$ 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:

$$\int \varphi d\omega dt \sigma^2 d\psi v dt \cos \theta. \quad (120)$$

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:

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

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 взаимодействиями 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

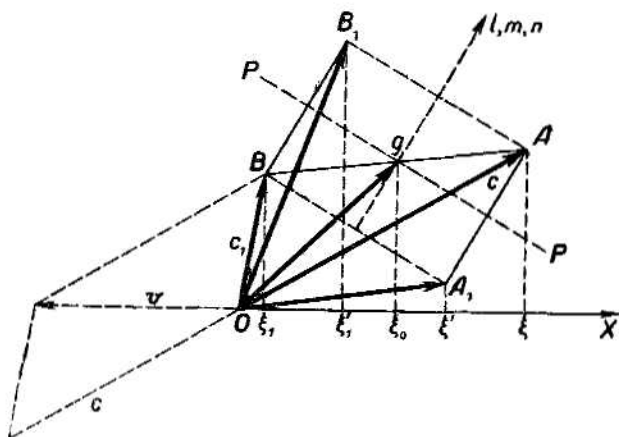


Рис. 26.

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

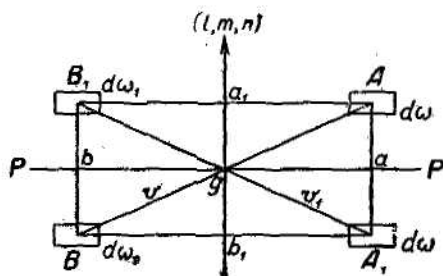


Рис. 27.

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),

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

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

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

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:

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

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

Рис. 28.

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

54

Предположим, что в какой-нибудь интеграл у нас входят переменные $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1$ и ζ'_1 и их дифференциалы $d\xi', d\eta', d\zeta', d\xi'_1, d\eta'_1, d\zeta'_1$, а мы хотим замесить эти переменные переменными ξ, η и т. д. Тогда ясно, что с помощью выражений, аналогичных выражению (127), мы во всей подинтегральной 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

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

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 $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$. Прodelаем теперь следующее построение: зададимся значениями ξ', η', ζ' ,

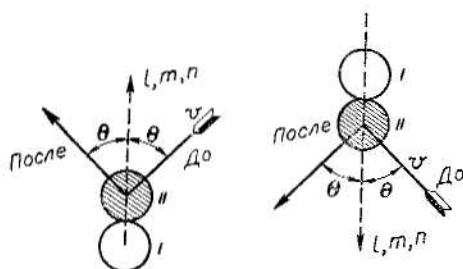


Рис. 29.

$\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ и изменим направление линии центров на прямо противоположное. Прodelывая все построения (которые будут теми же построениями, какие мы прodelали 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,

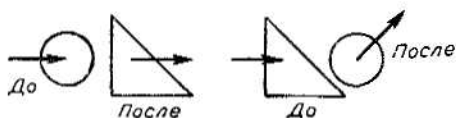


Рис. 30.

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:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (vf)}{\partial t} = & - \left(\xi \frac{\partial}{\partial x} + \eta \frac{\partial}{\partial y} + \zeta \frac{\partial}{\partial z} \right) vf - \left(X \frac{\partial}{\partial \xi} + Y \frac{\partial}{\partial \eta} + Z \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) vf + \\ & + \int_{\psi} \int_{\omega_2} v^2 (f'f_1' - ff_1) v \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega_1. \end{aligned} \quad (137)$$

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 см³ будет v_1 и функция распределения F , то к правой части формулы (136) надо добавить член

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

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

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 $v f$ через $v F_1$. 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:

$$d\omega \, dv \, dt \int_{\omega_1}^{2\pi} \int_0^{\sigma} \int_0^{\sigma} v^2 (f' f'_1 - f f_1) \, d\omega \, dv \, ds \, db \, db, \quad (138)$$

смысл которого мы сейчас разберем.

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

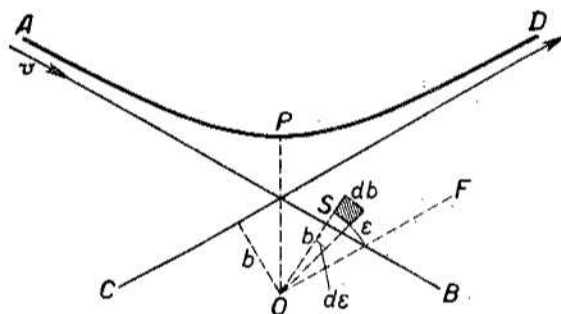


Рис. 31.

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 $b d\varepsilon db$. Умножив эту площадку на $v dt$, мы получим объем $v dt b d\varepsilon db$. Все молекулы числом $\nu f_1 d\omega_1$ 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 $\nu f d\omega dt v dt b db d\varepsilon \nu f_1 d\omega_1$.

Аналогичным путем подсчитываем число обратных встреч молекул. Это число будет $\nu f' d\omega' dt v dt b db' d\varepsilon \nu f'_1 d\omega'_1$, 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

$$\begin{aligned} & \int_{\omega_2} \int_{\psi_1} \nu \nu_1 (f' F'_1 - f F_1) \sigma'^2 d\psi_1 v_1 \cos \theta d\omega_2 + \\ & + \int_{\omega_1} \int_{\psi} \nu^2 (f' f'_1 - f f_1) v \cos \theta \sigma^2 d\psi d\omega_1 = 0. \end{aligned} \quad (139)$$

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

$$f'F_1 - fF_1' = 0 \text{ и } f'f_1' - ff_1 = 0. \quad (140)$$

f и F — функции скоростей. Предположим, что $f = e^{\varphi(mc^2)}$ и $F = e^{\Phi(m_1c_1'^2)}$; логарифмируя выражение $f_1'F_1' = ff_1'$, находим:

$$\varphi(mc_1'^2) + \Phi(m_1c_1'^2) = \varphi(mc^2) + \Phi(m_1c_1^2). \quad (141)$$

Вводя обозначения: $mc^2 = x$, $m_1c_1^2 = y$ и $mc_1'^2 = z$, мы на основании закона сохранения живой силы при упругом ударе имеем $m_1c_1'^2 = x + y - z$. 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:

$$f = Ae^{-hx} = Ae^{-hmc^2} \text{ и } F = A_1e^{-hm_1c_1'^2}. \quad (144)$$

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:

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

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

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

Уравнения (151) позволяют определить новые постоянные U_0 , V_0 , W_0 и α_6 через старые постоянные: α_1 , α_2 , α_3 , α_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:

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

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

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

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 ,

У, 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 невольно 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 $\xi', \dots, \zeta'_1$ — зна-

чения переменных после столкновения не изменяются, меняются только величины до столкновения, этого можно добиться, изменяя l , m , 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:

$$\left. \begin{aligned} md\xi + m_1 d\xi_1 &= 0 \\ md\eta + m_1 d\eta_1 &= 0 \\ md\zeta + m_1 d\zeta_1 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (159)$$

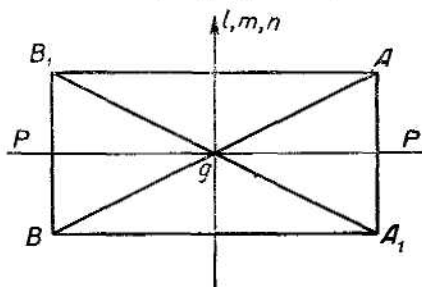


Рис. 32.

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

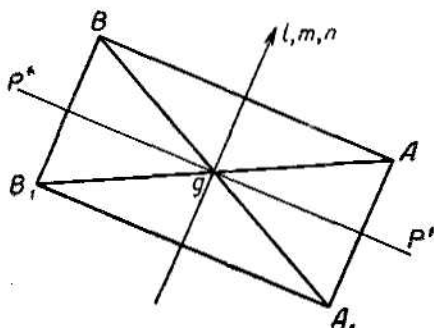


Рис. 33.

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

Итак, мы получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_1}{\partial \xi} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \xi_1} + Qm(\xi - \xi_1) &= 0, & \frac{\partial g_1}{\partial \eta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \eta_1} + \\ + Qm(\eta - \eta_1) &= 0, & \frac{\partial g_1}{\partial \zeta} - \frac{m}{m_1} \frac{\partial g_2}{\partial \zeta_1} + Qm(\zeta - \zeta_1) &= 0, \end{aligned}$$

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 :

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

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 ,

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

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

$$\psi f = v_0 f_0 e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad (169)$$

где h — постоянная, а от координат зависит только $v_0 f_0$. 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 $v^2 f' f'_1 - v^2 f f_1 = 0$. Поэтому при подстановке выражения для ψf 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 $\frac{\partial(\psi f)}{\partial t}$.

Поэтому результат подстановки представится в следующем виде:

$$\begin{aligned} & e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \left[\xi \frac{\partial(v_0 f_0)}{\partial x} + \eta \frac{\partial(v_0 f_0)}{\partial y} + \zeta \frac{\partial(v_0 f_0)}{\partial z} \right] - \\ & - v_0 f_0 [X 2hm\xi + Y 2hm\eta + Z 2hm\zeta] e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 0. \quad (170) \end{aligned}$$

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

$$\xi \left[\frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial x} - 2hm X v_0 f_0 \right] + \eta \left[\frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial y} - 2hm Y v_0 f_0 \right] + \zeta \left[\frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial z} - 2hm Z v_0 f_0 \right] = 0.$$

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{v_0 f_0} \frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial x} &= 2hmX, \\ \frac{1}{v_0 f_0} \frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial y} &= 2hmY, \\ \frac{1}{v_0 f_0} \frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial z} &= 2hmZ. \end{aligned} \right\} \quad (171)$$

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{v_0 f_0} \frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial x} &= -2hm \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \\ \frac{1}{v_0 f_0} \frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial y} &= -2hm \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \\ \frac{1}{v_0 f_0} \frac{\partial (v_0 f_0)}{\partial z} &= -2hm \frac{\partial \Phi}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (172)$$

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

$$v_0 f_0 = Ce^{-2hm\Phi}; \quad (173)$$

поэтому искомая функция распределения выразится таким образом:

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

Подсчитаем сейчас с помощью формулы (174) величину плотности:

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

Пусть для некоторого значения потенциальной функции плотность будет ρ_0 ; тогда

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

отсюда:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{v}{v_0} = e^{-2hm(\Phi - \Phi_0)}. \quad (176)$$

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 v 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 $v = \frac{1}{2} v_0$, мы можем найти число Авогадро N . Этот способ определения N возможен только тогда, когда наряду с измерением ρ или v 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:

$$\frac{v}{v_0} = e^{-\frac{Ng}{RT} \frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_0) (z - z_0)}. \quad (178)$$

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 $v = \frac{1}{2} v_0$, число, равное только 30μ , или $0,03$ мм.

Заметим, между прочим, что выражение (178) можно получить непосредственно, предполагая, что соотношение $\rho = \frac{1}{3} v m \bar{c}^2$ 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.

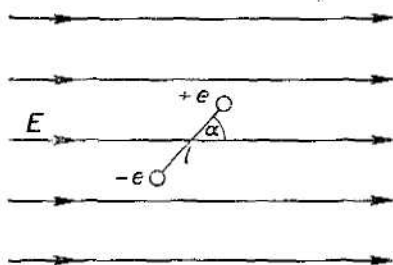


Рис. 34.

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

Рассмотрим жесткий диполь (рис. 34) с моментом $p_0 = le$, 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:

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

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:

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

Введем обозначение:

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

Тогда

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

Общее число диполей, рассчитанное на 1 см³, будет $\nu = A_0 J_0$, где

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

Подсчитаем теперь общую величину поляризаций:

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

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:

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

где $L(b)$ — функция Ланжевена:

$$\begin{aligned} L(b) &= \frac{e^b + e^{-b}}{e^b - e^{-b}} - \frac{1}{b} = \operatorname{ctg} \operatorname{hyp} b - \frac{1}{b}; \\ \frac{e^b + e^{-b}}{2} &= \cosh b \quad \text{и} \quad \frac{e^b - e^{-b}}{2} = \sinh b. \end{aligned}$$

Рассмотрим предельные случаи.

а. Пусть $b \rightarrow \infty$. Так как $b = \frac{N p_0 E e}{RT}$, 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, $J \underset{b \rightarrow \infty}{=} p_0 v$, т. е. поляризация равна сумме моментов всех чистид. 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 Ланжевеном в 1905 году для объяснения процесса намагничивания (в то время усложнение, вызванное теорией квант, еще не было изучено). В настоящее время теория 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 $J = p_0 \nu \left[\frac{1 + e^{-2b}}{1 - e^{-2b}} - \frac{1}{b} \right]$. Разложим показательные функции:

$$J = p_0 \nu \left[\frac{1 + 1 - 2b + 2b^2 - \frac{4}{3}b^3 + \dots}{2b - 2b^3 + \frac{4}{3}b^5 - \dots} - \frac{1}{b} \right] =$$

$$= \nu p_0 \frac{\frac{2}{3}b^3 - \frac{4}{3}b^5}{2b^2} = \frac{\nu p_0 b}{3}. \quad (195)$$

Итак:

$$\lim_{b \rightarrow 0} J = \frac{\nu_0 p_0 b}{3} = \frac{\nu p_0}{3} \frac{Np_0 E}{RT}.$$

Обозначим $J = kE$, где k — коэффициент электризации, аналогичный коэффициенту намагничения, или коэффициенту восприимчивости. Теория Ланжевена дает для этого коэффициента величину $k = \frac{\nu Np_0^2}{3RT}$, 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:

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

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

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

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 *флуктуаций*, 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-

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:

$$\int_1^n \ln x \, dx = \left|_1^n \ln x \cdot x - \int_1^n dx \right| = \left|_1^n x \ln x \right| - \left|_1^n x \right| = n \ln n - n + 1.$$

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:

$$(x_2 - x_1) \ln x_1 + (x_3 - x_2) \ln x_2 + \\ + (x_4 - x_3) \ln x_3 + \dots + (x_{n+1} - x_n) \ln x_n,$$

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

$$\ln \frac{na_1}{N} + 1 + k + \frac{1}{2a_1} = 0. \quad (215)$$

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^3 . 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 $\frac{n}{N} \alpha$:

$$\frac{\alpha_i^3 \left(\frac{n}{N} \right)^2}{\alpha_i^2 \left(\frac{n}{N} \right)} \rightarrow \frac{\alpha_i}{\frac{N}{n}}.$$

Если $\alpha_i \ll \frac{N}{n}$, то из полученного вывода вытекает, что значение ряда и его знак определяются первым членом (не

считая $\Sigma \alpha_i$), а этот первый член $\frac{1}{2} \left(\frac{n}{N} \right) \sum_1^n \alpha_i^2$ — существенно положительный. Итак, при всех $\alpha_i = \frac{N}{n}$ все $\alpha_i = 0$ и $NK_a = 0$; при α_i малых, но не равных нулю, $NK_a > 0$; следовательно, решение $\alpha_i = \frac{N}{n}$ соответствует минимуму NK_a и максимуму Θ_a . Далее, если α_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 ϑ ; кроме того, при первом выводе распределения Максвелла (глава вторая) роль ϑ играло произведение $du dv d\omega = d\omega$, 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 вероятна 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 $\sum_i a_i = E_n$, 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 Лоренцем 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 заданных величин. 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:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_k = n \text{ и } n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_k \varepsilon_k = \varepsilon.$$

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:

$$\nu K_a = \sum_i \nu f d\omega \frac{\ln \nu f n d\omega}{\nu},$$

или

$$\nu K_a = \int_{\omega} \nu f d\omega \ln \nu f + \int_{\omega} \nu f d\omega \ln \frac{8l^3}{\nu}. \quad (233)$$

Так как последний интеграл есть величина постоянная, то

$$\nu K_a = H + \text{const}, \quad (234)$$

где

$$H = \int_{\omega} \nu f d\omega \ln \nu f. \quad (235)$$

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

$$H = \int_{\omega} \nu f d\omega \ln \nu f.$$

Мы получаем:

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\omega} (\ln \nu f + 1) \frac{\partial(\nu f)}{\partial t} d\omega.$$

Согласно основному уравнению кинетической теории

$$\frac{\partial(\nu f)}{\partial t} = \int_{\omega_1} \int_{\psi} (\nu^2 f' f'_1 - \nu^2 f f_1) \nu' \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega_1,$$

поэтому

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\omega} \int_{\omega_1} \int_{\psi} (\ln \nu f + 1) \nu^2 (f' f'_1 - f f_1) \nu \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (237)$$

Однако при вычислении функции H и ее производной по времени мы могли бы за типическую молекулу взять молекулу второй группы и написать:

$$H = \int_{\omega_1} \nu f_1 \ln \nu f_1 d\omega_1$$

и

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\omega_1} (\ln \nu f_1 + 1) \frac{\partial(\nu f_1)}{\partial t} d\omega_1. \quad (238)$$

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:

$$\frac{\partial(\nu f_1)}{\partial t} = \int_{\omega} \int_{\psi} \nu^2 (f' f'_1 - f f_1) \nu \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega, \quad (239)$$

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:

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\omega} \int_{\omega_1} \int_{\psi} (\ln vf_1 + 1) v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (240)$$

Отсюда ясно, что за меру $\frac{dH}{dt}$ мы можем взять полусумму выражений (237) и (240), т. е.:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int_{\omega} \int_{\omega_1} \int_{\psi} (2 + \ln vf + \ln vf_1) v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (241)$$

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:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int_{\omega} \int_{\omega_1} \int_{\psi} (2 + \ln v^2 f'f'_1) v^2 (ff_1 - f'f'_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1, \quad (242)$$

или, взяв среднюю арифметическую для выражений (241) и (242), находим для $\frac{dH}{dt}$ еще одно выражение:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int_{\omega} \int_{\omega_1} \int_{\psi} (\ln v^2 f'f'_1 - \ln v^2 ff_1) v^2 (f'f'_1 - ff_1) v \cos \Theta \sigma^2 d\psi d\omega d\omega_1. \quad (243)$$

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 $v^2 f' f'_1 = v^2 f f_1$, 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 $\frac{\partial(\psi f)}{\partial t}$ и $\frac{\partial(\psi f_1)}{\partial t}$ и т. д. определяются из основного уравнения кинетической теории, а в этом уравнении делается подсчет изменений величины $\psi f d\omega dt$ 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,верху 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, характеризующихся 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 *Umkehrwand*.

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-

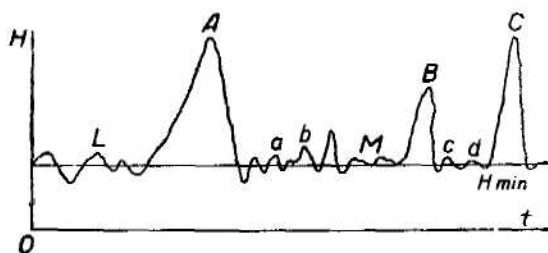


Рис. 36.

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 $H = \int v f d\omega \ln v f$ функцию Максвелла

$v f = v \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-h m c^2}$ и замечая, что в этом случае

$$\ln v f = \ln v \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} - h m c^2,$$

мы получаем:

$$H = \int \left[\ln v \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} - h m c^2 \right] v f d\omega.$$

Так как

$$\int v f d\omega = v \text{ и } \int c^2 v f d\omega = v \bar{c}^2,$$

то

$$H = v \ln \rho \sqrt{\frac{h^3 m^3}{m^2 \pi^3}} - v h m \frac{3}{2 h m},$$

или

$$H = v \ln \rho \sqrt{\frac{8 h^3 m^3}{8 m^2 \pi^3}} + \text{const.} \quad (244)$$

Отсюда на основании формулы (82) имеем:

$$H = v \ln \rho \sqrt{\frac{M^3}{8 \pi^3 R^3 T^3 m^2}} + \text{const.}$$

или

$$H = v \ln \rho T^{-\frac{3}{2}} + \text{const.}$$

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

$$H = -v \ln \rho^{-1} T^{\frac{3}{2}} + \text{const.};$$

отсюда:

$$\ln \Theta_a = v \ln \rho^{-1} T^{\frac{3}{2}} + \text{const.} \quad (246)$$

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:)

$$f'(w_1) = f'(w_1 w_2) w_2 \text{ и } f'(w_2) = f'(w_1 w_2) w_1;$$

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 необратимом 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.

ЗАДАЧИ ПО ВНУТРЕННЕМУ ТРЕНИЮ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, ПО БОЛЬЦМАНУ

§ 20. Метод Больцмана

Мы видели в § 17, что максвелловское распределение скоростей при сделанных нами предположениях является наиболее вероятным распределением скоростей. В настоящей главе мы покажем, что приведенный там метод доказательства может быть обобщен, и тогда его нетрудно использовать для нахождения частных решений основного уравнения кинетической теории.

Для того чтобы путь, по которому мы пойдем, был более ясен, преобразуем выражения (222), (224) и (225), полагая, что $a_i = Nf d\omega$, где N , f и $d\omega$ имеют те же значения, что и в главе, посвященной основному уравнению (глава третья). Выражение (222) принимает тогда вид:

$$NK_a = \sum Nf d\omega \left(\ln Nf + \ln \frac{8l^3}{N} \right).$$

Далее, так как $d\omega$ принимается за бесконечно малую величину, мы знак суммы можем заменить интегралом, а тогда NK_a принимает вид H -функции Больцмана:

$$NK_a = \int_{\omega} Nf d\omega \ln (Nf) + \text{const}, \quad (252)$$

где интеграл распространен на область, содержащую N молекул.

Это же выражение можно преобразовать, сохранив под знаком интеграла только функцию f . В самом деле, выражение (252) можно представить в таком виде:

$$H = N \int_{\omega} f \ln f d\omega + N \int_{\omega} f \ln N d\omega + \text{const},$$

или

$$H = N \int_{\omega} f \ln f d\omega + \text{const}, \quad (253)$$

где константа имеет иное значение и, кроме того, $\int_{\omega} f \ln f d\omega$ умножается на постоянную N . Так как нам от величины всегда придется брать вариацию и приравнивать ее к нулю, то указанные изменения постоянных никакой роли играть не будут.

Условия $\sum a_i = N$ и $\sum \varepsilon_i x_i = \varepsilon$ принимают вид:

$$N = \int_{\omega} N f d\omega \quad \text{или} \quad \int_{\omega} f d\omega = 1 \quad (254)$$

и

$$\int_{\omega} \varepsilon_i N f d\omega = \varepsilon, \quad (255)$$

где

$$\varepsilon_i = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Таким образом, рассмотренный в § 17 способ нахождения наиболее вероятного распределения скоростей при новых обозначениях приводится к следующей схеме: функция f получается у нас, когда мы приравняем к нулю вариацию функции H при наличии двух дополнительных условий, а именно: обращения в нуль вариаций (254) и (255). Итак мы имеем:

$$\delta H = \int_{\omega} (\ln f + 1) \delta f d\omega = 0, \quad (256)$$

$$\int_{\omega} \delta f d\omega = 0, \quad (257)$$

$$\int_{\omega} \varepsilon_i \delta f d\omega = 0. \quad (258)$$

Умножая выражение (257) на неопределенную постоянную k_1 и выражение (258) на k_2 , складываем эти два произведения с выражением (256) и находим:

$$\int_{\omega} (\ln f + 1 + k_1 + k_2 \varepsilon_i) \delta f d\omega = 0. \quad (259)$$

При произвольном значении δf равенство (259) может быть удовлетворено только при условии, что

$$\ln f + 1 + k_1 + k_2 \varepsilon_i = 0.$$

Полагая $1 + k_1 = -\lg A$ и $k_2 = 2h$ и вставляя значение ε_i , мы находим:

$$\ln f = \ln A - hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2), \quad \text{или} \quad f = A l^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

т. е. закон Максвелла.

§ 21. Задачи о внутреннем трении и о теплопроводности, решенные методом Больцмана

Этот прием, который мы только что рассмотрели, можно найти в одной из работ Больцмана, относящихся к 1872 году. Но мы нигде не находим указаний на использование им этого приема для нахождения распределений, отличных от максвелловского. Распределения скоростей для случаев наличия внутреннего трения и теплопроводности приведены в упомянутой работе Больцмана без доказательства, и потому неизвестно, каким образом нашел Больцман эти решения.

В 1919 году П. З. Эпштейн успешно применил этот прием

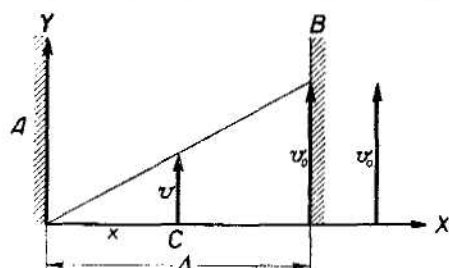


Рис. 37.

для решения одной из задач в области электрического разряда в газах: потом он использовал этот прием для нахождения функции распределения скоростей в газе, в котором движется твердый или жидкий шар, и таким образом нашел поправку на скольжение к закону Стокса. Наконец,

в 1922 году Э. Эйнштейн использовал этот прием для нахождения функции распределения скоростей в задаче о радиометре.

Покажем сейчас, как можно указанным в § 20 приемом найти функции распределения скоростей, приведенные без доказательств¹ Больцманом в его работе 1872 года.

А. Задача о внутреннем трении. Пусть мы имеем газ, заключенный между неподвижной твердой стенкой А и стенкой В, движущейся со скоростью v_0 (рис. 37). Тогда в газе установится линейное распределение видимой скорости, или скорости стройного движения:

$$\frac{v}{x} = \frac{v_0}{\Delta} \quad \text{или} \quad v = \frac{v_0}{\Delta} x. \quad (260)$$

Вместе с тем, в газе будет установившийся поток количества движения:

$$-\mu \frac{\partial v}{\partial x} = -\mu \frac{v_0}{\Delta}. \quad (261)$$

¹ Эти решения были доложены автором настоящей книги на общем коллоквиуме Физического института МГУ.

Таким образом, в данном случае средняя скорость молекулярного движения в направлении оси Y будет не 0, а $v = \frac{v_0}{\Delta} x$, которая сама является линейной функцией x . Таким образом, к условиям (257) и (258) прибавляется условие:

$$\int_{\omega} n f d\omega = v = \frac{v_0}{\Delta} x. \quad (262)$$

Уравнение (261) дает нам четвертое условие, именно поток количества движения равен:

$$\int_{\omega} p \xi \eta f d\omega = -\mu \frac{v_0}{\Delta} = -\mu \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (263)$$

Варьируя выражения (262) и (263), мы получаем:

$$\int \eta \delta f d\omega \quad (264)$$

и

$$\int \eta \xi \delta f d\omega = 0. \quad (265)$$

Таким образом, прибавляя к δH выражения (257) и (258), умноженные на k_1 и $k_2 = 2h$, а также выражения (262) и (265), умноженные на постоянные b и g , мы получаем:

$$1 + \ln f + k_1 + 2h\xi + b\eta + g\eta\xi = 0.$$

Отсюда:

$$f = Ae^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} e^{-b\eta - g\eta\xi}. \quad (266)$$

Если b и g малы по сравнению с единицей, а мы покажем дальше, что это именно так и есть, то можно в формуле (266) вторую показательную функцию разложить в ряд, ограничиваясь первыми степенями b и g . Тогда выражение (266) принимает вид:

$$f = Ae^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} (1 - b\eta - g\eta\xi). \quad (267)$$

Подставим теперь найденные нами выражения для функции f в условие (254). Члены, содержащие b и g , обратятся в нуль ввиду того, что в них войдут нечетные степени η и $\eta\xi$. При интегрировании в пределах $\pm\infty$ получаем нуль. Результат интегрирования дает: $A = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}$, т. е. мы получаем прежнее значение для величины A .

Вставим теперь выражение (267) в условие (262). Сейчас же замечаем, что только член, содержащий b , дает отличный от нуля результат, так как остальные члены будут содержать

под интегралом нечетные значения η и $\eta^2 \xi$. Таким образом, у нас остается:

$$\begin{aligned} v = \frac{v_0}{\Delta} x &= - \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} b \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \eta^2 d\xi d\eta d\zeta = \\ &= - \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} b \frac{\pi}{hm} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}}} = - \frac{b}{2hm}. \end{aligned}$$

Так как $\frac{3}{2hm} = \frac{3}{c^2}$, то $2hm = \frac{3}{c^2}$, откуда $b = -\frac{3v}{c^2}$.

Принимая во внимание, что $\sqrt{\frac{3}{c^2}}$ для большинства газов порядка полукилометра в секунду, то при скоростях видимого движения порядка нескольких метров в секунду величина $b \ll 1$; таким образом доказана законность разложения в ряд $e^{-b\eta}$, основанная на предположении, что $b \ll 1$.

Вычислим теперь значение постоянной g . Для этого подставляем значение f по формуле (267) в условие (263). В результате получаем:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\rho} \frac{\partial v}{\partial x} &= -\rho \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} g \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \xi^2 \eta^2 d\xi d\eta d\zeta = \\ &= -\rho \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \sqrt{\frac{\pi}{hm}} \frac{\pi}{4(hm)^3} g = -\frac{\rho g}{4h^2 m^2}, \end{aligned}$$

откуда:

$$g = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{4h^2 m^2}{\rho}. \quad (268)$$

Подставляя найденные нами выражения для A и g в формулу (267), получаем:

$$f = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \left(1 + 2hm \frac{v_0}{\Delta} x \eta - \frac{1}{\rho} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{4h^2 m^2}{\rho} \xi \eta \right). \quad (269)$$

Таким образом мы получим функцию распределения скоростей для случая, когда газ пересекается потоком количества движения, т. е. когда молекулярное движение сочетается с определенным стройным движением газа как целого.

Можно показать, как это делает Больцман, что f , заданное выражением (267), удовлетворяет основному уравнению (117) (§ 11) при условии, что можно пренебречь высшими степенями b и g , а также их произведением, что, как мы видели, оправдывается. Результат подстановки в основное уравнение

даст нам выражение коэффициента μ через величину hm ; для этого надо произвести вычисление по формуле:

$$\mu = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \xi \eta f d\omega}{\frac{\partial v}{\partial x}}.$$

Вся трудность этого вычисления сводится к нахождению члена основного уравнения, содержащего интеграл и выражающего изменение числа молекул в результате столкновений, причем величина этого интеграла зависит от характера взаимодействий: мы получаем различные результаты в зависимости от того, примем ли мы взаимодействие молекул при столкновении, происходящем по типу упругого удара двух шаров или согласно какому-либо другому закону. Изложенный нами способ нахождения функции распределения этого нам дать не может по той причине, что коэффициент трения вводится нами как эмпирическая постоянная в уравнение (263).

В. Задача о теплопроводности. Рассмотрим случай передачи тепла между двумя параллельными пластинками, из которых одна поддерживается при температуре T_1 , большей, чем температура T_2 второй пластинки. Мы предположим, что разность температур $T_1 - T_2$ — небольшая и потому тепловая энергия, рассчитанная на 1 см^3 , хотя и будет функцией x (расстояние между пластинками пусть будет попрежнему Δ):

$$\frac{m}{2} \int_{\omega} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) v f d\omega = E_0 (1 + \alpha x), \quad (270)$$

но при условии, что α есть величина малая по сравнению с единицей.

Уравнение (270) заменяет уравнение (255) в задаче о внутреннем трении. Прежде всего условия (256) и (257):

$$\delta H = \int_{\omega} (\ln f + 1) \delta f d\omega = 0 \quad \text{и} \quad \int_{\omega} \delta f d\omega = 0$$

сохраняются. В условии (258) $\int_{\omega} \epsilon \delta f d\omega = 0$, значение ϵ определяется формулой (270).

Далее в качестве специфических условий для данной задачи имеем следующие. Прежде всего при установившемся состоянии тепловой поток не сопровождается течением газа в направлении потока, поэтому

$$\int \xi f d\omega = 0 \quad (271)$$

и, наконец, для потока тепла имеем уравнение:

$$\frac{m}{2} \int v \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f d\omega = -K \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (272)$$

где K — коэффициент теплопроводности.

Решение будет вполне аналогичным задаче, уже нами рассмотренной. Только ввиду того, что энергия, рассчитанная на 1 см^3 , а следовательно, и температура в данном случае будут функциями x , мы уравнение (258) умножим на $(2hm + 2\beta')$, где β' мало по сравнению с единицей. Умножая далее вариации выражений (271) и (272) соответственно на γ и δ , мы получаем по аналогии с прежним решением:

$$\ln f + (1 + k) + hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \beta'(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \gamma\xi + \delta\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = 0.$$

Откуда, полагая β' , γ и δ малыми по сравнению с единицей, находим:

$$f = A e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} [1 - \beta'(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \gamma\xi - \delta\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)]. \quad (273)$$

Необходимо отметить, что в данном случае постоянная A не сохраняет своего прежнего значения. Это объясняется тем, что после подстановки в формулу $\int f d\omega = 1$ найденного значения f и выполнения интегрирования у нас остается член с β' . Поэтому результат подстановки будет иметь вид:

$$1 = A \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{(hm)^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{3}{2hm} \beta'\right).$$

Ввиду того, что $\beta' \ll 1$, получаем:

$$A = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \frac{1}{1 - \frac{3}{2hm} \beta'} \cong \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \left(1 + \frac{3}{2hm} \beta'\right). \quad (274)$$

Далее дифференцируя выражение

$$\int \int \int e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\xi d\eta d\zeta = \frac{3}{2} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{5}{2}}$$

по параметру (hm) , мы получим:

$$\int \int \int e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^2 d\xi d\eta d\zeta = \frac{15}{4} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{7}{2}}.$$

Эти выражения нам необходимы для вычисления формулы (270). Подставляем найденные величины в формулу (270), помня, что β' — величина малая по сравнению с единицей. После сокращений находим:

$$E_0 + E_0 \alpha x = \frac{3}{4hm} \rho \left(1 - \frac{\beta'}{hm}\right). \quad (275)$$

Отсюда: $E_0 = \frac{3\rho}{4hm}$, так как $\frac{3}{2hm} = c^2$. Следовательно, $E_0 = \frac{1}{2} \rho c^2$ и $\frac{\beta'}{2hm} = \alpha x$. Таким образом получаем выражение для β' :

$$\beta' = -2hm\alpha x. \quad (276)$$

Для вычисления формулы (271) предварительно находим:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int \int \xi^2 e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta = \frac{1}{2} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{5}{2}}.$$

Далее дифференцируем это выражение по hm , что дает формулу:

$$\int \int \int \xi^2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta = \frac{5}{4} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{7}{2}}.$$

Вставляя найденные величины в выражение (271) и приравняв его нулю, находим:

$$\gamma + \frac{5\delta}{2hm} = 0;$$

отсюда:

$$\gamma = -\frac{5}{2hm} \delta. \quad (277)$$

Наконец, вычисляем выражение (272) с помощью найденных нами интегралов. Это вычисление, как нетрудно убедиться, приводит к уравнению:

$$\frac{5}{4} \left(1 + \frac{3\beta'}{2hm}\right) \frac{1}{h^2 m^2} \left(\gamma + \frac{7}{2} \delta \frac{1}{hm}\right) = K \frac{\partial T}{\partial x},$$

откуда, принимая во внимание, что β , γ и δ малы по сравнению с единицей, а также принимая во внимание формулу (277), находим:

$$\frac{5}{4h^3 m^3} \delta = K \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (278)$$

Таким образом мы можем определить все коэффициенты, входящие в полученное нами распределение скоростей. К коэффициенту K применимо сказанное нами в конце п. А § 21.

С. Рассмотрим еще задачу, решенную П. З. Эпштейном в 1919 году; задача эта касается разряда в газах. Рассмотрим газовый слой толщиной D между бесконечными параллельными металлическими пластинами (рис. 38). Так как задача сводится к одномерной, то рассмотрим слой толщиной D с сечением S в 1 см^2 .

Берем для данного случая функцию

$$H = \int \int f \ln f d\theta d\omega; \quad (279)$$

функция f удовлетворяет условию:

$$\int \int N f d\theta d\omega = 1. \quad (280)$$

Рассмотрим энергию летящих заряженных частиц

$$U = \int \int \left(eV + \frac{mv^2}{2} \right) f d\theta d\omega. \quad (281)$$

Энергия состоит из кинетической энергии, сложенной с энергией, обусловленной полем (разность потенциалов V), действующим на заряженные частицы. Далее подсчитаем силу тока:

$$i_0 = eN \int \xi f d\omega,$$

откуда:

$$\int \frac{i_0}{eN} d\theta = \int \int \xi f d\omega d\theta = \frac{i_0 D}{eN} = i.$$

Итак:

$$i = \int \int \xi f d\theta d\omega. \quad (282)$$

Пишем теперь условие для функции f с дополнительными условиями, как это мы делали в предыдущих задачах:

$$\ln f + 1 + \lambda + 2h \left(eV + \frac{mv^2}{2} \right) + v\xi = 0;$$

откуда:

$$f = e^{-(1+\lambda)} e^{-\frac{1}{kT} \left(eV + \frac{mv^2}{2} \right) - v\xi}.$$

Вставляя найденное выражение в $\int \int f d\theta d\omega = 1$, находим:

$$e^{-(1+\lambda)} \int \int \int e^{-\frac{m}{2kT} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - v\xi} d\xi d\eta d\zeta \int e^{-\frac{eV}{kT}} dx = 1.$$

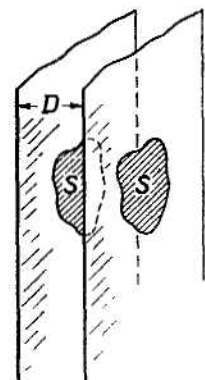


Рис. 38.

Вводим обозначение $\int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{eV}{kT}} dx = b$; тогда

$$e^{-(1+\lambda)} \frac{\pi}{m} \frac{1}{2kTb} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT} \xi^2 - \nu \xi} d\xi = 1.$$

Для вычисления остающегося интеграла вводим обозначение $\frac{m}{2kT} = \alpha$; интеграл принимает вид $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \xi^2 - \nu \xi} d\xi$. Полагая $\xi = u + \gamma$ и $\xi^2 = u^2 + 2u\gamma + \gamma^2$, что дает

$$\alpha u^2 + 2\alpha u\gamma + \alpha \gamma^2 + \nu u + \nu \gamma.$$

Подбираем γ так, чтобы множитель при u обратился в нуль: $\gamma = -\frac{\nu}{2\alpha}$; получаем:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \xi^2 - \nu \xi} d\xi = e^{\frac{\nu^2}{2m} kT} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha u^2} du = e^{\frac{\nu^2}{2m} kT} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} = e^{\frac{\nu^2}{2m} kT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}.$$

Итак:

$$e^{-(1+\lambda)} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} b e^{\frac{\nu^2}{2m} kT} = 1. \quad (283)$$

Составляем теперь величину тока:

$$i = b e^{-(1+\lambda)} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\alpha \xi^2 - \nu \xi} d\xi.$$

Делаем ту же подстановку $\xi = u + \gamma$ и получаем:

$$i = -b e^{-(1+\lambda)} e^{\frac{\nu^2}{2m} kT} \frac{\nu}{m} kT \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (284)$$

Из (283) и (284) имеем: $i = -\frac{\nu kT}{m}$, или $\nu = -\frac{mI}{kT}$. Из (283) находим:

$$e^{-(1+\lambda)} = \frac{1}{b} e^{-\frac{kT}{2m} \nu^2} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

После несложных преобразований в показателе в качестве окончательного решения находим:

$$f = \frac{1}{b} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{eV}{kT}} e^{-\frac{m}{2kT} [(\xi-1)^2 + \eta^2 + \zeta^2]}. \quad (285)$$

Получается распределение Максвелла с постоянной скоростью i , соответствующей потоку электронов по оси X . Если мы представим себе наблюдателя, движущегося по оси X вместе с потоком электронов, то распределение скоростей между электронами будет максвелловское.

Мы рассмотрели ряд частных решений основного уравнения кинетической энергии. Но спрашивается, где лежат границы приложимости уравнения Больцмана? Ряд неудачных попыток применить уравнение Больцмана к частицам, взаимодействующим по закону Кулопа, заставил задуматься над пределами приложимости уравнения Больцмана.

Если вспомнить, как мы выводили это уравнение, которое называли основным уравнением и которое было выведено Больцманом еще в 1872 году, то невольно бросается в глаза, что мы учитываем действие внешнего поля (скажем, поля силы тяжести) и рассматриваем парные столкновения. Рассматривать столкновения тройные и многократные не имеет смысла, так как это — события чрезвычайно редкие. Наиболее крупным недочетом теории Больцмана является то, что в ней не учитываются далекие взаимодействия. По существу взаимодействие между молекулами в теории Больцмана ограничивается процессом столкновения между двумя частицами. Связь каждой частицы со всем окружающим коллективом частиц совершенно отсутствует. Вот почему теория Больцмана является приближенной, годной для разреженного газа, когда окружающие частицы на данную совсем не действуют.

Чтобы учесть взаимодействие каждой молекулы с окружающим ее коллективом, необходимо создать новую теорию, качественно отличную от теории Больцмана. Такая теория была создана в СССР профессором А. А. Власовым. Оказывается, что процесс столкновения между молекулами, который играет основную роль в теории Больцмана, в теории Власова не играет никакой роли; член, выражающий результат столкновения двух молекул, отсутствует в уравнении Власова. Зато появляется член, характеризующий взаимодействие данной молекулы со всем коллективом. Так создалась „Теория многих частиц“¹ А. А. Власова.

Теория Власова является совершенно новым течением в современной теоретической физике, которому, без сомнения, суждено в будущем большое развитие. Однако математический аппарат этой теории весьма сложный и потому в курсе, подобном нашему, мы не сможем изложить теорию Власова.

¹ А. А. Власов, Теория многих частиц, Гостехиздат, М.—Л., 1950.

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

§ 22. Пространство фаз

В настоящей главе мы изложим основы разработанного Виллардом Гиббсом весьма общего и в то же время абстрактного метода, при помощи которого в настоящее время ведутся исследования в области наиболее общих и сложных вопросов статистической физики.

Впервые этот прием в систематической форме был изложен Гиббсом в его книге „Элементы статистической механики как рациональная основа термодинамики“. Книга эта появилась на рубеже XIX и XX веков. Гиббс исходит из предположения, что каждая молекула изучаемой им системы определяется некоторым числом обобщенных координат и равным числом соответствующих этим координатам скоростей, а вся система состоит из N подобных молекул. Далее предполагается, что все части системы и вся система в целом подчиняется уравнениям механики, причем, как это обычно делается в случаях, когда речь идет о наиболее общих задачах, в качестве уравнений механики берутся уравнения механики в форме Гамильтона, или так называемые *канонические уравнения* механики. Такие системы определяются, как известно, не координатами и скоростями, а координатами и моментами (импульсами).

Для того чтобы напомнить вид уравнений Гамильтона, приведем краткий вывод их, пригодный, правда, только для частного случая системы, состоящей из отдельных материальных точек. Обычные уравнения движения можно написать в таком виде:

$$m\ddot{x} = \dot{p} = -\frac{\partial \Pi}{\partial x}, \quad (286)$$

где Π — потенциальная энергия. Заменяя x, y, z через q_1, q_2, q_3 , мы находим для кинетической энергии материальной точки следующие выражения:

$$K = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2} m (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2),$$

где величины $p_1 = m\dot{q}_1 = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_1}$ и т. д. представляют собой импульсы. Вводя эти обозначения в уравнение (286), находим:

$$m\ddot{q}_1 = \dot{p}_1 = \frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial \Pi}{\partial q_1}.$$

Далее, так как кинетическая энергия, как это видно из выражения $K = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}$ не зависит от q , то полученное уравнение можно представить так:

$$\dot{p}_1 = \frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial (\Pi + K)}{\partial q_1} = -\frac{\partial E}{\partial q_1}, \quad (287)$$

где E — полная энергия.

Второе уравнение Гамильтона получаем, продифференцировав кинетическую энергию по p :

$$\frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{p_1}{m} = \frac{dq_1}{dt}.$$

Это уравнение превращается по форме во второе уравнение Гамильтона, если мы заметим, что потенциальная энергия Π не зависит от моментов p_i , и потому:

$$\frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{\partial (K + \Pi)}{\partial p_1} = \frac{\partial E}{\partial p_1} = \frac{dq_1}{dt}. \quad (288)$$

Приведенный нами вывод далеко не является общим, но он полезен для того, чтобы напомнить вид канонических уравнений. (Строгий вывод дается в учебниках механики.)

Итак, мы предполагаем, что наша система состоит из молекул, каждая из которых определяется r обобщенными координатами и соответственно r моментами. При этом моменты и координаты определяются $2rN$ уравнениями вида:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_i} \text{ и } \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q_i}. \quad (289)$$

Эта система будет определена, если мы будем для нее в какой-либо момент времени t знать следующий ряд $2rN$ величин:

$$q_1, q_2, q_3, \dots, q_r, p_1, p_2, \dots, p_r, q_{1+r}, \dots, q_{1+r}, \dots, p_{rN}. \quad (290)$$

Этот ряд можно написать еще иначе, обозначая каждую величину двумя индексами, причем верхний индекс будет обозначать принадлежность данной величины к той или иной молекуле:

$$q_1^{(1)}, q_2^{(1)}, \dots, q_r^{(1)}, p_1^{(1)}, \dots, p_r^{(1)}, q_1^{(2)}, \dots, p_r^{(N)}. \quad (291)$$

Если состояние какой-либо системы определяется двумя параметрами (например, состояние данной массы газа определяется объемом V и давлением p), то состояние этой системы может быть наглядно изображено точкой на плоскости. Если состояние будет изменяться, то соответствующая ему точка будет перемещаться по плоскости, образуя непрерывную последовательность точек — траекторию. По аналогии с этим случаем мы можем сказать, что наша система, определяемая $2rN$ параметрами и моментами, может быть изображена точкой в пространстве $2rN$ измерений. Изменения состояния нашей системы со временем будут изображаться перемещением этой точки в многомерном пространстве $2rN$ измерений по некоторой траектории, т. е. по некоторому „образованию“ одного измерения в пространстве $2rN$ измерений. Многомерное пространство $2rN$ измерений называется обычно *фазовым пространством*, а совокупность величин (291) — *фазой данной системы*.

Не всякая точка пространства фаз соответствует реальной системе. Так, например, если наша система представляет собой газ, заключенный в сосуд, то координаты, характеризующие положение какой-либо молекулы, соответствующие положению молекулы вне сосуда, не имеют физического смысла, так как молекулы не могут выходить за пределы сосуда. Поэтому пространство фаз должно быть ограничено только теми точками, которые соответствуют реальным состояниям системы.

Можно показать, что траектории в пространстве фаз не могут пересекаться. В самом деле, возьмем точку пересечения этих двух траекторий — это даст нам для момента пересечения ряд (291) или (290), а этот ряд совместно с уравнениями (289) определяет однозначно состояние системы для любого позднейшего момента. Таким образом, отправляясь от значений, соответствующих точке пересечения, мы можем попасть через определенный промежуток времени только в одну точку, а если траектории действительно пересекаются, то таких точек будет две. Итак, вследствие однозначности решений уравнений механики мы приходим к выводу, что траектории в пространстве фаз не могут пересекаться.

Обычно все пространство фаз, соответствующее реальным состояниям системы, представляют себе заполненным сплошь точками, из которых каждая соответствует какому-либо из возможных состояний данной системы. При этом мы будем следить за движением всех этих точек со временем. Это значит, что мы будем представлять себе нашу систему повторенной огромное число раз, причем каждая повторенная таким образом система будет находиться в данный момент в ином состоянии. Мы будем, таким образом, представлять себе нашу систему в самых разнообразных состояниях и будем следить за всей этой совокупностью систем и смотреть, как будет изменяться их состояние со временем, помня, что траектории не могут пересекаться.

§ 23. Теорема Лиувилля

Представим себе в пространстве фаз некоторый малый объем $\Delta q_1 \dots \Delta p_N = \Delta \tau_1$, или некоторую „протяженность фаз“. Так как мы представляем себе все пространство фаз заполненным точками, изображающими нашу систему в различных ее состояниях, то и элемент $\Delta \tau_1$ будет заполнен такими точками. Обозначим число их, отнесенное к единице объема в области, где находится $\Delta \tau_1$, через ρ_1 и будем называть это ρ_1 *плотностью*, с которой точки распределяются в пространстве фаз. Эта плотность, вообще говоря, будет функцией всех q и p . Итак, число точек, заключенных в $\Delta \tau_1$, будет $\rho_1 \Delta \tau_1$.

Предположим теперь, что мы рассматриваем состояние нашей системы через некоторый промежуток времени. Так как состояние нашей системы непрерывно менялось, то все точки должны были переместиться; они будут занимать теперь другой элемент объема $\Delta \tau_2$ и распределяться в нем с другой плотностью ρ_2 .

Так как мы рассматриваем одни и те же точки, то необходимо должно иметь место условие $\rho_1 \Delta \tau_1 = \rho_2 \Delta \tau_2$. Можно доказать (и это составляет содержание теоремы Лиувилля), что $\rho_1 = \rho_2$, а отсюда $\Delta \tau_1 = \Delta \tau_2$.

Для доказательства этой теоремы вспомним вывод уравнения непрерывности в аэро- или гидродинамике. Представим себе в текущей жидкости неподвижный элемент объема $\Delta \tau = \Delta x \Delta y \Delta z$ (рис. 24, стр. 58) и рассмотрим поток жидкости, протекающей через грани, перпендикулярные к оси X . За время dt через грань $ABCD$ количество протекшей жидкости будет $(\rho u) dt \Delta y \Delta z$, точно так же количество жидкости, протекшее через противоположную грань (также перпендикулярную к X), будет $(\rho u)' dt \Delta y \Delta z$; $(\rho u)'$ будет отличаться

от (ρu) потому, что и плотность, и скорость (u, v, w) потока может быть функцией координат. Полагая, что (ρu) есть функция, разложимая в ряд, и ограничиваясь первой степенью разложения, мы можем принять:

$$(\rho u)' = (\rho u) + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} \Delta x. \quad (292)$$

Подсчитывая избыток вошедшей жидкости над вышедшей, получаем для этого избытка выражение:

$$-\frac{\partial (\rho u)}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z dt.$$

Повторяя аналогичные рассуждения для двух остающихся пар граней, перпендикулярных осям Y и Z , и складывая, мы найдем для избытка жидкости, втекающей в элемент объема $\Delta x \Delta y \Delta z$ над вытекающей, выражение:

$$-\left[\frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z dt.$$

Но раз жидкость втекает в избытке, то это значит, что в объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ должно произойти увеличение плотности $d\rho$ и за время dt должно произойти увеличение массы на величину $d\rho \Delta x \Delta y \Delta z$. Приравняем это выражение полученному ранее выражению для избытка втекающей жидкости над вытекающей. Сокращая на $\Delta x \Delta y \Delta z$ и деля на dt , получаем:

$$-\left[\frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (293)$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} = 0. \quad (294)$$

Выражение (294) можно представить еще в следующей форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x} u + \frac{\partial \rho}{\partial y} v + \frac{\partial \rho}{\partial z} w + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0,$$

или

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0. \quad (295)$$

В последнем выражении (295) $\frac{D}{Dt}$ означает так называемую *субстанциональную производную*, выражающую изменение какой-либо величины, в данном случае плотности, для системы частиц, движущихся со скоростью (u, v, w) . В самом деле, если плотность есть функция t и координат x, y, z движущихся частиц, то за время dt плотность из $\rho(t, x, y, z)$ пре-

вратится в $\rho(t + dt, x + udt, y + vdt, z + wdt)$, потому что координаты x, y, z какой-либо частицы за время dt изменятся на udt, vdt и wdt .

При изучении перемещений точек в фазовом пространстве мы имеем дело с обобщением уравнения непрерывности (293), (294) или (295). Применяя рассуждения, использованные при выводе уравнений непрерывности, мы получаем:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_1} (\dot{q}_1 \rho) + \frac{\partial}{\partial p_1} (\dot{p}_1 \rho) + \dots + \frac{\partial}{\partial p_{rN}} (\dot{p}_{rN} \rho) = 0, \quad (296)$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_1 \frac{\partial \rho}{\partial q_1} + \dot{p}_1 \frac{\partial \rho}{\partial p_1} + \dots + \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} + \dots \right) = 0. \quad (297)$$

Если мы введем данное выше обозначение для субстанциональной производной, то получим:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \dots \right) = 0. \quad (298)$$

Нетрудно показать, что выражения, заключенные в скобки в формулах (294) и (295), если принять во внимание уравнение (289), обращаются в нуль. В самом деле, для какого-либо индекса i имеем:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial E}{\partial p_i} \text{ и } \dot{p}_i = - \frac{\partial E}{\partial q_i},$$

откуда:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial p_i} \text{ и } \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = - \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial p_i}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0.$$

Итак, в уравнениях (297) и (298) все члены многочленов, заключенные в скобках, попарно уничтожаются; это приводит к тому, что от уравнений (297) и (298) остается

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_1 \frac{\partial \rho}{\partial q_1} + \dot{p}_1 \frac{\partial \rho}{\partial p_1} + \dots = 0, \quad (299)$$

или

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0. \quad (300)$$

Мы видели, что если мы будем следить за движением группы точек, заполняющих элемент $\Delta\tau_1$, то эти точки для некоторого более позднего момента займут другой элемент $\Delta\tau_2$.

причем, ввиду того, что мы следим за одними и теми же точками, будет иметь место уравнение:

$$\rho_1 \Delta \tau_1 = \rho_2 \Delta \tau_2. \quad (301)$$

Но мы только что доказали, что $\frac{D\rho}{Dt} = 0$, т. е. если рассматривать движение какой-либо группы точек в пространстве фаз, то с течением времени плотность, с которой эта группа распределяется в пространстве фаз, со временем не изменится, поэтому $\rho_1 = \rho_2$; отсюда:

$$\Delta \tau_1 = \Delta \tau_2,$$

что и представляет собой содержание *теоремы Лиувилля*, а именно: если в некоторый момент времени t_1 группа точек занимала некоторый объем $\Delta \tau_1$ пространства фаз, то в позднейший момент t_2 эта группа будет занимать тот же объем ($\Delta \tau_2 = \Delta \tau_1$).

Уравнение (296), которое мы получили по аналогии с уравнением непрерывности аэро- и гидродинамики, можно получить непосредственно следующим образом. Выделим в пространстве фаз неподвижно расположенный элемент объема $\Delta \tau$, содержащий $\rho \Delta \tau$ точек, изображающих нашу систему. С течением времени эти точки, движущиеся каждая по своей траектории, выйдут из элемента $\Delta \tau$, а другие точки, лежавшие ранее вне элемента объема $\Delta \tau$, войдут в него. Избыток вошедших над вышедшими мы можем подсчитать для каждой из граней, перпендикулярных каждой из q и p .

Площадь грани, перпендикулярной q_1 , выразится через $\frac{\Delta \tau}{\Delta q_1}$, подобно тому как площадь грани, перпендикулярной оси X , в трехмерном пространстве будет $\frac{\Delta \tau}{\Delta x} = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta x} = \Delta y \Delta z$.

Число вошедших точек за время dt будет $(\rho \dot{q}_1) dt \frac{\Delta \tau}{\Delta q_1}$; число точек, вышедших через противоположную грань, будет $(\rho \dot{q}_1)' dt \frac{\Delta \tau}{\Delta q_1}$. Разлагая в ряд и ограничиваясь первыми степенями, получим:

$$\left[\rho \dot{q}_1 + \frac{\partial (\rho \dot{q}_1)}{\partial q_1} \Delta q_1 \right] \frac{\Delta \tau}{\Delta q_1} dt.$$

Итак, избыток числа входящих точек над числом выходящих точек для одной пары противоположных граней элемента будет

$$-\frac{\partial (\rho \dot{q}_1)}{\partial q_1} \Delta \tau dt.$$

Суммируя эти избытки для всех граней элемента $\Delta\tau$ и помня, что эта сумма избытков дает увеличение плотности в элементе объема $\Delta\tau$, мы приходим к выражению (296).

Покажем на конкретном примере, что при движении точек в пространстве фаз, изображающих нашу систему, элемент $\Delta\tau$ может изменять свою форму как угодно, но что при этом, согласно теореме Лиувилля, объем $\Delta\tau$ остается без изменений, т. е. $\Delta\tau = \Delta\tau_1 = \Delta\tau_2$, где элементы объема взяты для каких-либо моментов времени t, t_1, t_2 .

В качестве такого примера возьмем тело, движущееся равномерно ускоренно. Тогда, если мы предположим для $t=0$ начальное положение тела q_0 и начальную скорость $\dot{q}_0$, а соот-

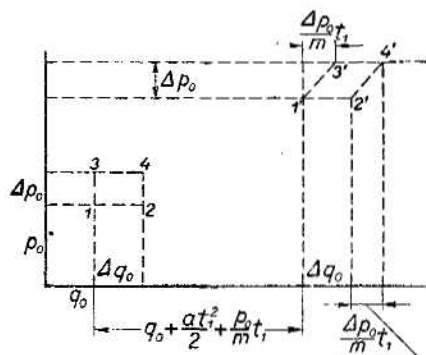


Рис. 39.

ветствующий момент $p_0 = mq_0$, то в качестве уравнения движения мы получим:

$$q = q_0 + \frac{p_0}{m} t + \frac{at^2}{2}, \quad (a)$$

$$p = p_0 + mat. \quad (б)$$

Так как система наша определяется только двумя параметрами p и q , то соответствующее пространство фаз будет двумерным. Начальные условия q_0 и p_0 могут быть какими угодно. В качестве элемента $\Delta\tau$ возьмем $\Delta q_0 \Delta p_0$, т. е. будем рассматривать точки (рис. 39), лежащие в момент $t=0$ между p_0 и $p_0 + \Delta p_0$ и между q_0 и $q_0 + \Delta q_0$. Элемент $\Delta\tau$ в момент $t=0$ определяется следующими значениями, отмеченными на рисунке точками:

$$1 (q_0, p_0); 2 (q_0 + \Delta q_0, p_0); 3 (q_0, p_0 + \Delta p_0); 4 (q_0 + \Delta q_0, p_0 + \Delta p_0).$$

По прошествии t_1 секунд, согласно уравнениям (а) и (б), мы получаем для точки 1 значение координат:

$$q_{(1')} = q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0}{m} t_1, \quad p_{(1')} = p_0 + mat_1,$$

и соответственно для точки 2:

$$q_{(2')} = q_0 + \Delta q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0}{m} t_1,$$

$$p_{(2')} = p_0 + mat_1.$$

Таким образом, обе точки переместились по оси q на $\frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0}{m} t_1$ и по оси p на mat_1 . Следовательно, отрезок 1—2 переместился в другое место, не деформируясь.

Координаты точек 3 и 4 принимают вид:

$$q_{(3')} = q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0 t}{m} + \frac{\Delta p_0 t_1}{m} \quad \text{и} \quad p_{(3')} = p_0 + \Delta p_0 + mat_1,$$

$$q_{(4')} = q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0 t}{m} + \frac{\Delta p_0 t_1}{m} + \Delta q_0 \quad \text{и} \quad p_{(4')} = p_0 + \Delta p_0 + mat_1.$$

Из полученных выражений видно, что точки 3' и 4' по сравнению с точками 1' и 2' смещены по оси p на Δp_0 . Таким образом, элемент (отрезок прямой) 3'—4' отстоит по оси p от элемента 1'—2' на том же расстоянии, что и элемент 1—2 от элемента 3—4. Но в то же время отрезок 3'—4' смещен вдоль оси q по отношению к отрезку 1—2 на величину $\frac{\Delta p_0}{m} t_1$, т. е. на величину, зависящую от времени t .

Таким образом, прямоугольник $\Delta p_0 \Delta q_0$ превращается в результате движения в параллелограм, сохраняющий, однако, несмотря на непрерывную деформацию, свою площадь $\Delta p_0 \Delta q_0$, так как основание и высота параллелограмма остаются постоянными.

§ 24. Условия статистического равновесия

Мы видели в выражениях (296), (297) и (298), что плотность, с которой распределяются точки, изображающие состояние нашей системы в пространстве фаз, изменяется со временем по следующему закону:

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (302)$$

Так как равенство нулю $\frac{D\rho}{Dt}$ не исключает возможности $\frac{\partial\rho}{\partial t} \neq 0$, то отсюда видно, что вообще говоря, плотность ρ , не меняющаяся со временем для определенной группы точек, изображающих состояние нашей системы, может изменяться со временем в любой области пространства фаз.

Однако, если $\frac{\partial\rho}{\partial t} \neq 0$, то мы будем иметь дело с нестационарным случаем. В самом деле, $\frac{\partial\rho}{\partial t} \neq 0$ будет указывать на то, что число систем, у которых фазы заключены в неподвижном элементе $\Delta\tau$, изменяется со временем. Если же плотность ρ есть функция, не меняющаяся со временем, или, другими словами, если мы будем иметь дело со статистическим равновесием, то ρ , как следует из равенства (302), должно удовлетворять уравнению:

$$\sum_{i=1}^{2N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (303)$$

Таким образом, уравнение (302) выражает условие статистического равновесия.

Рассмотрим это условие более подробно. Посмотрим, каково будет наиболее общее выражение для ρ , которое удовлетворит уравнению (302). Прежде всего ясно, что ρ должно быть функцией от p и q , которая не изменяется со временем. Но постольку, поскольку все p и q определяются через посредство уравнений движения, всякая функция p и q , остающаяся независимой от времени, должна быть или одним из интегралов уравнений движения, или какой-либо функцией от этих интегралов. Известно, что канонические уравнения механики дают $2rN-1$ интегралов, не зависящих от времени. Поэтому наиболее общим выражением для плотности ρ будет произвольная функция F от этих $2rN-1$ интегралов: $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{2rN-1}$. Покажем сначала, как получаются эти интегралы.

Разделим все $2rN-1$ первых уравнений (289) на последние $\frac{dq_{rN}}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_{rN}}$, тогда получим ряд уравнений:

$$\frac{\partial p_1}{\partial q_{rN}} = - \frac{\frac{\partial E}{\partial q_1}}{\frac{\partial E}{\partial p_{rN}}}, \quad \frac{\partial q_1}{\partial q_{rN}} = \frac{\frac{\partial p_1}{\partial p_{rN}}}{\frac{\partial E}{\partial p_{rN}}} \text{ и т. д.}$$

Левые части полученных уравнений представляют собой функции параметров q и p . Предположим, что нам удалось проинтегрировать эти уравнения. Мы получим следующий ряд функций:

$$\varphi_1(p, q) = C_1, \varphi_2(p, q) = C_2, \dots, \varphi_{2rN-1}(p, q) = C_{2rN-1}. \quad (304)$$

Что эти уравнения не будут содержать явно времени, вытекает из того, что уравнения Гамильтона можно написать в такой форме, как это сделано у нас, только в том случае, если внешнее поле, в котором находится наша система (определяемая этими уравнениями), не зависит от времени. Последнее уравнение из системы (289),

$$\frac{\partial q_{rN}}{\partial E} = dt, \quad \frac{\partial p_{rN}}{\partial E} \quad (305)$$

после интегрирования дает:

$$\varphi_{2rN}(p, q) = C_{2rN} + t. \quad (306)$$

В числе ряда интегралов (304) должен быть и интеграл энергии $E(p, q) = \text{const}$. Все интегралы (304) представляют собой поверхности в пространстве фаз, подобно тому как всякая функция трех координат x, y, z есть уравнение поверхности. При этом, как в реальном пространстве трех измерений всякая поверхность будет второго измерения, так и в пространстве фаз $2rN$ измерений каждая из поверхностей (304) будет иметь измерение $2rN - 1$. Все эти уравнения определяют систему точек, общую им всем, т. е. линию пересечения, или траекторию в пространстве фаз. Последнее уравнение (306) определяет положение точки на этой траектории. Таким образом, интегрирование уравнений механики позволяет нам определить траектории в пространстве фаз и, исходя из какого-либо начального состояния, определить последовательность состояний данной системы, следя за движением точки вдоль траектории, определяемой уравнениями (304).

Из сказанного ясно, что траектория должна лежать на поверхности энергии $E(p, q) = \text{const}$. Но ясно также, что она не может пройти через любую точку этой поверхности, так как точки траектории одновременно должны лежать и на остальных поверхностях ряда (304).

Рассмотрим простейший пример. Пусть наша система состоит из простейшего вибратора, совершающего гармонические колебания.

Энергия такого вибратора будет:

$$E = \frac{mx^2}{2} + \frac{a^2x^2}{2}.$$

Если мы введем в это уравнение параметры q и p , то

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{a^2q^2}{2}.$$

Уравнения Гамильтона в данном случае сведутся к двум:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q} \text{ и } \frac{dq}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p},$$

или в раскрытом виде:

$$\frac{dp}{dt} = -a^2q \text{ и } \frac{dq}{dt} = \frac{p}{m}. \quad (\text{a})$$

Единственный интеграл, не зависящий от времени, будет служить интегралом уравнения, получающегося от деления первого из уравнений (a) на второе:

$$\frac{dp}{dq} = -\frac{a^2q}{p} \text{ или } \frac{pdp}{m} + a^2q dq = 0.$$

Интегрируя, находим:

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{a^2q^2}{2} = E.$$

Интеграл, зависящий от времени, получается из уравнений (a), именно из уравнения $\frac{dq}{\frac{p}{m}} = dt$. Из уравнения энергии

находим:

$p^2 = 2m\left(E - \frac{a^2q^2}{2}\right)$, откуда $p = \pm \sqrt{2m\left(E - \frac{a^2q^2}{2}\right)}$. Вставляем найденное значение p в уравнение $\frac{dq}{\frac{p}{m}} = dt$; получаем:

$$\frac{dq}{\pm \sqrt{\frac{2}{m} \left(E - \frac{a^2q^2}{2} \right)}} = dt,$$

или

$$\pm \frac{\frac{a}{\sqrt{2E}} dq}{\sqrt{\frac{2E}{m} \sqrt{\frac{a^2}{2E} \left(1 - \frac{a^2q^2}{2E} \right)}}} = dt.$$

Вводим новое переменное $\frac{aq^2}{\sqrt{2E}} = x$ и замечаем, что $\frac{a^2}{m} = \omega^2$, где ω^2 — квадрат циклической частоты колебаний $\omega = \frac{2\pi}{T}$. Тогда уравнение принимает вид:

$$\pm \frac{dx}{\frac{a}{\sqrt{m}} \sqrt{1-x^2}} = dt, \text{ или } \pm \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \omega dt.$$

Если возьмем знак плюс, то интегрирование дает:

$$\arcsin x = \omega t + C_1, \text{ или } x = \sin(\omega t + C_1);$$

возвращаясь же к прежним переменным, получаем:

$$q = \sqrt{\frac{2E}{a^2}} \sin(\omega t + C_1).$$

Если бы мы взяли знак минус, то получили бы $\arccos$, что привело бы только к другой начальной фазе колебания. Таким образом, зависящий от времени интеграл определяет положение точки на траектории в фазовом пространстве. Вид траектории определяется независимыми от времени интегралами движения, а в данном случае это будет эллипс. В самом деле, из уравнения энергии мы имеем:

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{\frac{2E}{a^2}} = 1, \quad (6)$$

т. е. получаем эллипс с полуосями:

$$\sqrt{\frac{2E}{a^2}} \text{ и } \sqrt{2mE}. \quad (в)$$

Подсчитаем теперь величину площади полученного эллипса. Как известно, площадь эллипса равна $\pi a_1 b_1$, где a_1 и b_1 — полуоси эллипса. Вставив только что найденные величины для a_1 и b_1 , мы получаем:

$$S = \pi a_1 b_1 = \pi \sqrt{\frac{2E}{a^2}} \sqrt{2Em} = \frac{2\pi E}{\sqrt{\frac{a^3}{m}}} = \frac{2\pi E}{\omega} = \frac{2\pi E}{2\pi\nu} = \frac{E}{\nu}. \quad (г)$$

¹ Из уравнения $\ddot{m}x = -a^2x$ следует: $\ddot{x} = -\frac{a^2}{m}x = -\omega^2x$, откуда $x = A \cos \omega t + B \sin \omega t$.

Найденное выражение до известной степени может подсказать величину кванта энергии $h\nu$, о чем у нас речь будет впереди.

Изложенный нами пример интересен еще в одном отношении. Приведенная нами система — изолированный вибратор — отличается той особенностью, что при заданной энергии траектория проходит через все точки поверхности энергии, или, по терминологии Больцмана, данная система является *эргодической системой*. Являются ли вообще изучаемые нами системы эргодическими — большой вопрос. Мы уже видели в настоящей главе, что при наличии нескольких независимых от времени интегралов движения (а в системах с числом координат и моментов, большим двух, это всегда будет иметь место) траектория в фазовом пространстве вообще не может пройти через все точки поверхности энергии, потому что она является линией пересечения нескольких поверхностей в пространстве фаз с поверхностью энергии.

На этом же примере можно с большой отчетливостью видеть, какое преимущество получилось бы, если бы в фазовом пространстве существовала одна единственная траектория, проходящая через все точки поверхности энергии. В данном случае это именно так и есть: здесь, как мы видели, все точки, расположенные на траектории — на эллипсе, движутся с одной и той же скоростью, определяемой величиной ω — одной и той же, каковы бы ни были начальные условия. В самом деле, представим себе, что в начальный момент точки, изображающие нашу систему в разных состояниях, равномерно рассеяны по всему эллипсу; тогда каждая из них будет двигаться по эллипсу, следуя друг за другом, и рано или поздно обойдет все возможные на эллипсе положения.

Представим себе, что мы хотим подсчитать какую-либо функцию скоростей и моментов нашей системы и взять среднее значение этой функции для всех возможных положений нашей системы на ее траектории. Эта средняя величина, средняя по времени, будет в точности равна средней величине, взятой не для одной системы, а для всех систем нашей совокупности для какого угодно произвольно взятого момента. Таким образом, если система непременно должна пройти через все точки поверхности энергии, то по сути дела мы должны иметь одну единственную траекторию (ведь траектории пересекаться, как мы видели, не могут), и тогда все равно, взять ли среднее значение для точек, равномерно распределенных по той же траектории, но взятых для одного и того же момента, или для одной движущейся точки, но за время ее полного обхода вдоль по траектории.

Для данного случая это безразлично, т. е. средняя по времени равна средней по совокупности. Но обычно определить поверхность энергии гораздо легче, чем определить траекторию, и поэтому гораздо легче взять среднюю величину по совокупности.

Вот почему представляло бы большое значение иметь возможность заранее утверждать, что средняя по совокупности систем, взятых для разных состояний, тождественна со средней по времени для данной системы или очень мало от нее отличается.

По поводу оценки значения эргодической гипотезы в учебной литературе нет согласия между отдельными авторами. Так, в свое время в литографированных лекциях акад. М. А. Леонтович писал: „В последние годы (1931) Биркгоф и Нейман выяснили условия, которым должны удовлетворять фазовые траектории, чтобы требования эргодичности были выполнены. Нужно, однако, иметь в виду, что как раз для наиболее простых систем условие эргодичности заведомо не имеет места... Тем не менее и к таким системам мы будем применять выводы классической статистики, которые по существу имеют смысл только для систем, удовлетворяющих условиям эргодичности“.

Дело в том, что если принять, что система удовлетворяет этому условию, тогда как следствие вытекает вывод, что средняя величина по совокупности совпадает со средней величиной по времени. Акад. М. А. Леонтович полагает возможным считать, что это условие имеет место даже тогда, когда это заведомо неверно! Вообще же обратного сказать нельзя: если условие эргодичности не выполнено, то нельзя утверждать, что упомянутое равенство средних величин не будет иметь места. А будет ли оно выполнено или нет, мы пока не имеем способов решить этот вопрос. Признавать же какое-либо положение, когда оно заведомо не выполняется, нам представляется недопустимым.

Совершенно на иной позиции стоят в своем учебнике Л. Ландау и Е. Лившиц¹. В этой книге написано: „При изложении основ статистики мы намеренно не упоминали так называемой эргодической гипотезы. Для обоснования статистики вообще не требуется никаких дополнительных гипотез, кроме принципов механики. В частности, совершенно не нужна и эргодическая гипотеза. Последнее видно, впрочем, и из самого факта верности статистики: если бы статистика нуждалась для своего обоснования в дополнительных гипоте-

¹ Л. Ландау и Е. Лившиц, Статистическая физика, изд. 2-е, Гостехиздат, М.—Л., 1940.

зах, т. е. в утверждениях, справедливых не для всевозможных механических объектов, она не могла бы быть верной во всех случаях“.

Для обоснования статистики нужна не только механика. Статистические законы применяются к начальным данным того огромного числа механических систем, которые рассматриваются в статистической физике. Это и составляет качественное своеобразие молекулярной физики, отделяющее эту область физики от механики. А кроме того, разве все вопросы статистической физики раз и навсегда решены? А то, что ряд вопросов статистической физики еще не решен, не может повести к сомнению в том, что статистика не во всех случаях верна?!

§ 25. Каноническое и микроканоническое распределение фаз Гиббса

Мы видели, что наиболее общее распределение точек в пространстве фаз в случае статистического равновесия может быть представлено произвольной функцией F от $2rN-1$, не зависящих от времени интегралов движения. Однако найти эти интегралы далеко не всегда удастся. Обычно нам без труда удастся найти интеграл энергии, а любая функция от этого единственного интеграла несомненно будет удовлетворять основному требованию статистического равновесия, и поэтому мы будем иметь частный случай поставленной задачи. Но будет ли это именно тот случай, который даст нам правильный результат?

Обычно плотность распределения фаз, определяемая функцией F , нам нужна для подсчета среднего значения какой-либо функции φ от координат и моментов данной нам системы:

$$\overline{\varphi(p, q)} = \frac{\int \varphi(p, q) F(p, q) d\tau}{\int F(p, q) d\tau}, \quad (307)$$

где $F(p, q) d\tau$ — число точек в пространстве фаз в области

$$dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} = d\tau;$$

в этой области значение параметров и моментов равно с точностью до бесконечно малых значениям $q_1^{(1)} \dots p_r^{(N)}$. Таким образом, интеграл в числителе формулы (307) есть общая сумма значений функции $\varphi(p, q)$ для всех систем нашей совокупности, т. е. для данной системы, повторенной большое число раз для различных начальных условий. В знаме-

нателе дается общее число систем. Совершенно ясно, что от вида функции F будет зависеть среднее значение $\varphi(p, q)$. Вот почему не всякая функция, удовлетворяющая условию статистического равновесия, будет являться правильным решением поставленной задачи.

Наиболее распространенным распределением плотности фаз, которым чаще всего пользуются в молекулярно-статистических исследованиях в области классической статистики, является так называемое *каноническое распределение фаз*, введенное Гиббсом. Плотность фаз согласно этому распределению имеет следующий вид:

$$\rho = N_0 e^{\frac{\psi - E}{\theta}}, \quad (308)$$

где N_0 — общее число точек, размещенных в нашем пространстве фаз, а E есть полная энергия системы.

В выражение энергии E могут входить не только координаты и импульсы, которыми определяется данная система, т. е. все q_i и p_i , но и параметры r_λ , которыми определяется связь данной системы с окружающими телами. Величина ψ есть постоянная в том смысле, что она не зависит от координат и импульсов, определяющих данную систему, но она может быть функцией параметров r_λ . Наконец, θ есть также постоянная, не зависящая от координат и импульсов; она носит название *модуля распределения*.

Рассмотрим прежде всего, как выразится средняя величина какой-либо функции величин q и p при наличии канонического распределения. По определению средней величины имеем:

$$\overline{\varphi(q, p)} = \frac{\int \rho \varphi(q, p) d\tau}{\int \rho d\tau} = \frac{\int N_0 e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \varphi(q, p) d\tau}{\int N_0 e^{\frac{\psi - E}{\theta}} d\tau}. \quad (309)$$

Но так как N_0 является общим числом точек, заполняющих пространство фаз, то

$$N_0 = \int N_0 e^{\frac{\psi - E}{\theta}} d\tau. \quad (310)$$

Выражение (310) можно ввиду этого преобразовать и привести к следующим формам:

$$1 = \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} d\tau \quad (311)$$

или, так как ψ и θ не являются функциями тех переменных, по которым берется интеграл,

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{\theta}} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} = \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\tau. \quad (312)$$

Используя найденные нами выражения (311) и (312), мы можем преобразовать выражение (309) для средней величины функции таким образом:

$$\overline{\varphi(q, p)} = \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \varphi(p, q) d\tau = \frac{\int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \varphi(p, q) d\tau}{\int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} d\tau}. \quad (313)$$

Смотря по обстоятельствам, мы будем пользоваться в дальнейшем одним из выражений (309) или (313), смотря по тому, какое из них позволит нам быстрее и проще получить желаемый результат.

Покажем теперь, как, применяя гиббсово каноническое распределение фаз, мы сможем установить тесную связь между средними величинами для совокупности систем, вычисляемыми таким способом, и основами термодинамики.

А. Рассмотрим прежде всего силы, с которыми данная система действует на окружающие тела. Как мы уже видели, связь с окружающими данную систему телами определяется параметрами r_λ . Тогда сила, с которой данная система действует на внешнее тело, характеризующее параметром r_λ , будет:

$$R_\lambda = -\frac{\partial \Pi}{\partial r_\lambda} = -\frac{\partial E}{\partial r_\lambda}. \quad (314)$$

Наоборот, внешние тела будут действовать на систему с силой

$$-R_\lambda = \frac{\partial E}{\partial r_\lambda}.$$

Вся работа, произведенная внешними телами над данной системой, выразится величиной

$$\Delta A = -\sum R_\lambda \Delta r_\lambda. \quad (315)$$

Однако то, что мы будем наблюдать, является средним значением, которое даст нам данная система за большой интервал времени, а это среднее по времени мы заменяем, как

было указано, средним по совокупности. Мы видели выше, что это было бы верно, если бы наша система принадлежала к числу так называемых эргодических (§ 24). К этому вопросу мы еще в дальнейшем вернемся.

Итак, нам надо для выражения (314) найти среднее значение. На основании формул (309) и (313) имеем:

$$\bar{R}_\lambda = \frac{\int R_\lambda N_0 e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \Delta \tau}{\int N_0 e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \Delta \tau} = \int R_\lambda e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \Delta \tau = - \int \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \Delta \tau.$$

Для вычисления R_λ будем исходить из формулы (311).

Продифференцируем равенство $1 = \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} dq_1 \dots dp_{rN}$ по r_λ ; сокращая на $\frac{1}{\theta}$ и замечая, что $\frac{\partial \psi}{\partial r_\lambda}$ не зависит от переменных q и p , мы находим:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r_\lambda} = \int \dots \int \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \Delta \tau = \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} = -\bar{R}_\lambda.$$

Отсюда для силы, с которой наша система действует на внешнее тело, взаимное расположение которого с нашей системой определяется параметром r_λ , находим величину:

$$\bar{R}_\lambda = - \frac{\partial \psi}{\partial r_\lambda}. \quad (316)$$

В. В качестве первого примера на вычисление средних величин с помощью гиббсова канонического распределения подсчитаем величину кинетической энергии, приходящейся на любой из импульсов. Пусть кинетическая энергия будет представлена в виде суммы членов вида $\frac{p_i^2}{2m}^1$, и потенциальная энергия равна Π . Тогда вся энергия может быть представлена в форме:

$$E = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_i^2}{2m} + \dots + \frac{p_{rN}^2}{2m} + \Pi. \quad (317)$$

¹ Если кинетическая энергия выражена не в виде суммы квадратов отдельных импульсов, а в виде общей однородной функции второй степени, то можно доказать, что линейной подстановкой, надлежащим образом выбранной, можно преобразовать координаты так, чтобы привести выражение кинетической энергии к виду функции, представляющей сумму квадратов. Эти координаты, в которых для энергии получается сумма квадратов, Больцман предложил назвать *моментоидами*.

Отыщем среднее значение для p_i . Для наших целей удобнее всего будет представить выражение (317) в следующем виде:

$$E = \frac{p_i^2}{2m} + \epsilon_i$$

где ϵ_i — сокращенное обозначение для Π и всех $\frac{p_k^2}{2}$ с индексами, отличными от i ; величину среднего значения представим в форме (313), так как тогда вычисление будет всего проще. В самом деле:

$$\frac{p_i^2}{2m} = \frac{\int \dots \int \frac{p_i^2}{2m} e^{\frac{\psi - \frac{p_i^2}{2m} - \epsilon_i}{\theta}} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} \int \frac{p_i^2}{2m} e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} dp_i}{\int \dots \int e^{\frac{\psi - \frac{p_i^2}{2m} - \epsilon_i}{\theta}} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} \int e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} dp_i}.$$

В качестве пределов мы берем $\pm \infty$. Вычисление приводится к известному интегралу $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x} dx$ и к интегралу, получающемуся из него путем дифференцирования по параметру α . Вычисления дают:

$$\frac{p_i^2}{2m} = \frac{\theta}{2}, \quad (318)$$

т. е. средняя величина энергии, приходящаяся на каждую степень свободы, будет одна и та же для всех p_i . Это и есть знаменитая *теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*.

Мы фактически уже познакомились с частным случаем этой теоремы (§ 7, уравнение (81)), где для средней энергии поступательного движения для любой молекулы мы нашли:

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3}{2} m\bar{c}^2 = \frac{3}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} m\bar{c}^2 = \frac{3}{2} kT = \frac{3R}{2N} T,$$

где $k = \frac{R}{N}$ есть так называемая *постоянная Больцмана*.

Если наша система находится в термическом равновесии с газом (одноатомным), то мы можем положить:

$$\theta = kT = \frac{R}{N} T. \quad (319)$$

По поводу сделанного нами расчета можно сделать следующее возражение. Мы брали интеграл в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, а между тем энергия, приходящаяся на долю каждого импульса, не может превосходить никогда того значения E_0 , которое приходится на всю систему. Крайний предел будет тот, при котором энергия, приходящаяся на данный импульс p_i , равна всей энергии E_0 , а на все остальные импульсы приходится величина, равная нулю. Однако это обстоятельство не играет существенной роли. В самом деле, если предельное значение для $p_i = p_e$ и значительно меньше взятого нами, т. е. ∞ , то это значение p_e настолько велико, что $\int_{-p_e}^{+p_e} e^{-x^2} dx$ практически мало отличается от $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$.

Таблицы функции

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$$

показывают, что при $x=3$ $F(3) = 0,99998$, т. е. равна величине, практически не отличающейся от значения $F_\infty = 1$.

Кроме того, как показали Максвелл и Больцман, можно, не делая предположения о бесконечных пределах¹, получить тот же результат.

Гораздо более сомнительно то обстоятельство, что оперируя функцией Гиббса $e^{\frac{\psi - E}{\theta}}$, мы фактически применяли частный случай вместо общего выражения для плотности распределения фаз. Так, в 1924 году Г. Яффе² удалось показать, что если плотность распределения фаз выразить как функцию не одного только интеграла энергии, но и интеграла, выражающего принцип сохранения движения центра тяжести, то энергия не будет распределяться уже равномерно по степеням свободы. Однако эта работа, несмотря на ее капитальное значение, прошла совершенно незамеченной.

Несмотря на это существенное возражение, мы все-таки должны будем признать, что пользование гиббсовым распределением в огромном числе случаев дает результаты, со-

¹ Расчет Максвелла изложен в книге А. К. Тимирязева „Кинетическая теория материи“, изд. 2-е, ГИЗ, 1933, лекция VIII, добавление, стр. 101.

² G. Jaffé, *Ann. d. Phys.*, 1924, 74, 528 и 76, 1925, 680. Яффе в этих работах удалось показать, что для вибраторов в некоторых случаях получается величина энергии, пропорциональная частоте его колебаний, т. е. мы имеем подход из области классической физики к теории квант.

гласные с действительностью. Для этой цели разберем еще несколько примеров.

С. Покажем теперь, что, применяя изложенные только что приемы к системе, состоящей из ряда материальных точек (числом N), между собой не связанных и заключенных в объеме V , мы получим уравнение состояния для идеального газа.

Полагая, что кинетическая энергия каждой материальной точки, входящей в состав нашей системы, равна $\frac{\mu}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$, мы находим, что $dp_i = \mu dx_i$. Кроме того, $dq_1 dq_2 dq_3 = dx_1 dy_1 dz_1$. Применяя для данного случая формулу (311), мы получаем:

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \iiint dx_1 dy_1 dz_1 \iiint dx_2 dy_2 dz_2 \dots \\ \dots \iiint dx_N dy_N dz_N \int e^{-\frac{\mu \dot{x}_1^2}{2\theta}} \mu d\dot{x}_1 \dots \\ \dots \int e^{-\frac{\mu \dot{z}_N^2}{2\theta}} \mu d\dot{z}_N.$$

Первые N интегралов представляют собой объем V , остальные интегралы приводятся к виду:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha z^2} dz = \sqrt{\pi/\alpha}.$$

Поэтому

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} V^N \mu^{3N} \left(\frac{2\theta\pi}{\mu}\right)^{\frac{3N}{2}} = V^N F(\theta).$$

Взяв логарифм, мы находим:

$$-\frac{\psi}{\theta} = N \ln V + \ln F(\theta).$$

Параметром r_λ , связывающим нашу систему с окружающими телами, в данном случае с сосудом, в котором заключена наша система, будет V . Отсюда для силы, действующей со стороны системы, будем иметь выражение:

$$R_\lambda = p = -\frac{\partial \psi}{\partial V} = N\theta \frac{1}{V}.$$

Так как

$$\theta = \frac{RT}{N},$$

то

$$pV = RT.$$

Аналогичным образом можно было бы получить и уравнение Ван-дер-Ваальса, если задаться теми силами взаимодействия между частицами, какие соответствуют теории Ван-дер-Ваальса. Такой расчет был произведен впервые Ориштейном в его докторской диссертации, опубликованной в 1908 году.

Д. Рассмотрим теперь гораздо более общую задачу — связь метода Гиббса с основами термодинамики. Будем, как и раньше, исходить из выражения:

$$1 = \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} dq_1 \dots dp_{rN}.$$

Предположим, что в системе происходит изменение θ , связанное с изменением всех r_λ , т. е. параметров, устанавливающих связь данной системы с вне ее лежащими телами. После дифференцирования будем иметь:

$$0 = \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \Delta \frac{\psi - E}{\theta} dq_1 \dots dp_{rN}. \quad (320)$$

В раскрытом виде

$$\Delta \frac{\psi - E}{\theta} = \frac{\Delta \psi}{\theta} - \frac{\psi}{\theta^2} \Delta \theta - \frac{\Delta E}{\theta} + \frac{E \Delta \theta}{\theta^2}.$$

Полагая, что $\theta = kT$, и зная, что $\Delta E = \sum \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} \Delta r_\lambda$, находим:

$$\Delta \frac{\psi - E}{\theta} = \Delta \psi - \frac{\psi}{T} \Delta T - \sum \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} \Delta r_\lambda + \frac{E \Delta T}{T}. \quad (321)$$

Выражение (321) надо теперь подставить в выражение (320) и произвести интегрирование, т. е. по существу надо взять от выражения (320) среднее значение. Так как ψ и T не зависят от $q_1 \dots p_{rN}$, то средняя величина нам дает выражение:

$$\Delta \psi - \frac{\psi}{T} \Delta T = \sum \frac{\partial \bar{E}}{\partial r_\lambda} \Delta r_\lambda - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T = - \sum R_\lambda \Delta r_\lambda - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T.$$

Введем теперь вместо ψ следующую величину:

$$\psi = \bar{E} - T\bar{S},$$

где $\bar{S}$ — неизвестная нам пока величина. Вставим это значение ψ в найденное нами среднее значение и подсчитаем $\Delta \psi$:

$$\Delta \bar{E} - T \Delta \bar{S} - \bar{S} \Delta T - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T + \bar{S} \Delta T = - \sum \bar{R}_\lambda \Delta r_\lambda - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T.$$

После сокращений имеем:

$$\Delta \bar{E} - T \Delta \bar{S} = - \sum \bar{R}_\lambda \Delta r_\lambda;$$

или, наконец, заменив

$$\sum \bar{R}_\lambda \Delta r_\lambda = \Delta \bar{A},$$

где $\Delta \bar{A}$ есть работа, производимая данной системой, мы получаем:

$$\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{E} + \Delta \bar{A}}{T},$$

т. е. мы видим, что введенная нами функция $\bar{S}$ обладает свойствами энтропии. А тогда $\psi = \bar{E} - T\bar{S}$ получает значение свободной энергии. Таким образом мы устанавливаем физический смысл постоянной ψ в распределении Гиббса.

Произведенный нами расчет показывает, какую тесную связь с термодинамикой представляет собой статистический метод, разработанный Гиббсом.

Е. Покажем, как можно вычислить свободную энергию для какой-либо системы. Отправляемся опять от известного нам соотношения (311):

$$1 = \int \int \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} dq_1 \dots dp_{rN},$$

откуда получаем обычным способом:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dp_{rN}.$$

Далее, логарифмируем это выражение и после несложного преобразования имеем:

$$\psi = -kT \ln \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dp_{rN}.$$

Этим выражением часто пользуются для вычисления свободной энергии, что делается весьма легко, если известно выражение E через величины p и q .

Остановим теперь наше внимание на другом распределении фаз, также применявшемся Гиббсом, именно на микроканоническом распределении.

Предположим, что мы изучаем систему, энергия которой постоянна. Тогда совершенно ясно, что все точки в пространстве фаз, которые могут изображать нашу систему в каком-либо из возможных ее состояний, должны лежать на поверхности $E = \text{const}$. Однако обычно мы ставим в качестве

условия требование, чтобы энергия системы равнялась E с точностью до бесконечно малой величины dE . Тогда точки, изображающие нашу систему, будут лежать между двумя поверхностями $E = \text{const}$ и $E + dE = \text{const}$. Применение теоремы Лиувилля к этому случаю требует осторожности, так как расстояние между поверхностями E и $E + dE$, отсчитанное по нормали к E , может в общем случае изменяться от места к месту.

Обозначим число точек на элементе поверхности Δs_1 через $\sigma_1 \Delta s_1$, где σ_1 — плотность, но уже теперь поверхностная. Через некоторое время эти системы переместятся вдоль поверхности (они сойти с поверхности не могут, так как система свою энергию сохраняет) и займут область Δs_2 . Так как это — те же системы, то мы имеем:

$$\sigma_1 \Delta s_1 = \sigma_2 \Delta s_2. \quad (322)$$

Но отсюда было бы ошибочно заключать, что по теореме Лиувилля $\Delta s_1 = \Delta s_2$. На самом деле, $\Delta s_1 \Delta n_1 = \Delta s_2 \Delta n_2$ (рис. 40) и равенство $\Delta s_1 = \Delta s_2$ имеет место только при $\Delta n_1 = \Delta n_2$. В общем же случае имеем:

$$\frac{\Delta s_1 \Delta n_1}{\Delta E} = \frac{\Delta s_2 \Delta n_2}{\Delta E},$$

отсюда:

$$\frac{\Delta s_1}{\Delta n_1} = \frac{\Delta s_2}{\Delta n_2}, \quad \frac{\Delta s_1}{\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_1} = \frac{\Delta s_2}{\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_2},$$

или

$$\frac{\Delta s_1}{|\text{grad } E|_1} = \frac{\Delta s_2}{|\text{grad } E|_2}, \quad (323)$$

так как

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial p_{rN}}\right)^2}.$$

Деля почленно равенство (322) на равенство (323), будем иметь:

$$\sigma_1 |\text{grad } E|_1 = \sigma_2 |\text{grad } E|_2 = \text{const}. \quad (324)$$

Простейшее распределение будет, когда $\sigma = \frac{\text{const}}{|\text{grad } E|}$. Если

$$\Delta n_1 = \Delta n_2, \text{ то } \sigma_1 = \sigma_2 = \text{const}.$$

Такое распределение носит название *микроканонического*.

Графически плотность изображается сплошной кривой $OABCDE$ (рис. 41). Нетрудно убедиться, что можно всегда

подобрать надлежащим выбором ψ и θ такое каноническое распределение, которое почти будет совпадать с данным микроканоническим¹ (см. пунктирная кривая).

На практике вычисления с каноническим распределением удобнее, чем с микроканоническим, и потому указанная только что замена обычно и производится.

Так же как и раньше, встает вопрос о том, что действительно ли наша система, в каком бы состоянии мы ее ни взяли, с течением времени попадает в ту область поверхности энергии, точки которой соответствуют устойчивому

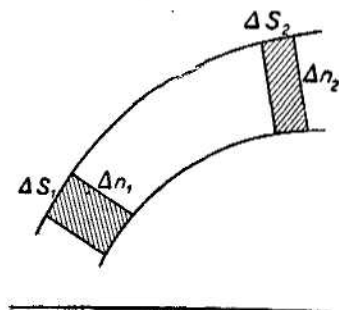


Рис. 40.

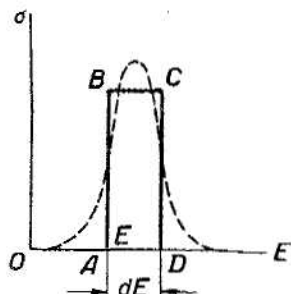


Рис. 41.

распределению, и если речь идет о газе, то — к состоянию Максвелла.

Действительно, допустим, что газ заключен в сосуде с гладкими стенками, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда, и молекулы все находятся вдоль одной из граней, а скорости направлены перпендикулярно этой грани. Тогда, если отвлечься от силы тяжести, молекулы будут неопределенно долго перелетать от стенки к стенке, и система наша не будет приближаться к состоянию равновесия Максвелла. Однако подобные исключительные состояния едва ли следует принимать в расчет. Поэтому мы можем сказать, что (за небольшими исключениями) каково бы ни было начальное состояние системы, оно через короткое время сменится состоянием равновесия, и в этом состоянии система будет по преимуществу находиться. Как мы уже говорили, есть много возражений против того, чтобы система непременно проходила через все состояния, совместимые с уравнением энергии.

Приведем еще некоторые из подобных соображений. Пусть, например, мы имеем систему, содержащую колебаю-

¹ Мы приведем в примечании доказательство этого (стр. 141). Подробно см. в книге К. Шефера „Теория тепла“, ч. II, стр. 156 — 158.

щиеся части. Если система проходит через все фазы, совместимые с уравнением энергии, то в числе этих фаз будет и такая, при которой вся энергия придется на какую-либо колеблющуюся часть. Тогда колебание должно происходить с такой амплитудой, которая приведет к разрушению самой системы.

Таким образом, все эти соображения приводят к тому, что эргодических систем, строго говоря, быть не может, однако, несмотря на это, средняя по времени может очень мало отличаться от средней по совокупности. Вся беда в том, что мы не можем заранее сказать, в каких случаях это не будет иметь места.

Примечание. Пусть среднее значение энергии системы, подчиняющейся каноническому распределению, будет $\bar{E}$; обозначим отступление от среднего значения через ξ . Поэтому

$$E = \bar{E} + \xi. \quad (a)$$

Так как отклонения от средней энергии с одинаковой вероятностью встречаются в обе стороны, то $\bar{\xi} = 0$. Среднее же квадратичное отклонение вообще отлично от нуля. Чтобы это отклонение от средней энергии было возможно меньше, средняя квадратичная ξ^2 должна быть мала по сравнению с $(\bar{E})^2$, т. е.

$$\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2} < 1. \quad (б)$$

Из (a) имеем:

$$E^2 = (\bar{E})^2 + \xi^2 + 2\xi\bar{E},$$

или ввиду того, что $\bar{\xi} = 0$, имеем:

$$E^2 = (\bar{E})^2 + \xi^2;$$

откуда, принимая во внимание (б), находим:

$$\frac{E^2 - (\bar{E})^2}{(\bar{E})^2} < 1. \quad (в)$$

Так как мы имеем дело с каноническим распределением, то

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta \tau}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta \tau} \quad \text{и} \quad \bar{E}^2 = \frac{\int E^2 e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta \tau}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta \tau}.$$

Введем обозначение:

$$x = \frac{1}{\theta} \quad \text{и} \quad \int e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta \tau = \int e^{-Ex} \Delta \tau = I. \quad (г)$$

Дифференцируя I по x , найдем следующие выражения:

$$\frac{dI}{dx} = - \int E e^{-Ex} \Delta \tau; \quad \frac{d^2 I}{dx^2} = + \int E^2 e^{-Ex} \Delta \tau.$$

Отсюда получаем:

$$\bar{E} = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} \quad \text{и} \quad \bar{E}^2 = +\frac{1}{I} \frac{d^2 I}{dx^2}.$$

Подсчитаем теперь величину $\bar{\xi}^2 = \bar{E}^2 - (\bar{E})^2$:

$$\begin{aligned} \bar{E}^2 - (\bar{E})^2 &= \frac{1}{I} \frac{d^2 I}{dx^2} - \frac{1}{I^2} \left(\frac{dI}{dx} \right)^2 = \frac{I \frac{d^2 I}{dx^2} - \left(\frac{dI}{dx} \right)^2}{I^2} = \\ &= \frac{d}{dx} \left(\frac{dI}{I} \right) = -\frac{d\bar{E}}{dx} = \theta^2 \frac{d\bar{E}}{d\theta}. \end{aligned}$$

Таким образом, нам надо найти величину

$$\frac{\bar{E}^2 - (\bar{E})^2}{(\bar{E})^2} = \frac{\theta^2 \frac{d\bar{E}}{d\theta}}{(\bar{E})^2} \quad (\text{д})$$

и показать, что она может быть сделана очень малой.

Рассмотрим среднюю энергию для идеального газа, принимая во внимание теорему равномерного распределения энергии $N \frac{\kappa T}{2} f$, где f — число степеней свободы. Имеем:

$$\frac{d\bar{E}}{d\theta} = \frac{Nf}{2} \quad \text{и} \quad \frac{\theta^2 \frac{d\bar{E}}{d\theta}}{(\bar{E})^2} = \frac{\theta^2 \frac{Nf}{2}}{(Nf)^2 \frac{\theta^2}{4}} = \frac{2}{Nf}.$$

Итак, на основании (д)

$$\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2} = \frac{2}{Nf},$$

а величина дисперсии:

$$\sqrt{\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2}} \cong \frac{1}{\sqrt{Nf}}.$$

Так как число молекул N очень велико, то $\sqrt{\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2}}$ есть очень малая величина.

ТЕОРИЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

§ 26. Классическая теория удельных теплот

Недостаточность классической статистики была выяснена на примере расчета удельных теплот. Вместе с тем теория удельных теплот показала, что классическая статистика в известной степени оправдывается на опыте, но в то же время она не в состоянии дать полной картины явления. Мы начнем изложение теории удельных теплот с простейших случаев. Мы видели, что на каждую степень свободы (§ 7, (81)) приходится определенное количество энергии. В самом деле:

$$\frac{Nm\bar{c}^2}{3} = RT,$$

откуда:

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = \frac{3}{2} kT.$$

Так как благодаря отсутствию преобладающих направлений

$$\bar{c}^2 = 3\bar{\xi}^2 = 3\bar{\eta}^2 = 3\bar{\zeta}^2,$$

то на каждую степень свободы приходится количество энергии

$$\frac{m\bar{\xi}^2}{2} = \frac{kT}{2},$$

а на грамм-молекулу:

$$\frac{Nm\bar{\xi}^2}{2} = \frac{RT}{2}.$$

При расчете энергии на 1°C мы получаем для системы материальных точек (одноатомный газ) теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_v = \frac{3}{2} R,$$

где R — универсальная газовая постоянная. Выражая R в калориях на 1°C , мы получаем, что

$$R \cong 2 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Итак, удельная теплота для одноатомного газа (при постоянном объеме)

$$C_v = \frac{3}{2} R \cong 3 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Чтобы получить удельную теплоту при постоянном давлении, надо прибавить работу, рассчитанную на 1°C . Из уравнения $p dV = R dT$ получаем $p \frac{dV}{dT} = R$. Итак:

$$C_p = C_v + R \cong 5 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Это предсказание кинетической теории было блестяще подтверждено опытными исследованиями Кундта и Варбурга, показавших, что для ртутного пара, который является одноатомным, получается величина $\frac{C_p}{C_v} = \gamma = 1,66$.

Опыты дают следующее:

		C_v	C_p	γ
Теоретическое значение для одноатомных газов . . .		3	5	1,667
Экспериментальные данные	He	3,002	5,004	1,67
	Hg (пар)	3,00	5,00	1,66
	Ne	—	5,00	—
	Ar	$\left\{ \begin{array}{l} 2,937 \\ 3,07 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,00 \\ 5,07 \end{array} \right.$	1,65

Переходим теперь к двухатомным газам. Простейшей моделью молекулы двухатомного газа является система двух

шаров A и B (рис. 42), которые мы рассматриваем как одно твердое тело. На поступательное движение такой системы попрежнему придется три степени свободы, к которым присоединятся еще две степени свободы для вращательного движения вдоль двух осей (взаимно перпендикулярных) X , Y , перпендикулярных оси Z , вдоль которой расположены шары A и B .

При такой модели вследствие столкновений не могут получаться вращения с осью вдоль Z . Вообще говоря, твердой системы, как у нас указано, быть не может: части молекулы могут колебаться вдоль Z . Однако в целом ряде случаев можно отвлекаться от этих колебаний, и тогда у нас остается 5 степеней свободы. Таким образом для C_v получаем 5 кал на 1 грамм-молекулу, т. е.

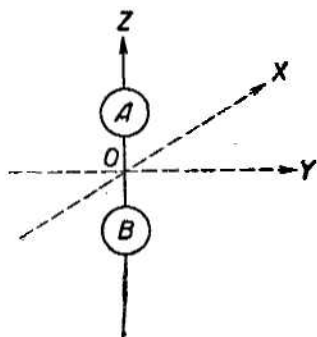


Рис. 42.

$$C_v = 5 \frac{\text{кал}}{\text{град}}, \quad C_p = 7 \frac{\text{кал}}{\text{град}} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4.$$

Рассмотрим, что дает опыт:

Газ	C_v	C_p	γ	Температура опыта в °C
N_2	5,00	6,991	1,410	20
O_2	5,00	6,989	1,399	20
HCl	5,09	7,08	1,39	—
H_2	4,84	6,87	1,407	13—100
H_2	3,00	—	—	—213
H_2	3,33	5,338	1,596	—181

Мы видим, что в основном теория равномерного распределения энергии по степеням свободы оправдывается. Однако для более сложных типов молекул наблюдаются большие отступления. Кроме того, согласно приведенной элементарной теории, удельная теплота не должна зависеть от температуры, что явно противоречит фактам. Отступления оказываются тем сильнее, чем большее влияние на удельную теплоту имеют колебательные и вращательные процессы в пределах молекулы. В таблице заслуживает внимания пример водорода. Мы видим, что при обычных температурах

(от 13 до 100° С) водород ведет себя как двухатомный газ, при температуре — 213° С он оказывается уже как бы одноатомным. Объяснение этому факту мы найдем, разобрав квантовую теорию удельных теплот.

Но прежде чем приступить к изложению квантовой теории удельных теплот, подсчитаем более обстоятельно зависимость отношения удельных теплот γ от числа степеней свободы.

Если мы сообщаем газу количество тепла dQ , то это тепло идет прежде всего на увеличение поступательного движения молекул dQ_1 . Количество тепла, идущее на внутримолекулярные движения, можно принять равным βdQ , где β — отношение тепла, пошедшего на внутримолекулярное движение, к теплу, идущему на увеличение поступательного движения. Кроме того, количество тепла dQ_2 идет на совершение работы. Итак:

$$dQ = dQ_1 (1 + \beta) + dQ_2. \quad (325)$$

Из уравнения

$$\frac{Nm\bar{c}^2}{3} = RT$$

мы получаем

$$\bar{c}^2 = \frac{3RT}{M},$$

поэтому

$$dQ_1 = \frac{Nm}{2} d\bar{c}^2 = \frac{3}{2} Nm \frac{R}{M} dT.$$

Далее, $dQ_2 = pd\Omega$, где $d\Omega$ — дифференциал объема, содержащего массу mN ; поэтому

$$pd\Omega = pmNd\left(\frac{1}{\rho}\right);$$

кроме того,

$$\frac{1}{\rho} = \frac{RT}{Mp} \quad \text{и} \quad d\left(\frac{1}{\rho}\right) = \frac{R}{M} d\left(\frac{T}{p}\right).$$

Вставляя эти величины в формулу (325), мы получаем:

$$dQ = (1 + \beta) \frac{3}{2} mN \frac{R}{M} dT + pmN \frac{R}{M} d\left(\frac{T}{p}\right).$$

Находим выражения для C_v и для C_p :

$$C_v dT = dQ_v = \frac{3}{2} (1 + \beta) Nm \frac{R}{M} dT;$$

$$C_p dT = dQ_p = \left[\frac{3}{2} (1 + \beta) Nm \frac{R}{M} + Nm \frac{R}{M} \right] dT.$$

Отсюда:

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{\frac{3}{2}(1+\beta) + 1}{\frac{3}{2}(1+\beta)} = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}. \quad (326)$$

Постараемся теперь выразить β через число степеней свободы. Положим, что число степеней свободы для данной молекулы будет r , пусть число молекул равно N , а величина энергии, приходящаяся на каждую степень свободы, пусть будет ϵ . Тогда количество энергии, рассчитанное на одну молекулу, будет $\bar{L} = r\epsilon$; количество энергии, приходящееся на поступательное движение, будет $\bar{S} = 3\epsilon$; отсюда находим, что энергия внутримолекулярного движения на одну молекулу будет $\bar{L} - \bar{S}$. Далее, предположим, что потенциальная энергия, приходящаяся на долю каждой молекулы, будет составлять ψ -ю часть энергии поступательного движения. Тогда отношение β внутримолекулярной энергии для всех N молекул к энергии их поступательного движения будет:

$$\beta = \frac{(\bar{L} - \bar{S})N + N\psi\bar{S}}{N\bar{S}} = \frac{\bar{L}}{\bar{S}} - 1 + \psi = \frac{r}{3} - 1 + \psi,$$

откуда:

$$1 + \beta = \frac{r}{3} + \psi.$$

Вставляя это значение в формулу (326), мы находим:

$$\gamma = 1 + \frac{2}{r + 3\psi}. \quad (327)$$

Эта формула в общем виде дает нам зависимость γ от числа степеней свободы и от доли, приходящейся на потенциальную энергию. Полагая $\psi = 0$ и $r = 3$ или 5, мы найдем полученные уже нами раньше значения γ для одноатомных и двухатомных молекул, именно:

$$\gamma_1 = 1,667 \quad \text{и} \quad \gamma_2 = 1,40$$

§ 27. Необходимость дополнения классической теории

Рассмотрим вкратце, каким путем развивалась квантовая теория удельных теплот. Для этого подсчитаем сначала, основываясь на классической теории, удельную теплоту для линейного гармонического осциллятора. При этом мы будем пользоваться гиббсовым каноническим распределением фаз.

Для простейшего гармонического осциллятора мы будем иметь:

$$E = \frac{1}{2} (m\dot{x}^2 + a^2 x^2), \quad (328)$$

причем:

$$x = A \cos (nt + \alpha) \quad \text{и} \quad \dot{x} = -An \sin (nt + \alpha). \quad (329)$$

Плотность распределения фаз в фазовом пространстве будет:

$$C e^{-\frac{E}{\theta}} dx m d\dot{x}, \quad (330)$$

если в константу C ввести и постоянный множитель $e^{\frac{\psi}{\theta}}$. Обозначив Cm через C' , мы будем иметь:

$$C' e^{\frac{E}{\theta}} dx d\dot{x}. \quad (331)$$

Введем теперь вместо x и $\dot{x}$ новые переменные A и α . Тогда формула (331) преобразуется следующим образом:

$$C' e^{-\frac{E}{\theta}} dx d\dot{x} = C' e^{-\frac{E}{\theta} \frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)}} dA d\alpha, \quad (332)$$

где

$$\frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \dot{x}}{\partial A} & \frac{\partial \dot{x}}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial x}{\partial A} & \frac{\partial x}{\partial \alpha} \end{vmatrix}$$

есть функциональный детерминант. Вставляя в него величины, полученные из формул (329), мы находим:

$$\frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)} = An.$$

Итак, $dx d\dot{x} = An dA d\alpha$.

Вставляя значения x и $\dot{x}$ по формуле (329) в выражение энергии (328), мы находим:

$$E = \frac{1}{2} mA^2 n^2,$$

откуда:

$$dE = mn^2 A dA. \quad (333)$$

Вставляя в формулу (332) найденное нами значение $\frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)}$ и вводя вместо A переменную E , мы получаем:

$$C' e^{-\frac{E}{\theta}} d\alpha \frac{dE}{mn}.$$

Интегрируя по α , мы найдем для числа dN_1 систем, энергия которых лежит в пределах от E до $E + dE$, следующее выражение:

$$dN_1 = C_1 e^{-\frac{E}{\theta}} dE. \quad (334)$$

С помощью этого выражения находим среднее значение энергии:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} C_1 E e^{-\frac{E}{\theta}} dE}{\int_0^{\infty} C_1 e^{-\frac{E}{\theta}} dE} = \theta \cdot \frac{\int_0^{\infty} x e^{-x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x} dx} = \theta,$$

что получается интегрированием по частям.

Если осциллятор находится в термическом равновесии с одноатомным газом, то

$$\theta = kT = \frac{R}{N} T.$$

Результат получился такой, какого и следовало ожидать с точки зрения теории равномерного распределения энергии, так как для системы, совершающей гармоническое колебание, половина энергии будет в форме кинетической, половина — в форме потенциальной, а на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{\theta}{2}$, следовательно, вся энергия осциллятора будет равна:

$$\frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT = \frac{R}{N} T.$$

В твердом теле мы можем считать, что каждый атом может совершать колебания по трем взаимно перпендикулярным направлениям, поэтому для твердого тела будем иметь среднюю энергию, приходящуюся на каждую молекулу, $3kT$. Энергия, приходящаяся на грамм-атом, будет равна $3RT$, откуда $C_v = 3R \cong 6$ кал, т. е. то, что требуется законом Дюлонга и Пти.

Таким образом, в основном мы получаем решение правильное; однако всем хорошо известно, что закон Дюлонга и Пти выполняется только приблизительно, причем, чем ниже температура, тем более значительные отступления мы будем наблюдать. Выход из затруднения был найден А. Эйнштейном в 1906 году, когда он в теории удельных теплот применил принцип, найденный Планком в теории излучения, а именно, что энергия осциллятора не может принимать какие угодно непрерывно меняющиеся значения, а только лишь

значения, кратные определенной величине ϵ — *кванты* энергии, которая для осциллятора, обладающего частотой ν , будет $h\nu$, где h — универсальная постоянная (постоянная Планка).

Итак, вместо выражения (334), дающего число систем, обладающих энергией, лежащей в пределах от E до $E + dE$, мы будем иметь ряд выражений, дающих числа систем, энергия которых равна соответственно 0, ϵ , 2ϵ , 3ϵ и т. д.:

$$N'_0 = N'_0, \quad N'_1 = N'_0 e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}, \quad N'_2 = N'_0 e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}}, \quad N'_3 = N'_0 e^{-\frac{3\epsilon}{\theta}}, \dots \quad (335)$$

Общее число систем равно

$$N_0 = N'_0 + N'_0 e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} + N'_0 e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} + \dots = \frac{N'_0}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}. \quad (336)$$

Общая сумма энергий всех систем будет равна:

$$\begin{aligned} E &= N'_0 \cdot 0 + N'_0 e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \epsilon + N'_0 e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} 2\epsilon + \dots = \\ &= N'_0 \epsilon (e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} + 2e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} + 3e^{-\frac{3\epsilon}{\theta}} + \dots) = \\ &= N'_0 \epsilon \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\epsilon}{\theta}\right)} (-e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} - e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} - \dots) = \\ &= N'_0 \epsilon \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\epsilon}{\theta}\right)} \left(\frac{-e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}} \right) = N'_0 \epsilon \frac{e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}{(1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}})^2}. \end{aligned} \quad (337)$$

Разделив общую сумму энергий на число систем, т. е. разделив выражения (337) на выражение (336), мы находим для средней энергии величину:

$$\bar{E} = \epsilon \frac{e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}} = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{\theta}} - 1}. \quad (338)$$

Для осциллятора с частотой ν имеем:

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (339)$$

Если в качестве осциллятора у нас будут атомы твердого тела, могущие колебаться по трем взаимно перпендикуляр-

ным направлениям, то для средней энергии атома мы получим выражение:

$$\bar{E} = 3kT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

а для общей энергии грамм-атома мы будем иметь:

$$U = N\bar{E} = 3RT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (340)$$

Предполагая теперь, что $h\nu \ll kT$, т. е. что средняя энергия теплового движения kT значительно больше кванта энергии, получим:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} \cong 1 + \frac{h\nu}{kT} \quad \text{и} \quad U = N\bar{E} \cong 3RT,$$

следовательно,

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \cong 6 \text{ кал.}$$

Таким образом, при этом условии получится закон Дюлонга и Пти; поэтому для любого $h\nu$ можно найти такую температуру T , при которой будет иметь место условие $h\nu \ll kT$, а следовательно, и закон Дюлонга и Пти.

Если, наоборот, $h\nu \gg kT$, то при данной температуре энергии молекулярного движения недостаточно, чтобы „зарядить“ квантовую степень свободы $h\nu$, и тогда эта степень свободы как бы исчезает. Пример этого мы видели для водорода. При температурах -180 и -213°C водород ведет себя как одноатомный газ, так как для вращения молекулы водорода не хватает средней энергии теплового движения.

Итак, для удельной теплоты в общем случае мы должны получить:

$$C_v = \frac{\partial Q}{\partial T}, \quad \text{где} \quad Q = 3N \frac{RT}{N} \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (341)$$

Введем следующее обозначение: $\frac{h}{k} = \beta$. Тогда для Q мы получим выражение:

$$Q = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}, \quad (342)$$

откуда:

$$C_v = \frac{\partial Q}{\partial T} = 3R \frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \cdot \frac{\beta v}{T}}{(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1)^2} \quad (343)$$

Это соотношение было дано Эйнштейном в 1907 году.

Приведем пример, показывающий, насколько хорошо формула (343) изображает температурный ход изменения удельной теплоты. Возьмем случай меди. Положив $\beta v = 240$, получаем следующие данные:

Температура в °C	C_v , наблюдае- мая	C_v , вычисленная по формуле (343)
88	3,38	3,31
34,4	0,538	0,234
22,5	0,223	0,023

Мы видим, что общий ход изменения C_v правильно отражен соотношением (343). Однако отступления от вычисленной теоретически величины C_v больше, чем ошибки измерений. Причина этих отступлений для нас должна быть понятной. В самом деле, в твердом теле не может существовать только одна частота, с которой происходят колебания находящихся в нем атомов. Мы, несомненно, должны иметь целый спектр частот. Однако успех простой формулы Эйнштейна заставил многих авторов искать обобщения формулы (343), правда, для случая небольшого числа частот. Так, Нернст и Линдеман предложили вместо соотношения (343) двучленную формулу с двумя частотами ν и $\frac{\nu}{2}$, причем последнюю частоту Нернст и Линдеман относили на долю потенциальной энергии без строгого теоретического обоснования. Тогда вместо формулы (343) мы получим:

$$C_v = \frac{3R}{2} \left[\frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \left(\frac{\beta v}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{e^{\frac{\beta v}{2T}} \left(\frac{\beta v}{2T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta v}{2T}} - 1 \right)^2} \right] \quad (344)$$

На следующей таблице показано для случая серебра ($\beta v = 221$), насколько близко формула (344) изображает реальный ход явления.

Температура в °C	C_p , вычислен- ная	C_p , наблюдае- мая
35,0	1,59	1,58
39,1	1,92	1,90
42,9	2,12	2,26
53,8	2,58	2,90
77,0	4,11	4,07
100,0	4,77	4,86
200,0	5,77	5,78

Несмотря на вполне удовлетворительное совпадение наблюдаемых величин с вычисленными, мы должны сказать, что без точного знания спектра частот мы не можем дать сколько-нибудь строго обоснованной теории удельных теплот.

§ 28. Уточнение полученных результатов

При подсчете средней энергии мы исходили из положения, что энергия, приходящаяся на долю нашего вибратора, равняется целому кратному от элементарного количества энергии ϵ . Посмотрим, какой получится результат, если мы предположим, что в общем случае число квант ϵ выразится числом $n + \alpha$, где n — целое число, а α — дробь. В дальнейшем мы увидим, что современная волновая механика дает для вибратора дробь $\alpha = \frac{1}{2}$.

Если мы заменим n через $n + \alpha$, то для средней энергии вибратора мы получим:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + \alpha) \epsilon e^{-\frac{(n + \alpha) \epsilon}{\theta}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n + \alpha) \epsilon}{\theta}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon e^{-\frac{n \epsilon}{\theta}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n \epsilon}{\theta}}} + \alpha \epsilon. \quad (345)$$

Первый член формулы (345) дает прежнее выражение (338): $\frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{\theta}} - 1}$. При $\theta = kT$, стремящемся к нулю, выражение (338)

обращается в нуль, и мы находим $\bar{E} = \alpha \varepsilon$. Таким образом, $\alpha \varepsilon$ есть энергия вибратора при абсолютном нуле температуры.

Рассмотрим теперь, что дает волновая механика для случая простого вибратора.

Уравнение Шредингера, определяющее функцию ψ , имеет следующий вид:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (346)$$

где E обозначает полную энергию, U — потенциальную энергию, h — постоянную Планка и m — массу вибратора. Для вибратора потенциальная энергия $U = \frac{\sigma^2 x^2}{2} = 2\pi^2 \nu^2 m x^2$. Ввиду того, что наша система определяется одной координатой x , уравнение (346) упрощается и принимает вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - 2\pi^2 \nu^2 m x^2) \psi = 0.$$

Введем следующие сокращенные обозначения:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \quad \text{и} \quad \beta = \frac{4\pi^2 m \nu}{h}.$$

Тогда уравнение Шредингера принимает вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (\alpha - \beta^2 x^2) \psi = 0. \quad (347)$$

Введем новое переменное $\xi = x \sqrt{\beta}$; имеем:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \sqrt{\beta} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \beta.$$

Уравнение (347) принимает тогда следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \beta + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \psi = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \beta + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) \psi = 0. \quad (348)$$

Можно показать, что уравнение (348) дает решение для функций ψ во всей области переменной только при условии, что $\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1$, где n — число целое. Покажем это, рас-

суждая следующим образом. Возьмем функцию $y = e^{-\frac{x^2}{2}}$ и вычислим ее первую и вторую производные:

$$\frac{dy}{dx} = -x e^{-\frac{x^2}{2}},$$

или

$$\begin{aligned} \dot{y} &= -x e^{-\frac{x^2}{2}} = -xy; & \frac{d^2 y}{dx^2} &= -y - x \dot{y} = -y + yx^2 = \\ & & &= -y(1 - x^2). \end{aligned}$$

Полученный нами результат показывает, что $y = e^{-\frac{x^2}{2}}$ есть интеграл уравнения $\frac{d^2y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$ при условии, что $a = 1$.

Далее, если мы возьмем от $y = 2xe^{-\frac{x^2}{2}}$ две первые производные:

$$y' = 2e^{-\frac{x^2}{2}} - 2x^2e^{-\frac{x^2}{2}} = 2(1 - x^2)e^{-\frac{x^2}{2}}$$

и

$$\begin{aligned} y'' &= -2(1 - x^2)e^{-\frac{x^2}{2}}x - 4xe^{-\frac{x^2}{2}} = \\ &= -2xe^{-\frac{x^2}{2}}[(1 - x^2) + 2] = -y(3 - x^2), \end{aligned}$$

то получим:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + (3 - x^2)y = 0.$$

Откуда опять следует, что $y = 2xe^{-\frac{x^2}{2}}$ есть интеграл уравнения $\frac{d^2y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$ при $a = 3$.

Оказывается, что для ряда нечетных чисел, подставляемых в уравнение

$$\frac{d^2y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$$

вместо a , мы можем найти в качестве интеграла функции вида: $y = He^{-\frac{x^2}{2}}$, где H есть так называемый *полином Эрмита*, который для $a = 1$ будет $H_0 = 1$, а для $a = 3$ будет $H_1 = 2x$. Общий вид полинома Эрмита для $a = 2n + 1$ будет следующий:

$$\begin{aligned} H &= (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2x)^{n-2} + \\ &+ \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2x)^{n-4} - \dots, \end{aligned}$$

причем ряд обрывается на том члене, который обращается в нуль.

Сравнивая уравнение $\frac{d^2y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$ с уравнением (348), мы видим, что они тождественны, если $a = \frac{a}{\beta} = 2n + 1$.

В этом случае мы имеем решение для ψ , годное во всей области переменных ξ или x .

Вставляя вместо α и β их величины, мы находим:
 $\frac{2E}{h\nu} = 2n + 1$, откуда

$$E = (2n + 1) \frac{h\nu}{2}.$$

Таким образом, для α в выражении (245) волновая механика дает величину, равную $\frac{1}{2}$. Найденное нами уточнение, вытекающее из основ волновой механики, однако ничего не изменит в приведенных нами выражениях для удельных теплот, так как удельная теплота выражается через производную по T от энергии, и прибавление к энергии постоянной величины $\frac{h\nu}{2}$ (энергии атома при абсолютном нуле) не может оказать влияния на производную.

§ 29. Понятие о теории Дебая

Как мы видели, задача об удельной теплоте какого-либо тела сводится к нахождению его спектра. Дебай сделал очень остроумную попытку определить основной характер этого спектра. Чтобы выяснить прием Дебая, рассмотрим прежде всего следующий простой случай.

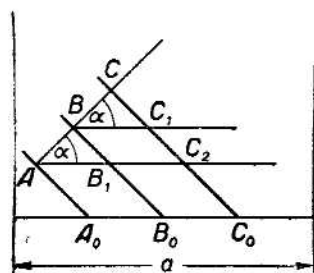


Рис. 43.

Пусть в сосуде кубической формы мы наблюдаем образование систем стоячих волн. Определим, какие из них могут считаться установившимися. Пусть AA_0 , BB_0 и CC_0 (рис. 43) представляют собой пересечение узловых плоскостей волн с плоскостью чертежа. При каких

условиях эти волны образуют установившуюся систему? Прежде всего: $AB = BC = \frac{\lambda}{2}$.

Нетрудно сообразить, что система будет установившейся только в том случае, когда $AB_1 = BC_1 = B_1C_2 = \frac{a}{n}$, где a — сторона куба, а n — целое число. Система волн может установиться в том случае, если продолжение узловых плоскостей разобьет ребро куба на целое число частей.

Из треугольника ABB_1 получаем:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{a}{n_1} \cos \alpha. \quad (349)$$

Но плоскости волны пересекут не только указанное нами ребро куба (скажем, направленное параллельно оси X), но и ребра, параллельные двум другим осям. Конечно, числа частей, на которые будут разделены эти ребра, могут, вообще говоря, быть другими,— это зависит от наклона узловых плоскостей к соответствующему ребру,— но во всяком случае при наличии устойчивых колебаний и эти числа должны быть целыми. Итак, условие установившейся системы волн будет:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_1} \cos \alpha, \\ \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_2} \cos \beta, \\ \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_3} \cos \gamma. \end{aligned} \right\} \quad (350)$$

Так как α , β и γ — углы, которые образует нормаль к волне с осями координат, а для нее, как и для всякого вообще направления, $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$, то из формулы (350) мы находим:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{a}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}, \quad \text{или} \quad \frac{2a}{\lambda} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}, \quad (351)$$

а для косинусов находим:

$$\cos \alpha = \frac{n_1}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}, \quad \cos \beta = \frac{n_2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}, \quad (352)$$

$$\cos \gamma = \frac{n_3}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}.$$

Таким образом, не все направления распространения волн вообще возможны. Число возможных направлений определяется величинами (352), в которых n_1 , n_2 , n_3 должны быть непременно целыми числами. При этом для каждой группы целых чисел n_1 , n_2 и n_3 возможна волна не любой длины, а только той, которая определяется соотношением (351.)

Подсчитаем теперь, сколько таких установившихся систем стоячих волн придется на какой-либо интервал спектра между частотами ν и $\nu + d\nu$. Построим вспомогательную диаграмму, где на трех осях мы будем откладывать числа n_1 , n_2 и n_3 . Мы получим тогда кубическую решетку. Вершина каждого куба соприкасается с вершинами семи соседних кубов. Таким образом, будем к каждому кубу приурочивать одну из вершин, относя семь остальных к соседним, тогда на каждый куб будет приходиться по одной вершине и, стало быть, по одной группе значений n_1 , n_2 , n_3 (рис. 44).

Величина $\frac{2a}{\lambda} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$ на нашей диаграмме представится расстоянием r от начала координат до данной точки n_1, n_2, n_3 .

Возьмем одну восьмую сферического слоя между радиусами r и $r + dr$, т. е.

$$\frac{1}{8} 4\pi r^2 dr. \quad (353)$$

Величину r можно выразить через число волн, приходящихся на единицу длины $z = \frac{1}{\lambda}$, и через число колебаний ν . В самом деле, $\lambda = \frac{v}{\nu}$, где v — скорость распространения волн. Итак, $r = \frac{2a}{\lambda} = 2az = 2a \frac{\nu}{v}$. Вставляя эти величины в формулу (353), находим:

$$\frac{1}{8} 4\pi (2a)^2 \frac{\nu^2}{v^3} 2a \frac{d\nu}{v} = 4\pi a^3 \frac{\nu^2 d\nu}{v^3} = Q_\nu. \quad (354)$$

Число единиц по формуле (354) равно числу единичных кубов нашей диаграммы, а по предыдущему это число единичных кубов равно числу групп значений n_1, n_2 и n_3 , укладывающихся между r и $r + dr$, или, что то же, между ν и $\nu + d\nu$. Итак, выражение (354) дает нам число групп n_1, n_2 и n_3 , или, что то же самое, число устойчивых систем волн, которые приходятся на интервал спектра от ν до $\nu + d\nu$.

Можно показать, что этот результат будет верен не только для объема куба a^3 , но и для любого объема Ω другой формы. Итак,

$$Q_\nu = 4\pi\Omega \frac{\nu^2 d\nu}{v^3} \quad (355)$$

представляет собой число установившихся типов устойчивых колебаний в объеме Ω и в интервале частот ν и $\nu + d\nu$.

Этот результат годится как для продольных волн, так и для поперечных, причем, если речь идет о поперечных волнах, то необходимо считаться с возможностью поляризации волны. В общем случае мы будем иметь по каждому направлению две системы поперечных волн, поляризованных

под прямым углом друг к другу. Таким образом, для системы поперечных волн мы будем иметь:

$$Q_{\nu, \text{trans}} = 8\pi\Omega \frac{\nu^2 d\nu}{\nu^3}. \quad (356)$$

Если мы от частот ν перейдем к длинам волн $\lambda = \frac{v}{\nu}$, то ν^2 надо будет заменить через $\frac{v^2}{\lambda^2}$, а $d\nu$ — через $\frac{v}{\lambda^2} d\lambda$ (знак минус мы опускаем, так как он только показывает, что увеличение частоты равносильно уменьшению длины волны). Тогда формула (355) принимает вид:

$$Q_{\lambda, \text{trans}} = 8\pi\Omega \frac{d\lambda}{\lambda^4}. \quad (357)$$

Если мы примем, как это делали Релей и Джинс, что на каждую степень свободы приходится одинаковое количество энергии $\frac{kT}{2}$, а на каждый тип колебательного движения приходится по две степени свободы (считая отдельно кинетическую и потенциальную энергии), то общее количество энергии, приходящееся на единицу объема, будет:

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \quad (358)$$

т. е. мы получаем известную формулу Релея-Джинса. Как известно, это соотношение хорошо изображает плотность энергии черного излучения для области длинных волн — для инфракрасного конца спектра. Для коротких же волн плотность непрерывно возрастает, стремясь к ∞ по мере уменьшения λ . Это противоречие теории равномерного распределения с действительностью картинно изображалось в свое время профессором Эренфестом, как катастрофа Релея-Джинса.

Аналогичным расчетом воспользовался Дебай. Он предположил, что в любом твердом теле объема Ω могут устанавливаться как продольные, так и поперечные установившиеся системы стоячих волн. Тогда на основе сказанного, считая и возможную поляризацию для поперечных волн, мы будем иметь для возможных состояний колебательного движения в интервале от ν до $\nu + d\nu$ число:

$$Q_{\nu} = 8\pi\Omega \nu^2 d\nu \left[\frac{1}{\nu_l^3} + \frac{1}{2\nu_e^3} \right], \quad (359)$$

где ν_l — скорость поперечных волн, а ν_e — продольных.

Чтобы получить общее число устойчивых систем колебаний каких угодно частот, надо было бы выражение (359) проинтегрировать от 0 до ∞ . Но интеграл у нас получится

расходящийся. Здесь получается то же, что в теории Релея-Джинса. Из этого затруднения Дебай вышел с помощью следующего искусственного приема. Он интегрирует не от 0 до ∞ , а от 0 до некоторого максимального значения ν_m , которое определяется так, чтобы интеграл выражения (359) дал числовое значение $3N$, где N — число атомов, заключенных в объеме Ω .

Смысл всего этого вытекает из следующих соображений. Выражение (359) выведено на основе представления о непрерывной среде, но согласно атомной теории в этой непрерывной среде имеется N атомов. Система же N атомов, из которых каждый может колебаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях с тремя различными частотами, при наличии взаимной связи может дать только $3N$ различных видов колебаний. Следовательно, $3N$ и будет наибольшим числом, которому может равняться интеграл выражения (359). Конечно, это — очень грубый прием для установления связи представлений о прерывной атомной структуре с обычными рассуждениями, исходящими из представлений о непрерывной среде.

Интегрируя выражение (359) по ν от 0 до ν_m и приравнявая полученное выражение $3N$, мы находим:

$$8\pi\Omega\left(\frac{1}{v_i^3} + \frac{1}{2v_e^3}\right)\frac{\nu_m^3}{3} = 3N. \quad (360)$$

Далее, мы уже знаем, что средняя энергия для колебания, обладающего частотой ν , будет $\frac{h\nu}{e^{kT}-1}$ ¹. Поэтому общая энергия будет выражаться следующим образом:

$$E = \int_0^{\nu_m} 8\pi\Omega\left(\frac{1}{v_i^3} + \frac{1}{2v_e^3}\right)\frac{h\nu}{e^{kT}-1}\nu^3 d\nu, \quad (361)$$

или, вставляя сюда выражение (360), находим:

$$E = 9N \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3 d\nu}{(e^{kT}-1)\nu_m^3}. \quad (362)$$

Рассмотрим два предельных случая: А и В.

¹ Мы можем отбросить $\frac{h\nu}{2}$, так как для нахождения удельной теплоты нам придется брать производную, и тогда член, зависящий от $\frac{h\nu}{2}$, все равно отпадает.

А. Пусть $h\nu \ll kT$, тогда $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$ и, следовательно:

$$E = 9N \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3}{3\nu_m^3} kT = 3NkT = 3RT; \quad (363)$$

отсюда для предельного значения удельной теплоты $C_{v\infty}$ получаем:

$$C_{v\infty} = \frac{dE}{dT} = 3R \cong 6 \frac{\text{кал}}{\text{град}},$$

т. е. число, соответствующее закону Дюлонга и Пти, если Ω , а стало быть, и N — значения, взятые для 1 грамм-атома. Таким образом, в пределе мы получаем величину, вытекающую из классической физики.

В. Пусть теперь T мало, тогда значения $\frac{h\nu}{kT}$ будут велики за исключением тех случаев, когда ν малы. Поэтому при больших ν подинтегральная функция обращается в нуль, и тогда предел ν_m можно заменить через ∞ . Сделав эту замену и вводя новое переменное $x = \frac{h\nu}{kT}$, мы получаем следующее приближенное значение:

$$E \cong 9N \frac{(kT)^4}{(h\nu_m)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (364)$$

Производя в интеграле (364) подстановку

$$\frac{1}{e^x - 1} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots,$$

мы находим:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} x^3 (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) dx = \\ & = 6 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) = \frac{\pi^4}{15} \cong 6,495^1. \end{aligned}$$

Вставляя эти данные в выражение (364), мы имеем:

$$E = 9N \frac{(kT)^4}{(h\nu_m)^3} \cdot 6,495;$$

¹ Интегралы вычисляются с помощью приема интегрирования по частям. Суммирование ряда дает:

$$6 \left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right) = \frac{\pi^4}{15}.$$

(См., например, Малков, Исчисление конечных разностей, гл. III, § 11, Одесса, 1911.)

отсюда:

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 36Nk \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \cdot 6,495,$$

или

$$C_v = 36R \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \cdot 6,495.$$

Вводим новую величину $\theta = \frac{h\nu_m}{k}$, или так называемую *характеристическую температуру*, тогда

$$C_v = 77,94 \cdot C_\infty \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (365)$$

Полученная формула выражает так называемый *закон третьей степени Дебая*. $C_\infty = 3R$ означает предельное значение удельной теплоты.

Преобразуем теперь общее выражение (362). Введем переменную $\frac{h\nu}{kT} = x$; при $\nu = \nu_m \frac{h\nu}{kT}$ превращается в $\frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\theta}{T}$. Введя эти величины, мы получаем:

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9NkT \cdot F \left(\frac{T}{\theta} \right).$$

Интеграл можно вычислить для различных значений $\frac{T}{\theta}$. Точно так же и удельная теплота, равная производной от E по T , выразится величиной $9Nk$, умноженной на некоторую функцию от $\frac{\theta}{T}$; так как $3Nk \cong C_{v,\infty}$ есть предельное значение удельной теплоты, вытекающее из закона Дюлонга и Пти, то

$$C_v = C_{v,\infty} f \left(\frac{\theta}{T} \right). \quad (366)$$

Приводим таблицу, составленную Дебаем для функции f :

$\frac{T}{\theta}$	$f \left(\frac{\theta}{T} \right)$	$\frac{T}{\theta}$	$f \left(\frac{\theta}{T} \right)$	$\frac{T}{\theta}$	$f \left(\frac{\theta}{T} \right)$
∞	1,000	0,8	0,926	0,20	0,369
4	0,997	0,7	0,904	0,15	0,213
3	0,994	0,6	0,872	0,10	0,0758
2	0,988	0,5	0,825	0,075	0,0328
1,5	0,978	0,4	0,745	0,050	0,00974
1,0	0,952	0,3	0,607	0,025	0,00122
0,9	0,941	0,25	0,503	0,000	0,0000

На рисунке 45 показано, насколько близко вычисленная кривая сходится с наблюдаемыми величинами.

Проверка теории производится следующим путем. Опытные данные для какого-либо тела при разных температурах наносятся на кривую Дебая при разных значениях θ . Подбирается такое значение θ для данного вещества, при котором точки ложатся всего лучше на кривую. Это найденное

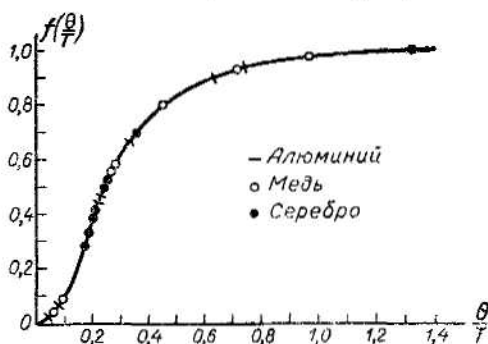


Рис. 45.

значение θ сопоставляется с вычисленными непосредственно по формуле:

$$8\pi\Omega \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{2v_2^3} \right) \frac{v_m^3 h^3 k^3}{k^3 h^3} = 9N;$$

так как $\theta = \frac{h v_m}{k}$, то

$$\theta^3 = \frac{9Nh^3}{8\pi\Omega \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{2v_2^3} \right) k^3} \quad (367)$$

В следующей таблице дано сопоставление θ , полученных с помощью кривой Дебая, с вычисленными по формуле (367).

Как видно из таблицы и приведенной кривой, теория Дебая, несмотря на рискованное допущение, касающееся v_m , дает хорошее изображение хода процесса. Дальнейшее развитие этой теории дано Борном, который рассматривает непосредственно колебания в

Металл	Наблюдаемое θ	Вычисленное θ
Al	396	399
Cu	309	329
Ag	215	212
Pb	95	72

пространственной решетке, не прибегая к теории колебаний в непрерывной среде, из которой исходил Дебай.

В последнее время (1942—1950 гг.) проф. В. В. Тарасовым было сделано интересное развитие теории Дебая. В нашем изложении (см. выше) мы рассматривали, следуя Дебаю, систему стоячих волн (поперечных и продольных) в трехмерном пространстве. Тарасов рассмотрел случаи, когда изучаемое тело распадается на систему слоев или отдельных цепочек; тогда задача приводится к двумерной и одномерной. Мы не можем сейчас изложить это интересное исследование подробно и потому отсылаем читателя к подлиннику¹. Однако остановим все-таки наше внимание на том, как связывается это новое исследование с рассмотренной нами теорией Дебая.

Мы видели (стр. 163), что энергия изучаемого нами тела

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (a)$$

или

$$E = 9RT \frac{1}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Удельная теплота получается дифференцированием E по T . На странице 116 цитированной работы Тарасова мы имеем обобщенное выражение (a) для любого числа измерений. Энергия E в упомянутой работе обозначена через U_m , число измерений через m ; итак:

$$U_m = 3mR \frac{T^{m+1}}{\theta_m^m} \int_0^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^m dx}{e^x - 1}. \quad (6)$$

Полагая в формуле (6) $m=3$, мы получаем (a); θ_m означает, что характеристическая температура берется для трехмерной системы. Для удельных теплот имеем:

$$C_m = 3m(m+1)R \left(\frac{T}{\theta} \right)^m \int_0^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^m dx}{e^x - 1} - 3mR \frac{T^{(m+1)}}{\theta_m^m} \times \\ \times \left(\frac{\theta_m}{T} \right)^m \frac{1}{e^{\frac{\theta_m}{T}} - 1} \frac{\theta_m}{T^2},$$

¹ В. В. Тарасов, Теория теплоемкости цепных и сложных структур, *Журнал физической химии*, 1950, т. XXIV, вып. 1, стр. 111—128; там же литература вопроса.

или

$$C_m = 3m(m+1)R \left(\frac{T}{\theta_m}\right)^m \int_0^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^m dx}{e^x - 1} - 3mR \left(\frac{\theta_m}{T}\right) \left[e^{\frac{\theta_m}{T}} - 1 \right]^{-1}. \quad (n)$$

Если мы положим $m=3$, то получим функцию Дебая. В нашем изложении вместо функции (в) дана функция Дебая $C_\theta = C_\infty f\left(\frac{\theta}{T}\right)$, где C_∞ — предельное значение удельной теплоты, соответствующее закону Дюлонга и Пти.

При $m=2$ и $m=1$ из (б) и (в) мы получаем уравнение энергии и теплоемкости для слоев и цепей:

$$C_2 = 18R \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - 6R \left(\frac{\theta}{T}\right) \left[e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right]^{-1}, \quad (r_2)$$

$$C_1 = 6R \left(\frac{T}{\theta_1}\right) \int_0^{\frac{\theta_1}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} - 3R \left(\frac{\theta_1}{T}\right) \left[e^{\frac{\theta_1}{T}} - 1 \right]^{-1}. \quad (r_1)$$

Эти данные относятся к слоям и цепям без учета их взаимодействия. В работе, на которую сделана ссылка, указывается, как надо учитывать взаимодействия между слоями и цепями.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

§ 30. Вывод функции распределения Ферми

В предыдущей главе мы видели, что трудности при проведении классической теории удельных теплот были устранены гипотезой прерывного, квантового распределения энергии, причем этим предположением дополнялись обычные классические приемы статистики. В дальнейшем развитие квантовой теории привело к тому, что в самые основы статистики стали вводить сразу основные положения квантовой теории. Этим устраняется необходимость в дальнейшем вводить в самый ход рассуждений какие-либо дополнения. Теоретически получается более стройная структура всего здания.

Мы остановим наше внимание прежде всего на статистике Ферми-Дирака, с успехом применяемой в электронной теории металлов. В этой области статистика Ферми-Дирака устраняет противоречие прежней теории электронов с опытом. Она дает правильный ход удельной теплоты в зависимости от температуры вблизи абсолютного нуля.

Мы уже видели в предыдущей главе, что число устойчивых систем волн в любом теле объема Ω в интервале спектра ν и $\nu + d\nu$ выражается числом (355):

$$Q_\nu = 4\pi\Omega \frac{\nu^2 d\nu}{v^3}.$$

Можно ли применить этот вывод, данный для колебательных процессов, к поступательным движениям электронов в металле? Ответ на это дает волновая механика. В самом деле, соотношение де Бройля,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} = \frac{v}{\nu}, \quad (368)$$

дает возможность любому¹ значению импульса $p = \hbar k$ для движущегося электрона подобрать соответствующее значение частоты ν . Это дает возможность распространить подсчет устойчивых систем волн на устойчивые значения импульса. Применение закона де Бройля приводит нас к тому, что импульсы движущихся электронов могут быть не какие угодно, а для заданного интервала импульса p и $p + dp$ их будет совершенно определенное число.

Иначе говоря, импульс может принимать только определенные дискретные значения.

Вставим теперь в выражение (355) соотношение (368), мы получим:

$$Q_\nu = \frac{4\pi\Omega\nu^2 d\nu}{\nu^3} = \frac{4\pi\Omega p^2 dp}{h^3} = Q_p,$$

или для единицы объема:

$$\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = Q_{p(1)}. \quad (369)$$

Здесь $Q_{p(1)}$ — число дискретных состояний импульса в интервале p и $p + dp$. Выражение (369) можно истолковать следующим образом: $4\pi p^2 dp$ есть объем сферического слоя в пространстве импульсов (пространство фаз), h^3 — размер ячейки; тогда $Q_{p(1)}$ — число ячеек, помещающихся в указанном выше сферическом слое. Размер ячейки h^3 является характерным для квантовой статистики; в классической статистике ячейки ничем не регламентировались. Далее идет разветвление квантовой статистики на две ветви: Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна.

Первая статистика, применяемая к электронному газу в металлах, принимает, кроме того, принцип Паули, согласно которому не может быть двух электронов, которые бы находились в одинаковых состояниях; поэтому каждой ячейке фазового пространства может соответствовать или один электрон, или ни одного.

Статистика Бозе-Эйнштейна этого ограничения не знает, как это мы в дальнейшем и увидим.

Мы сказали, что согласно принципу Паули каждому состоянию (каждой ячейке пространства фаз) может соответствовать только один электрон, т. е. только один электрон может быть в состоянии, соответствующем этой ячейке. Это положение надо несколько расширить, если мы состояние

¹ Соотношение де Бройля приложимо к микромиру; для макроскопических движений оно не дает ничего нового по сравнению с классической теорией.

электрона будем характеризовать его так называемым *спином*, т. е. вращательным движением, обуславливающим его магнитный момент. Квантовая теория предусматривает для электрона возможность двух противоположных спинов. С этой точки зрения может быть четыре варианта вместо двух, имеющих место в том случае, когда спины не учитываются. Это различие схематически изображено на рисунке 46.

В самом деле, без учета спина возможны только два варианта: есть в данном состоянии один электрон или его нет. При учете спина возможны следующие варианты: по одному электрону в данном состоянии с противоположными спинами, два электрона в данном состоянии, но с противоположными спинами, и, наконец, отсутствие электрона (всего 4 варианта). Таким образом, при учете спина число возможных комбинаций возрастает в два раза. Это обычно отмечается в формулах тем,

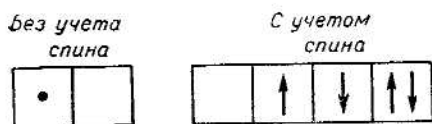


Рис. 46.

что выражения, составленные без учета спина, умножаются на фактор $g=2$.

Вместо выражения импульса в форме (369) можно ввести величину энергии, исходя из того, что $E = \frac{p^2}{2m}$, откуда

$p = (2m)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}$ и $dp = \frac{1}{2} (2m)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} dE$. Вставляя эти величины в (369), получаем:

$$Q_s = \frac{2\pi\Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_s^{\frac{1}{2}} dE. \quad (370)$$

Если мы будем учитывать спин, то должны будем выражение (370) умножить на $g=2$.

Итак, в интервале энергии от E_s до $E_s + dE$ мы имеем Q_s возможных состояний; для какого-либо другого интервала от E_{s1} до $E_{s1} + dE$ получим другое число Q_{s1} , которое находится путем замены в формуле (370) E_s на E_{s1} и т. д.

Остановим наше внимание на каком-либо определенном интервале, для которого имеем Q_s состояний. Согласно принципу Паули, в каждом из этих состояний может быть или по одному электрону, или в этих состояниях электронов нет. Итак, пусть из Q_s состояний N_s заняты электронами, остающиеся $Q_s - N_s$ пустые. Так как занятыми и незанятыми могут оказаться различные элементы Q_s , то число способов, которыми может быть осуществлено состояние, состоящее в том, что имеется $Q_s - N_s$ свободных ячеек и N_s занятых,

выразится величиной $\frac{Q_s!}{N_s!(Q_s - N_s)!}$. Аналогичные выражения получим для других интервалов энергии от E_{s1} до $E_{s1} + dE$ и т. д.

Считая, что распределения по отдельным интервалам между собой независимы, мы для величины, пропорциональной вероятности¹ состояния для всех интервалов, взятых вместе, получим:

$$P = \prod \frac{Q_s!}{N_s!(Q_s - N_s)!} \quad (371)$$

Величины $\frac{Q_s!}{N_s!(Q_s - N_s)!}$ пропорциональны вероятностям. При нахождении наиболее вероятного распределения по формуле (371) надо иметь в виду, что

$$\sum N_s = N, \quad (372)$$

т. е. $\sum N_s$ должна равняться общему числу электронов и, кроме того:

$$\sum N_s E_s = E_0, \quad (373)$$

т. е. общая энергия есть заданная величина.

Для нахождения наиболее вероятного распределения мы возьмем сначала логарифм выражения (371), преобразуем его, приведя к возможно более простому выражению, и приравняем нулю вариацию от $\ln P$; причем необходимо иметь в виду, что вариации δN_s не являются независимыми; они связаны условием, вытекающим из равенства нулю вариаций от выражений (372) и (373).

Составляем $\ln P$; $\ln P = - \sum [\ln Q_s! - \ln N_s! - \ln (Q_s - N_s)!]$.

Преобразуем полученное выражение, пользуясь приближенной формулой Стирлинга: $Q_s! = Q_s^{Q_s} e^{-Q_s}$. В результате преобразований найдем:

$$\ln P = - \sum N_s \ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \ln \frac{Q_s - N_s}{Q_s}.$$

При варьировании необходимо иметь в виду, что $\delta Q_s = 0$, так как число стационарных состояний заранее определено. После некоторых преобразований получаем:

$$\delta \ln P = - \sum \delta N_s \ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} = 0 \quad (374)$$

¹ Эта величина, пропорциональная вероятности, называется иногда *термодинамической вероятностью*.

при следующих дополнительных условиях:

$$\sum \delta N_s = 0 \quad \text{и} \quad \sum E_s \delta N_s = 0. \quad (375)$$

Для нахождения наиболее вероятного распределения мы так же, как при нахождении максвелловского распределения, как наиболее вероятного в классической статистике, умножаем выражения (375) на α и β и прибавляем к равенству (374). Получаем:

$$\sum \delta N_s \left(\ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} + \alpha + \beta E_s \right) = 0, \quad (376)$$

или иначе:

$$\delta \left(-\ln P + \alpha \sum N_s + \beta \sum E_s N_s \right) = 0. \quad (377)$$

Условие (376) приводится к равенству:

$$\ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} = -\alpha - \beta E_s,$$

откуда:

$$\frac{N_s}{Q_s - N_s} = e^{-\alpha - \beta E_s},$$

или

$$N_s = \frac{Q_s}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} = Q_s f, \quad (378)$$

где

$$f = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} \quad (379)$$

есть функция Ферми.

§ 31. Истолкование значений коэффициентов α и β функции Ферми

Прежде чем приступить к истолкованию значений постоянных в функции Ферми, необходимо обратить внимание на одну парадоксальную особенность сделанного нами вывода, которая при поверхностном знакомстве может ускользнуть от изучающего. Когда мы подсчитываем различные способы, которыми можно осуществить распределение, характеризующееся тем, что N_s электронов обладают возможными состояниями в числе N_s (из общего числа Q_s), а в остальных $Q_s - N_s$ возможных состояниях не находится ни одного электрона, мы считались с возможностью, что эти N_s могут быть выбраны из любых Q_s ; то же относится и к незанятым

электронами состояниям $Q_s - N_s$. Однако мы при этом совершенно не считались с такими возможностями, как перестановка электронов между N_s занятыми электронами ячейками. Это — характерная особенность квантовой статистики: электроны считаются абсолютно неразличимыми между собой, так что два состояния, отличающиеся только тем, что два электрона в двух занятых электронами ячейках переставлены между собой, принимаются за одно состояние.

Разумно истолковать эту особенность квантовой статистики можно только так: в данных вопросах перестановка электронов между ячейками не играет сколько-нибудь заметной роли. Выводить же отсюда следствие, как это делают энтузиасты современной квантовой физики, что электроны абсолютно неразличимы друг от друга и что это доказано современной квантовой теорией, значит впадать в область метафизики в смысле антидиалектики. Вообще не может быть двух абсолютно неразличимых объектов; может быть только одно, что в целом ряде вопросов эти несомненно существующие различия могут и не играть сколько-нибудь заметной роли.

Переходим теперь к выяснению смысла постоянных α и β в функции Ферми. Уравнение (377), если в нем выразить логарифм вероятности через энтропию S , можно написать в следующем виде:

$$\delta \left(\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E_0 \right) = 0.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E_0, \Omega} = \alpha \quad (380)$$

и

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial E_0} \right)_{N, \Omega} = \beta, \quad (381)$$

где индексы E_0 , Ω , N при производных означают, что в выражении (380) надо считать энергию и объем металла постоянными, а в выражении (381) — число электронов и объем металла. Температура и давление устанавливаются из термодинамического соотношения:

$$Tds = d\varepsilon + pd\omega, \quad (382)$$

где малые буквы относятся к единице массы, за которую можно выбрать массу электрона. Тогда $E_0 = N\varepsilon$, $\Omega = N\omega$ и $S = Ns$, откуда получаем:

$$dE_0 - \varepsilon dN = N d\varepsilon; d\Omega = \omega dN = N d\omega; dS = s dN = N ds. \quad (383)$$

Вставляя эти величины, умноженные на N , в формулу (382) т. е. в формулу

$$NT ds = N d\varepsilon + Np d\omega,$$

мы находим:

$$T dS - sT dN = dE_0 - \varepsilon dN + p d\Omega - p\omega dN,$$

или

$$T dS = dE_0 + p d\Omega - dN(\varepsilon - Ts + p\omega),$$

где

$$\varepsilon - Ts + p\omega = \varphi$$

есть так называемый *термодинамический потенциал*. Итак:

$$T dS = dE_0 + p d\Omega - \varphi dN. \quad (384)$$

Отсюда находим величины, входящие в выражение (380) и (381), а именно:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_0}\right)_{\Omega, N} = \frac{1}{T} \quad (385)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\Omega, E_0} = -\frac{\varphi}{T}. \quad (386)$$

Вставляя выражения (383) и (386) в формулы (380) и (381), получаем:

$$\beta = \frac{1}{kT} \text{ и } \alpha = -\frac{\varphi}{kT}. \quad (387)$$

Итак, мы выяснили значение постоянных в функции Ферми.

§ 32. Основные свойства функции Ферми

Вставляя выражение для β по формуле (387) в выражение функции Ферми, мы получаем:

$$f = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}. \quad (388)$$

Вводим обозначение $e^\alpha = \frac{1}{A}$, откуда $A = e^{-\alpha}$ и $-\alpha = \ln A$; тогда

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}} + 1}. \quad (389)$$

Предположим, что $A \ll 1$, тогда $\frac{e^{\frac{E}{kT}}}{A} \gg 1$, и единицей в формуле (389) можно пренебречь; мы получим:

$$f_1 = Ae^{-\frac{E}{kT}},$$

т. е. мы пришли к функции распределения Максвелла. Отсюда следует, что при $A \ll 1$ функция Ферми переходит в функцию Максвелла. Само собой разумеется, что в этом предельном случае функция Ферми не даст результатов, сколько-нибудь отличающихся от классической статистики.

Таким образом, наиболее характерные для статистики Ферми результаты мы получили в том случае, когда $A \gg 1$. Этот критерий носит название *критерия вырождения*. Электронный газ в металле при соблюдении этого условия называется *вырожденным*. Для выяснения того, в каких именно случаях мы получаем $A \gg 1$, нам необходимо более детально ознакомиться с видом функции Ферми.

Возьмем функцию Ферми в виде $f = \frac{1}{\frac{1}{A}e^{\frac{E}{kT}} + 1}$ и по-

ложим, что $A \gg 1$:

Пусть энергия E возрастает от 0. Когда энергия близка к нулю, значение $e^{\frac{E}{kT}}$ близко к единице, а будучи разделено на $A \gg 1$, оно дает дробь, малую по сравнению с единицей.

При $E=0$ и малых значениях E , пока $\frac{1}{A}e^{\frac{E}{kT}}$ мало по сравнению с единицей, функция f практически ничем не отличается от единицы. По мере увеличения энергии E мы можем найти такое значение энергии $\bar{E}$, при котором

$$e^{\frac{\bar{E}}{kT}} = A, \quad (390)$$

тогда $f = \frac{1}{2}$.

Если мы внесем значение A выражения (390) в формулу (389), то получим функцию Ферми в виде:

$$f = \frac{1}{\frac{e^{\frac{E-\bar{E}}{kT}}}{e^{\frac{\bar{E}}{kT}} + 1}} = \frac{1}{e^{\frac{E-\bar{E}}{kT}} + 1}. \quad (391)$$

Во втором из выражений (391) введена новая переменная u , связанная с энергией соотношением $u = \frac{E-\bar{E}}{kT}$. Если E бу-

дет возрастать дальше, превосходя $\bar{E}$, то функция f будет быстро убывать, стремясь асимптотически к нулю. Ход сплошной кривой на рисунке 47 изображает изменение функции f в связи с изменением энергии E .

Для более детального изучения хода изменения функции f вблизи значения $f = \frac{1}{2}$ рассмотрим производную по u от выражения (391).

Производная $\frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{e^u}{(1+e^u)^2}$ обладает следующим свой-

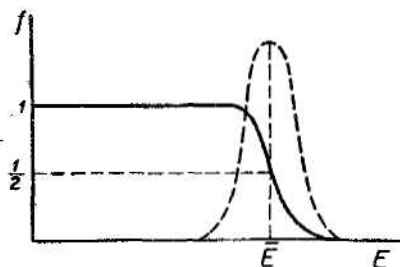


Рис. 47.

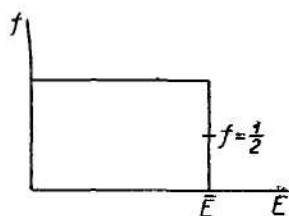


Рис. 48.

ством. Если мы умножим числитель и знаменатель $\frac{\partial f}{\partial u}$ на e^{-2u} , то получим:

$$\frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{e^{-u}}{[(e^u + 1)e^{-u}]^2} = -\frac{e^{-u}}{(1 + e^{-u})^2}.$$

Последнее выражение показывает, что функция $\frac{\partial f}{\partial u}$ не изменяет своего значения при замене u на $-u$, т. е. другими словами, функция $\frac{\partial f}{\partial u}$ — четная функция. Так как $u = \frac{E - \bar{E}}{kT}$, то это показывает, что $\frac{\partial f}{\partial u}$ будет изображаться симметричной кривой по отношению $\bar{E}$, что и изображено на рисунке 47 пунктирной кривой¹.

Составим теперь выражение для производной f по E :

$$\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial E} = -\frac{e^u}{(1 + e^u)^2} \frac{1}{kT}. \quad (392)$$

¹ Так как знак $\frac{\partial f}{\partial u}$ — отрицательный, то правильно было бы изобразить кривую (пунктирную) в виде зеркального изображения по отношению к плоскости, проходящей через ось абсцисс. Для экономии места на рисунке изображена кривая $-\frac{\partial f}{\partial u}$.

Посмотрим, чему будет равняться $\frac{\partial f}{\partial E}$ при $E = \bar{E}$. При этом значении энергии $u = 0$ и $e^u = 1$ и, следовательно, $\frac{\partial f}{\partial E} = -\frac{1}{4kT}$.

Ясно, что это значение $\frac{\partial f}{\partial E}$ есть тангенс угла наклона касательной к кривой $f = \varphi(E)$, проведенной в точке $E = \bar{E}$. Прежде всего ясно, что в этой области f убывает, кроме того, спадание будет тем круче, чем ниже температура. При абсолютном нуле $\frac{\partial f}{\partial E} = -\infty$, т. е. касательная образует прямой угол с осью абсцисс. Ход кривой при абсолютном нуле изображен схематически на рисунке 48.

§ 33. Критерий вырождения

Мы видели (см. формулу (370)), что

$$Q_s = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE;$$

далее, $N_s = Q_s f$, а сверх того $N + \Sigma N_s$. Так как Q_s выражено через дифференциал dE , то сумму в выражении ΣN_s мы должны заменить интегралом. Итак:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} f dE.$$

Интегрируя по частям и замечая, что функция f при $E \rightarrow \infty$ стремится к нулю как показательная функция, а при $E \rightarrow 0$ равна единице, вследствие чего член с подстановкой обращается в нуль, мы получаем:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{2}{3} f E^{\frac{3}{2}} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{2}{3} \frac{\partial f}{\partial E} E^{\frac{3}{2}} dE \right\}. \quad (393)$$

Изучив ход функции f , мы без труда найдем связь A с плотностью, температурой и массой электрона и таким путем сможем определить, при каких условиях электронный газ вырождается в указанном выше смысле.

Так как $\frac{\partial f}{\partial E}$ не равно нулю только в непосредственной близости к области $\bar{E}$, то приближенно можно считать, что в области, где $\frac{\partial f}{\partial E} \neq 0$, E имеет значение $\bar{E}$, и потому при

вычислении интеграла $\frac{2}{3} (\bar{E})^{\frac{3}{2}}$ можно вынести за знак интеграла. Тогда выражение (393) принимает вид:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{3} (\bar{E})^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} dE = \frac{4\pi g \Omega}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (\bar{E})^{\frac{3}{2}}. \quad (394)$$

Двойная подстановка, как мы видели выше, равна нулю, а $\int_0^{\infty} f = -1$, так как при верхнем пределе $f=0$, а при нижнем $f=1$. Далее, по формуле (390) имеем:

$$\frac{\bar{E}}{kT} = \ln A \quad \text{или} \quad \bar{E} = kT \ln A. \quad (395)$$

Вставляем значение (395) в формулу (394) и, кроме того, вводим обозначение $n = \frac{N}{\Omega}$, где n — число электронов в 1 см^3 . Тогда:

$$(\ln A)^{\frac{3}{2}} = \frac{3n h^3}{4\pi g \cdot 2^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{(mkT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{4\pi g \cdot 2^{\frac{3}{2}}} \frac{nh^3}{(mkT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (396)$$

Величина $\frac{3}{4\pi g \cdot 2^{\frac{3}{2}}}$ представляет собой числовой фактор, не

играющий существенной роли. Вопрос о том, будет ли A большой или малой величиной по сравнению с единицей, решается тем, каков будет второй множитель, именно:

$$\frac{nh^3}{(kmT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (397)$$

Таким образом, A будет тем больше, чем плотность n больше и чем меньше масса частиц m и температура T .

Если мы подсчитаем значение выражения (397) для серебра, считая, что на каждый атом серебра приходится по одному свободному электрону, то значение выражения (397) будет для температуры $T=300^\circ$ порядка 10^4 . Таким образом, даже для средних температур порядка 30°C электронный газ в серебре будет в состоянии вырождения. Это объясняется малой массой электрона. Наоборот, если мы сделаем подсчет для обычных газов, то даже для очень низких температур условие $A \gg 1$ не будет выполнено. Таким образом, в теории газов статистика Ферми не дает ничего нового и

в то же время она дает существенно новое, как мы увидим, в области электронной теории металлов и именно потому, что указанное условие в этом случае выполняется: $A \gg 1$.

Условие $A \gg 1$ для электронного газа может быть выполнено при сравнительно очень высокой температуре, если плотность очень велика, например, у так называемых белых карликовых звезд, у которых плотность есть величина порядка 50 000 (т. е. 1 см^3 имеет массу в 50 кг). Однако вопрос о наличии таких высоких плотностей не может считаться окончательно выясненным, так как расчет плотности, тщательно выполненный для спутника Сириуса, исходит из предположения, что Сириус — звезда двойная. В то же время есть данные, что система Сириуса не двойная, а тройная. Если это так, то расчеты надо весьма существенным образом исправить. Кроме того, расчеты основываются на количестве света, испускаемого этой карликовой звездой. Присутствие же вблизи карликовой звезды другой звезды громадной яркости может дать весьма большой процент отраженного света, который принимается за собственный свет карликовой звезды. По этой причине вопрос о возможности гигантских плотностей, приписываемых некоторым звездам, еще подлежит дальнейшему обследованию. Однако, несомненно, что если будет доказано наличие таких плотностей, то это повлечет к тому, что в этих случаях электронный газ должен находиться в состоянии вырождения.

§ 34. Подсчет средней энергии свободного электрона в металле

Выражения: $N = \sum N_s$ и $E_0 = \sum N_s E_s$ при условии, что

$$Q_s = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

принимают вид интегралов:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} f dE \quad \text{и} \quad E_0 = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f dE. \quad (398)$$

Вводим для сокращения обозначение

$$\frac{2\pi g (2m)^{\frac{3}{2}} \Omega}{h^3} = C.$$

Тогда выражения (398) принимают вид:

$$N = -C \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} f dE \quad \text{и} \quad E_0 = -C \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f dE. \quad (399)$$

Интегрируя по частям и замечая, что члены с подстановкой обращаются в нуль, так как f при $E \rightarrow \infty$ стремится к нулю по закону показательной функции и потому убывает быстрее, чем $E^{\frac{3}{2}}$ и $E^{\frac{5}{2}}$, мы будем иметь вместо (399) следующие выражения:

$$N = \frac{2}{3} C \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad \text{и} \quad E_0 = \frac{2}{5} C \int_0^{\infty} E^{\frac{5}{2}} \frac{\partial f}{\partial E} dE. \quad (400)$$

Вводим теперь вместо E переменную $u = \frac{E - \bar{E}}{kT}$, тогда

$$\frac{\partial f}{\partial E} dE = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial E} dE = \frac{\partial f}{\partial u} du.$$

Переходя к новой переменной, мы замечаем, что верхний предел так и остается прежним, что же касается нижнего, то при $E=0$

$$u = u_1 = -\frac{\bar{E}}{kT} = -\omega_2.$$

Однако производная $\frac{\partial f}{\partial u}$ не равна нулю только вблизи $u=0$ в пределах $u = \pm \epsilon$, где ϵ — малая величина; поэтому, если $\frac{\bar{E}}{kT}$ по абсолютной величине значительно больше ϵ , то $-\omega_2$ можно заменить через $-\infty$, а тогда все вычисления значительно упрощаются. При этих условиях выражения (400) принимают вид:

$$N = \frac{2}{3} C \int_{-\infty}^{+\infty} E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f}{\partial u} du \quad \text{и} \quad E_0 = \frac{2}{5} C \int_{-\infty}^{+\infty} E^{\frac{5}{2}} \frac{\partial f}{\partial u} du. \quad (401)$$

Итак, вычисление выражений (401) приводится к вычислению интеграла вида:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{E^p}{p} \frac{\partial f}{\partial u} du.$$

Помня, что $u = \frac{E - \bar{E}}{kT}$, мы находим:

$$E = \bar{E} \left(1 + \frac{kT}{\bar{E}} u \right),$$

откуда:

$$E^p = (\bar{E})^p \left[1 + \rho \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right) u + \frac{\rho(\rho-1)}{1 \cdot 2} \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 u^2 + \dots \right].$$

Поэтому

$$I = \frac{(\bar{E})^p}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\partial f}{\partial u} + \rho \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right) u \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\rho(\rho-1)}{1 \cdot 2} \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial u} u^2 + \dots \right] du. \quad (402)$$

Мы ограничиваемся вторым членом разложения ввиду того, что члены ряда быстро убывают. Тогда интеграл I можно изобразить в следующем виде:

$$I = \frac{(\bar{E})^p}{\rho} \left[u_0 + \rho \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right) u_1 + \frac{\rho(\rho-1)}{1 \cdot 2} \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 u_2 + \dots \right], \quad (403)$$

где

$$u_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial u} du, \quad u_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} u \frac{\partial f}{\partial u} du, \quad u_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \frac{\partial f}{\partial u} du. \quad (404)$$

Таким образом, все дело сводится к вычислению интегралов выражений (404). Что касается первого интеграла, то

$$u_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} f = -1 \text{ на основании общих свойств функции } f \text{ (§ 32).}$$

Мы видели, что $\frac{df}{du}$ — четная функция (§ 32), отсюда $u \frac{df}{du}$ есть функция нечетная, а тогда ввиду того, что пределы у нас $\pm \infty$, $u_1 = 0$. Остается, следовательно, вычислить только последний из интегралов выражения (404).

Так как $u^2 \frac{\partial f}{\partial u}$ — четная функция, то u_2 можно представить так:

$$u_2 = 2 \int_0^{\infty} u^2 \frac{\partial f}{\partial u} du.$$

Дальнейшее преобразование ведется следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial u} = - \frac{e^{-u}}{(1+e^{-u})^2} = - \frac{d}{du} \left(\frac{1}{1+e^{-u}} \right).$$

Заметим, что

$$\frac{1}{1+e^{-u}} = 1 - e^{-u} + e^{-2u} - e^{-3u} + \dots;$$

отсюда:

$$\begin{aligned} \frac{d}{du} \left(\frac{1}{1+e^{-u}} \right) &= \frac{d}{du} (1 - e^{-u} + e^{-2u} - e^{-3u} + \dots) = \\ &= e^{-u} - 2e^{-2u} + 3e^{-3u} - \dots \end{aligned}$$

Итак:

$$\begin{aligned}
 -u_2 &= 2 \int_0^{\infty} u^2 \frac{e^{-u}}{(e^{-u} + 1)^3} du = \\
 &= 2 \int_0^{\infty} (u^2 e^{-u} - 2u^2 e^{-2u} + 3u^2 e^{-3u} - 4u^2 e^{-4u} + \dots) du.
 \end{aligned}$$

Вычислим первый из интегралов:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} u^2 e^{-u} du &= \left| -u^2 e^{-u} + 2 \int_0^{\infty} e^{-u} u du \right| = \\
 &= \left| -2u e^{-u} + 2 \int_0^{\infty} e^{-u} du \right| = \frac{2}{1^3}.
 \end{aligned}$$

Остальные интегралы приводятся к только что вычисленному:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} 2u^2 e^{-2u} du &= \frac{1}{2^3} \int_0^{\infty} z^2 e^{-z} dz = \frac{1}{2^3} \cdot 2; \\
 \int_0^{\infty} 3u^2 e^{-3u} du &= \frac{1}{3^3} \int_0^{\infty} z^2 e^{-z} dz = \frac{1}{3^3} \cdot 2 \text{ и т. д.}
 \end{aligned}$$

Итак:

$$-u_2 = 2^2 \left(\frac{1}{1^3} - \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} - \frac{1}{4^3} + \dots \right) = 4 \cdot \frac{\pi^3}{12}.$$

Вставляя найденные нами значения u_0 , u_1 , u_2 в формулу (403), мы получаем:

$$I = \frac{(\bar{E})^p}{p} \left[-1 - \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \frac{\pi^2}{3} + \dots \right]. \quad (405)$$

Теперь остается только подставить вместо p значения $\frac{3}{2}$ и $\frac{5}{2}$, тогда мы получим соответствующие значения интеграла I для вычисления выражений (401):

$$\begin{aligned}
 N &= -\frac{2C}{3} (\bar{E})^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{1}{2} \pi^2 \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \right], \\
 E_0 &= -\frac{2C}{5} (\bar{E})^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \right].
 \end{aligned}$$

Полагая, что вторые члены в скобках представляют собой величины малые по сравнению с единицей, мы получим для средней энергии электрона:

$$\varepsilon_0 = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \bar{E} \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} \bar{E} + \frac{3}{10} \pi^2 \frac{k^2}{\bar{E}^2} T^2,$$

или

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{\gamma}{2} T^2, \quad (406)$$

где

$$\gamma = \frac{3}{5} \pi^2 \frac{k^2}{\bar{E}^2}. \quad (407)$$

Для удельной теплоты, рассчитанной для одного электрона, находим:

$$c_v = \gamma T. \quad (408)$$

Таким образом, по мере приближения к $T=0$ c_v стремится к нулю. Этим устраняется то противоречие, которое не удалось устранить в классической теории электронов. Именно, согласно классической теории, энергия электрона будет $\frac{3}{4} kT$, или для 1 грамм-атома электронов $E = \frac{3}{2} kTN = \frac{3}{2} RT$, а удельная теплота $C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} R \cong 3 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$, т. е.

удельная теплота вплоть до абсолютного нуля сохраняет свое постоянное значение, тогда как опыт дает величину, стремящуюся к нулю. Это как раз и дает формула (408), рассчитанная по статистике Ферми. Энергия как функция температуры изображена графически на рисунке 49, причем сплошная линия изображает изменение энергии как функции T по классической теории, а пунктирная — по статистике Ферми.

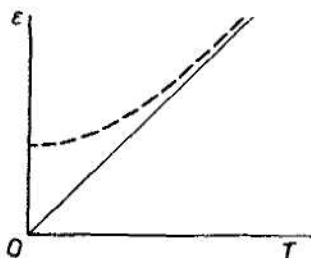


Рис. 49.

Если вычислить по статистике Ферми теплопроводность металла и его электропроводность, то можно определить их отношение $\frac{\kappa}{\sigma}$. Это отношение отличается от найденного нами путем самых элементарных рассуждений (гл. 1) только числовым коэффициентом, именно, вместо коэффициента $\frac{3}{4}$, полученного нами, и 2, полученного Лорентцом на основе строгих расчетов, проведенных по классической теории; статистика Ферми дает значение $\frac{\pi^2}{3}$, которое ближе подходит

к тому, что дают опытные данные. Ввиду того, что расчеты очень сложны и длинны, мы не будем на них останавливаться. Расчет числа электронов, испускаемых нагретым телом, точно так же приводит к результату, мало чем отличающемуся от выводов классической теории, ввиду этого мы также не будем на нем останавливаться.

§ 35. Статистика Бозе—Эйнштейна

Если разбранная нами статистика Ферми—Дирака решила противоречие, с которым столкнулась классическая теория электронов, и именно в вопросе об удельной теплоте металлов, то в области теории излучения, в области статистики фотонов, наиболее подходящей является статистика Бозе—Эйнштейна. Мы изложим с помощью этой статистики вывод распределения энергии в спектре абсолютно черного тела. Это распределение было получено впервые Планком и послужило началом учения о квантах. Мы дадим тот вывод, предложенный Бозе, в котором было дано первое изложение этого варианта квантовой статистики¹.

Исходить мы будем, как и в статистике Ферми, из подсчета числа устойчивых систем волн в интервале спектра от ν_s до $\nu_s + d\nu$, т. е. от величины $\frac{4\pi Q}{c^3} \nu_s^2 d\nu$ (§ 29, уравнение (355)). Скорость v мы здесь заменили скоростью света c , так как фотоны движутся со скоростью света. Далее, так как речь идет о поперечных волнах, то по каждому из возможных направлений распространения колебания могут быть различным образом поляризованы. Наиболее общий случай сводится к двум системам волн, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Итак, мы примем за число устойчивых систем волн в интервале $\nu_s, \nu_s + d\nu$ величину

$$Q_s = \frac{8\pi Q \nu_s^2 d\nu}{c^3}. \quad (409)$$

Если в статистике Ферми число электронов N_s , соответствующих устойчивым состояниям Q_s , должно было удовлетворять условию $N_s \ll Q_s$ (если отвлечься от спина), то для статистики Бозе возможно $N_s > Q_s$. Поэтому каждой ячейке из числа Q_s может соответствовать по нескольку фотонов. Обозначим через p_i^s число ячеек в интервале $\nu_s, \nu_s + d\nu$, которым соответствует i фотонов, где i может быть только целым числом, в том числе и нулем.

¹ Этот вывод был изложен Бозе в письме к А. Эйнштейну от 2.VII 1924 г. (письмо было опубликовано в *Zeitschr. f. Phys.*).

Итак:

$$Q_s = p_0^s + p_1^s + p_2^s + \dots + p_r^s,$$

или

$$\sum_{r=0}^{r=r} p_r^s = Q_s. \quad (410)$$

Число возможных способов осуществить это распределение по всем интервалам Q_s будет:

$$P = \prod_s \frac{Q_s!}{p_0^s! p_1^s! \dots p_r^s!}. \quad (411)$$

Здесь, как и при выводе распределения Ферми, предполагается, что распределение в каждом из интервалов не зависит от распределения во всех соседних Q_s .

Логарифмируем выражение (411); в результате получаем:

$$\ln P = \sum_s \ln Q_s! - \sum_s \sum_r \ln p_r^s! \quad (412)$$

Заменяя $Q_s!$ и $p_r^s!$ по формуле Стирлинга, находим:

$$\ln P = \sum_s Q_s \ln Q_s - \sum_s Q_s - \sum_s \sum_r p_r^s \ln p_r^s + \sum_s \sum_r p_r^s. \quad (413)$$

Принимая во внимание формулу (410), получаем:

$$\ln P = \sum_s Q_s \ln Q_s - \sum_s \sum_r p_r^s \ln p_r^s. \quad (414)$$

Берем вариацию:

$$\delta \ln P = - \sum_s \sum_r \delta p_r^s (\ln p_r^s + 1) \quad (415)$$

при следующих дополнительных условиях:

$$\sum_s \sum_r \delta p_r^s = 0, \quad (A)$$

$$\sum_s \sum_r h\nu_s r \delta p_r^s = 0. \quad (B)$$

Первое из этих условий выражает ту мысль, что число устойчивых состояний Q_s и $\sum Q_s$ неизменно, второе дает постоянство энергии $\sum_s \sum_r h\nu_s r p_r^s = E_0$. Так как p_r^s есть число ячеек s , которым соответствует r фотонов, что для подсчета энергии этих фотонов надо число p_r^s умножить на

энергию r фотонов: $rh\nu_s$. Умножаем соотношение (А) на λ_s и соотношение (В) на $\frac{1}{\beta}$ и прикладываем к равенству (415). Полученному уравнению можно удовлетворить, приняв для всех коэффициентов при δp_r^s условие:

$$1 + \ln p_r^s + \lambda_s + \frac{h\nu_s r}{\beta} = 0. \quad (416)$$

Производя в этом выражении подстановку $(1 + \lambda_s) = -\ln B_s$, мы находим:

$$\ln p_r^s = \ln B_s - \frac{h\nu_s r}{\beta},$$

или

$$p_r^s = B_s e^{-\frac{rh\nu_s}{\beta}}. \quad (417)$$

Вставляя выражение (417) в формулу (410) и замечая, что получающийся ряд есть обыкновенная геометрическая убывающая прогрессия, мы приходим к выводу:

$$Q_s = B_s \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\beta}}}. \quad (418)$$

Теперь остается только подсчитать величину энергии:

$$E_0 = \sum_s \sum_r h\nu_s r p_r^s = \sum_s h\nu_s B_s \sum_r r e^{-\frac{rh\nu_s}{\beta}}. \quad (419)$$

Для того чтобы подсчитать вторую сумму в выражении (419), прежде всего заменяем в ней $\frac{h\nu_s}{\beta}$ через α , тогда сумма примет вид:

$$\sum_r r e^{-r\alpha}. \quad (420)$$

Далее замечаем, что $\sum e^{-r\alpha} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}}$, откуда дифференцированием по α находим:

$$\frac{d}{d\alpha} \sum e^{-r\alpha} = -\sum r e^{-r\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \right) = -\frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}.$$

Сравнивая с формулой (420), находим:

$$\sum r e^{-r\alpha} = \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}.$$

Вставляя далее эту величину в выражение (419) и заменяя B_s через Q_s согласно формуле (418), мы находим:

$$E_0 = \sum \frac{h\nu_s Q_s}{e^{\frac{h\nu_s}{\beta}} - 1}. \quad (421)$$

Эта формула дает нам спектральное распределение энергии E_0 . Таким же путем, как и в случае статистики Ферми, мы находим, что $\beta = kT$. Заменяя в формуле (421) Q_s через его выражение, находим для интервала спектра от ν до $\nu + d\nu$ величину:

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)}, \quad (422)$$

т. е. *формулу Планка*. Из формулы (421) мы видим, что в данном случае функция распределения будет:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{\beta}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (423)$$

Это и есть *функция распределения Бозе — Эйнштейна* при условии, что энергия выражается через $h\nu$. Наиболее существенное отличие от функции Ферми сводится к знаку при 1.

Если $h\nu \ll kT$, формула Планка переходит в формулу Релея — Джинса:

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2 d\nu, \quad (424)$$

выраженную в частотах; заменяя ν через $\frac{c}{\lambda}$ и отсюда $|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda|$, находим обычное выражение закона Релея — Джинса:

$$E_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT d\lambda. \quad (425)$$

Мы не будем останавливаться на том, каким решениям волнового уравнения Шредингера соответствуют статистики Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Можно показать, что состояния, изображаемые симметричными функциями, соответствуют статистике Бозе — Эйнштейна, а состояния, изображаемые антисимметричными¹ функциями, соответствуют ста-

¹ Если в нашей системе при перестановке двух частиц величина функции не изменяется, то мы имеем дело с симметричной функцией. Если при этом изменяется знак, то функция будет асимметричной.

тистике Ферми — Дирака, и что оба эти типа решений ведут к отказу от индивидуализации частиц. Мы не будем говорить об этом здесь потому, что вопрос касается истолкований рассмотренных нами случаев с точки зрения волновой механики и по существу не касается самих приемов статистики как таковых. Кроме того, как мы уже говорили, отказ от индивидуализации частиц можно рассматривать только так, что в данной области теории индивидуализации частиц не проявляется в каких-либо осязательных результатах.

ТЕОРИЯ ФЛЮКТУАЦИЙ

§ 36. Общие соображения о флуктуациях

В задачах, решаемых методом кинетической теории, как правило, отыскиваются средние значения числа молекул, находящихся в том или ином объеме, или отыскивается число молекул, обладающих скоростью, лежащей в определенных пределах. Однако ясно, что при наличии хаотического движения молекул в двух одинаковых близлежащих объемах не может быть в точности одинакового числа молекул. Равно, как в двух группах молекул, скорости которых лежат между заданными пределами, не может быть в точности одного и того же числа молекул.

Однако по мере усовершенствования методов экспериментального исследования появилась потребность в подсчете именно этих отступлений от средних величин, которыми обычно пренебрегали. Классическим примером подобных отступлений является так называемое *броуновское движение*. Мельчайшие частички какого-либо вещества, скажем, краски, взвешенные в воде, обнаруживают под микроскопом непрерывные движения. Путем сложных и крайне остроумных исследований было доказано, что эти движения объясняются ударами молекул жидкости, в которой взвешены данные частицы. Чаще всего для этой цели употребляется желтую краску: гуммигут (или камбоджа), которую разбалтывают в воде. Движение объясняется тем, что число ударов молекул о данную частицу с различных сторон этой частицы непрерывно меняется. Частица движется туда, куда в данный момент направлен избыток в числе ударяющихся частиц. Направление это непрерывно меняется, и потому частицы кажутся движущимися без всякого порядка наподобие мошек в рое.

О том, что это движение, открытое английским ботаником Броуном, должно быть молекулярного происхождения,

высказывался ряд ученых в начале второй половины XIX века (Винер и К. А. Тимирязев). Однако строгое доказательство молекулярного происхождения этого движения было проведено уже в первые годы XX века (А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Ж. Перрен и Б. В. Ильин).

Всякие отступления от среднего значения, в числе ли частиц, приходящихся на данный объем, или в скорости движения, или в направлении движения, носят название *флюктуаций*. Мы уже с подобными вопросами сталкивались, именно, когда мы изучали наиболее вероятное распределение частиц в данном объеме.

Пусть мы имеем N молекул в некотором объеме V . Если мы предполагаем, что молекулы в среднем распределяются равномерно, то для числа молекул ν , находящихся в малой доле v всего объема V , мы найдем из элементарных соображений:

$$\nu = \frac{N}{V} v. \quad (426)$$

Мы ставим вопрос, какова вероятность W_n , что в данном объеме v будет не ν частиц, а какое-либо число $n \neq \nu$. Мы нашли (см. стр. 91)

$$W_n = \frac{v^n}{n!} e^{-v} \quad (427)$$

при условии, что $v \ll N$. Эта формула обычно приписывалась М. Смолуховскому, однако, изучая труды забытого русского теоретика Н. Н. Пирогова, удалось установить, что соотношение (427) было установлено Пироговым за 16 лет до Смолуховского.

Уравнение (427) дает нам величину вероятности отклонения $(n - \nu)$. Подсчитаем теперь среднее (наиболее вероятное) отклонение n от среднего числа ν . Так как отступление n одинаково вероятно в обе стороны от ν , то для наиболее вероятного отклонения надо брать $\delta = \sqrt{(n - \nu)^2}$. Определяем:

$$(n - \nu)^2 = \sum (n - \nu)^2 W_n = \sum n^2 W_n = \sum 2n\nu W_n + \nu^2 \sum W_n.$$

Вычисления дают:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} W_n &= e^{-v} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^n}{n!} = e^{-v} e^{+v} = 1; \\ -2\nu \sum_{n=0}^{\infty} n W_n &= -2\nu \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{e^{-v} v^n}{n!} = -2\nu^2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-v} \frac{v^{n-1}}{(n-1)!} = \\ &= -2\nu^2 e^{-v} e^v = -2\nu^2, \end{aligned}$$

так как

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{v^{n-1}}{(n-1)!} = \frac{d}{dv} e^v.$$

Далее:

$$\begin{aligned} \sum n^2 W_n &= e^{-v} \sum n^2 \frac{v^n}{n!} = e^{-v} \cdot v \frac{d}{dv} \left(v \frac{d}{dv} \sum \frac{v^n}{n!} \right) = \\ &= e^{-v} \cdot v \frac{d}{dv} \sum n \frac{v^n}{n!}, \end{aligned}$$

с другой стороны:

$$e^{-v} \cdot v \frac{d}{dv} v \frac{d}{dv} \sum \frac{v^n}{n!} = e^{-v} v \frac{d}{dv} v e^v = e^{-v} v (e^v + v e^v) = v + v^2.$$

Итак:

$$(n-v)^2 = v + v^2 - 2v^2 + v^2 = v.$$

Таким образом,

$$\delta = \sqrt{(n-v)^2} = \sqrt{v}.$$

Среднее относительное отступление есть

$$\frac{\delta}{v} = \frac{\sqrt{v}}{v} = \frac{1}{\sqrt{v}}.$$

Чем больше число v , тем отступление меньше. Пусть, например, $v=100$, $\delta=10$, тогда $\frac{\delta}{v} = \frac{1}{10}$. Если $v=10\,000$, $\delta=100$, то $\frac{\delta}{v} = \frac{100}{10\,000} = \frac{1}{100}$.

Выразим теперь W_n через $\delta_1 = \frac{n-v}{v}$. Логарифмируем выражение (427):

$$\ln W_n = n \ln v - v - \ln n! = n \ln v - v - \frac{1}{2} \ln 2\pi n - n \ln n + n,$$

или

$$\begin{aligned} \ln W_n &= -\frac{1}{2} \ln 2\pi n + (n-v) + n \ln v - n \ln n = \\ &= -\frac{1}{2} \ln 2\pi n + (n-v) - n \ln \frac{n}{v}. \end{aligned}$$

Преобразуем последний член:

$$\begin{aligned} -n \ln \frac{n}{v} &= n \ln \left(1 + \frac{n-v}{v} \right) = -n \left[\frac{n-v}{v} - \frac{1}{2} \frac{(n-v)^2}{v^2} + \dots \right] = \\ &= -(n-v) \left[\frac{n-v}{v} - \frac{1}{2} \frac{(n-v)^2}{v^2} \right] - v \left[\frac{n-v}{v} - \frac{1}{2} \frac{(n-v)^2}{v^2} \right]. \end{aligned}$$

Вставляем найденное выражение в $\ln W_n$:

$$\begin{aligned}\ln W_n &= -\frac{1}{2} \ln 2\pi n + (n - \nu) - \\ &- (n - \nu) \left[\frac{n - \nu}{\nu} - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2} \right] - \nu \left[\frac{n - \nu}{\nu} - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2} \right]; \\ \ln W_n &= -\frac{1}{2} \ln 2\pi n - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2}.\end{aligned}$$

Откуда:

$$W_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(n - \nu)^2}{2\nu^2}}. \quad (428)$$

Вставляя $\delta_1 = \frac{n - \nu}{\nu}$, имеем:

$$W_n = \frac{1}{2\pi\nu} e^{-\frac{\delta_1^2 \nu}{2}} \quad (429)$$

(заменяем n через ν , так как от замены под корнем при условии, что n мало отличается от ν , изменение получается малое).

Остановим теперь наше внимание на тех физических явлениях, где наблюдаются флуктуации.

1. Классическим примером, как мы уже говорили, является броуновское движение. Этим движением мы займемся прежде всего.

2. Отступлениями от равномерного распределения объясняется голубой цвет неба и явление так называемой опалесценции при критическом состоянии, когда благодаря той же причине, т. е. благодаря отступлениям от равномерного распределения частиц, сначала прозрачная среда становится мутной из-за неоднородности показателя преломления.

3. Далее, в наших радиоприборах флуктуации становятся заметными благодаря огромному усилению неравномерности потоков движущихся электронов. Представим себе прямолинейный медный изолированный провод. Если к нему не приложено напряжение, то мы в нем не должны иметь потока электронов. Но электроны в металле движутся хаотически, и в отдельные моменты в отдельных местах возникают токи весьма кратковременные, направленные в ту или другую сторону. Этот самопроизвольно возникший ток, во много раз усиленный, вызывает в радиотелефоне шум и представляет собой неприятную помеху в радиопередачах на большое расстояние, где по необходимости требуется большое усиление.

4. Наконец, в чувствительных приборах маленькие зеркала, висющие на тонких кварцевых нитях, и тончайшие проволоочки в струнных гальванометрах и электрометрах

совершают движения, аналогичные броуновским и обусловленные той же причиной, т. е. ударами молекул окружающей среды. Это также является в настоящее время уже значительной помехой в технике измерений.

Мы наблюдаем удивительную картину. Совсем еще недавно под влиянием эмпириокритической лжефилософии часть физиков утверждала, что молекулы и атомы являются пустой выдумкой, что они абсолютно недоступны наблюдению. Теперь часть буржуазных физиков ударились в другую крайность, утверждая, что так как мы не можем избавиться от атомномолекулярного строе-

ния материи, а следовательно, от помех, обусловленных ударами молекул в прецизионных измерительных приборах, то самый факт существования молекул налагает абсолютный предел на точность нашей измерительной техники! Совершенно верно, пока мы еще не нашли средств избавиться от этих помех. Но можно ли нашу временную неудачу превращать в абсолютную границу? Ведь сколько времени считали, что самый факт существования волн света налагает абсолютный предел на увеличение микроскопа, а разве электронный микроскоп не перешагнул эту границу? И разве он не способен еще к дальнейшему развитию? Почему это произошло? Потому, что открытые электронные волны оказались много короче самых коротких световых и ультрафиолетовых. Вся история физики показывает, что самые большие ошибки происходят от попыток установить абсолютные границы.

Рассмотрим теорию броуновских движений. Начнем с элементарного вывода формулы Эйнштейна, выражающей среднее значение квадрата смещения броуновской частицы за некоторый промежуток времени t . Представим себе неограниченную среду, состоящую из воды, в которой взвешены броуновские частицы. Пусть плотность, с которой распределены эти частицы, будет одинакова в плоскостях, параллельных EF , AB и CD (рис. 50), и пусть плотность равномерно возрастает по направлению от CD к EF .

Предположим, что каждая из броуновских частиц в среднем в процессе диффузии проходит путь x за время t . Пусть толщина слоя $CDAB$ будет x . Если плотность возрастает равномерно от CD к EF , то в первом приближении можно считать плотность частиц в слое $ABCD$, равной c_2 , соответ-

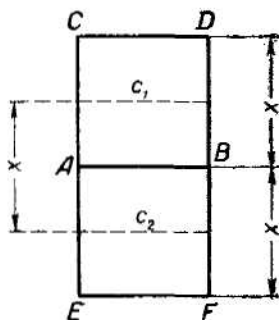


Рис. 50.

ствующей середине слоя $ABCD$. Таким же образом получаем плотность c_1 для слоя $EFAB$.

Так как диффузия частиц происходит одинаково в обе стороны, то для количества частиц, проходящих от CD через AB к EF за время t , мы получаем $x \frac{c_2}{2}$, а в обратную сторону от EF к CD — $x \frac{c_1}{2}$. Таким образом, количество частиц, прошедших за время t через AB (на чертеже вниз), будет:

$$x \frac{c_2 - c_1}{2}.$$

Но по обычной формуле диффузии, полагая коэффициент диффузии равным D , имеем:

$$D \frac{c_2 - c_1}{x} t.$$

Приравнивая две найденные величины:

$$x \frac{c_2 - c_1}{2} = D \frac{c_2 - c_1}{x} t,$$

находим:

$$\bar{x}^2 = 2Dt, \quad (430)$$

т. е. формулу Эйнштейна.

Формулу (430) мы получили простейшим путем. Переходим теперь к более строгому выводу, предложенному знаменитым французским физиком Полем Ланжевеном. В выводе Ланжевена предполагается, что броуновская частица имеет шарообразную форму и что при движении она испытывает такое же сопротивление, которое испытывает медленно движущийся шар в вязкой жидкости.

Эта сила сопротивления для движущегося шара была вычислена Стоксом:

$$P = 6\pi\eta a \frac{dx}{dt}, \quad (431)$$

где η — коэффициент внутреннего трения, a — радиус шара и $\frac{dx}{dt}$ — скорость движущегося шара. Как раз эта часть доказательства Ланжевена вызывает больше всего возражений. По Ланжевеному, закон Стокса должен иметь место не только при том движении, которое непосредственно воспринимается, но и при тех ультрамикроскопических мельчайших звеньях действительной траектории движения, которые ускользают от нашего наблюдения. Однако вывод Ланжевена можно получить и иным путем, не делая этого предположения.

Поэтому мы смело можем пользоваться выводом Ланжевена, не опасаясь указанного выше возражения.

Уравнение движения броуновской частицы будет иметь следующий вид:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 6\pi\eta a \frac{dx}{dt} = F. \quad (432)$$

Здесь под F надо разуметь перевес в общем числе ударов молекул со стороны окружающих данную частицу молекул в направлении оси X .

Следует здесь разобрать одно затруднение. Движущая сила F обусловлена неравенством ударов молекул о нашу шарообразную частицу, но ведь и сила сопротивления Стокса $6\pi\eta a \frac{dx}{dt}$ также составляется из столкновений молекул с нашей шарообразной частицей. Для того чтобы яснее представить себе различие этих сил, обратимся к следующему сравнению.

Пусть мы смотрим на поверхность покоящегося шара ($v=0$) со стороны падающих капель дождя (прямого при отсутствии ветра). Никогда шарообразная поверхность не будет равномерно покрыта каплями дождя. Избыток капель с какой-либо одной стороны будет у нас изображать силу, направленную в какую-либо сторону. Представим себе, что шар движется с некоторой скоростью v слева направо (рис. 51). Тогда ясно, что шар будет перехватывать с правой стороны большее число капель, чем с левой (здесь поверхность шара удаляется от капель). Это добавочное число капель дождя и будет изображать нам то дополнительное число ударов молекул, которое входит в состав силы сопротивления Стокса. Это сравнение поясняет, как удары молекул можно разбить на две группы.

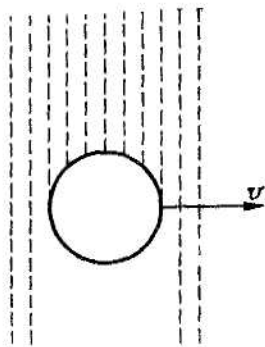


Рис. 51.

Помножим уравнение (432) на x и заметим, что

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) = m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + m x \frac{d^2 x}{dt^2}$$

и, кроме того, что $x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x^2)$; тогда уравнение (432)

можно представить в следующем виде:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) + 3\pi\eta a \frac{d}{dt} (x^2) = m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + Fx. \quad (433)$$

Предположим, что у нас имеется большое количество частиц одинаковой массы m и одинакового радиуса a . Напишем для всех этих частиц уравнение, аналогичное уравнению (433), сложим все эти уравнения и разделим на число частиц. Тогда мы получим уравнение, в котором будут содержаться средние величины:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\bar{x}^2) + 3\pi\eta a \frac{d}{dt} (\bar{x}^2) = m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{Fx}. \quad (434)$$

Так как одинаковые значения F со знаком плюс и со знаком минус будут встречаться одинаково часто, то $\overline{Fx} = 0$. Далее, $m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}$ по закону равномерного распределения энергии должно быть пропорционально средней энергии движения молекул, так как движение частицы получается в результате ударов окружающих ее молекул, и мы собственно имеем случай смеси обычных молекул и очень крупных молекул (наши броуновские частицы), которые находятся между собой в тепловом равновесии.

Итак, сделав подстановку $m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = \frac{R}{N} T$ и введя новое переменное $z = \frac{d}{dt} (\bar{x}^2)$, мы вместо уравнения (434) получим:

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\eta a z = \frac{R}{N} T. \quad (435)$$

Частным решением этого уравнения для стационарного состояния будет:

$$z_1 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta a}. \quad (436)$$

Общее решение получим, если к найденному частному решению прибавим общее решение уравнения (435) без второй части, т. е.

$$z_2 = C_0 e^{-\frac{6\pi\eta a}{m} t}. \quad (437)$$

Но так как мы можем всегда подобрать такое значительное t , чтобы z_2 стало очень малой величиной, то, в конце концов, мы получаем решение:

$$z = \frac{d}{dt} \bar{x}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta a N}. \quad (438)$$

Отсюда, при условии, что при $t=0$, $\bar{x}^2=0$, мы находим:

$$\bar{x}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta a N} t. \quad (439)$$

Но для $\overline{x^2}$ мы уже имели выражение (430); поэтому

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta a}. \quad (440)$$

Когда Ж. Перрену удалось проверить на опыте формулу (440) и получить на основе измерения смещений броуновских частиц число Авогадро N , то можно сказать, что молекулярная теория броуновских движений была доказана.

§ 37. Вероятность определенного смещения броуновской частицы при различных условиях

А. Если мы будем обозначать начальное положение частицы при $t=0$ через x_0 и конечное, спустя t секунд, через x , то для большого числа частиц мы будем иметь по формуле (430):

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt.$$

Спрашивается, какова будет вероятность, что частица, в момент $t=0$ находящаяся в x_0 , к моменту t окажется где-либо между x и $x + dt$. Из того, что мы знаем о выражении вероятностей, естественно предположить, что искомую вероятность можно представить в следующем виде:

$$W(x, x_0, t) dx = B e^{-\alpha \cdot (x - x_0)^2} dx. \quad (441)$$

По общему свойству вероятности мы имеем:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} B e^{-\alpha (x - x_0)^2} d(x - x_0) = 1,$$

откуда:

$$B = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}. \quad (442)$$

Далее, принимая во внимание формулу (430), получим:

$$\overline{(x - x_0)^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha (x - x_0)^2} (x - x_0)^2 d(x - x_0) = 2Dt,$$

или

$$2Dt = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \frac{1}{\alpha \sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} z^2 dz = \frac{1}{2\alpha}, \quad (443)$$

т. е.

$$\alpha = \frac{1}{4Dt}.$$

Вставляя найденные нами выражения для B и α в уравнение (441), мы находим:

$$W(x_0, x, t) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx. \quad (444)$$

Простым вычислением можно показать, что найденная нами функция $W(x_0, x, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}.$$

В этом нет ничего удивительного, так как перемещение частицы из x_0 в область, лежащую между x и $x+dx$, есть ведь не что иное, как диффузия частиц сквозь молекулы, в которой они находятся. Если мы умножим W , т. е. вероятность перемещения из x_0 в x , на число всех вообще частиц, находящихся в единице объема вблизи x_0 , то это произведение даст нам число частиц, прошедших за время t путь $x-x_0$ (с точностью до dx). Если это число умножим на массу частиц, то получим выражение для изменения концентрации взвешенного вещества, т. е. получим ту именно величину, которая входит в обычное уравнение диффузии. Таким образом, нет ничего удивительного, что выражение (444) удовлетворяет обычному уравнению диффузии.

В. Переходим теперь к следующей задаче. Посмотрим, как выразится вероятность перехода броуновской частицы из положения x_0 в область, лежащую в пределах от x до $x+dx$, при условии, что на частицу действует постоянная сила P , под действием которой при наличии сопротивления среды частица движется с постоянной скоростью $v = \gamma P$. Мы покажем, что функция

$$W_1(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0-\gamma Pt)^2}{4Dt}} \quad (445)$$

как раз удовлетворяет тем условиям, каким должна удовлетворять искомая вероятность. Положим, что

$$x_0 + \gamma Pt = x'_0; \quad (446)$$

тогда выражение (445) принимает формально тот же вид, что и выражение (444). Если с помощью полученной функции вычислить среднее смещение, то $x-x'_0=0$ и, следовательно,

$$\overline{x-x_0} = \gamma Pt. \quad (447)$$

Это показывает, что среднее смещение благодаря броуновскому движению остается попрежнему равным нулю; никаких преобладающих направлений быть не может.

Но, кроме того, на это молекулярное движение накладывается движение, вызванное действием постоянной силы P , дающей в сопротивляющейся среде движение с постоянной скоростью $v = \gamma P$. За время t в этом движении каждая частица проходит путь $vt = \gamma Pt$. Вычисляя среднее значение квадрата $x - x_0$, мы получаем $\overline{(x - x_0')^2} = 2Dt$. Вставляя сюда выражение (446), мы находим:

$$\overline{(x - x_0 - \gamma Pt)^2} = \overline{(x - x_0')^2} + (\gamma Pt)^2 - 2 \overline{(x - x_0')} \gamma Pt = 2Dt.$$

Принимая во внимание формулу (447), мы получаем окончательно:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt + (\gamma Pt)^2. \quad (448)$$

Таким образом, и здесь получается тот результат, который мы и должны были ожидать: на квадрат среднего смещения в броуновском движении, которое остается таким

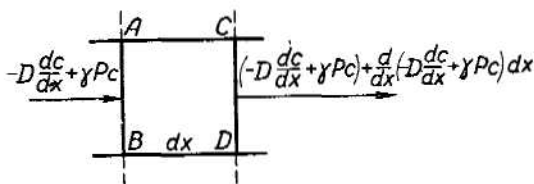


Рис. 52.

же, каким было и раньше, накладывается квадрат смещения, вызванного действием силы P , т. е. $(\gamma Pt)^2$.

Нетрудно показать, что функция (445) будет удовлетворять обобщенному уравнению диффузии. Пусть на взвешенные в данной среде частицы действует сила P , сообщая им в этой среде скорость $v = \gamma P$. Тогда количество вещества, проходящее в единицу времени через грань AB (площадью в 1 см^2), будет γPc (рис. 52), где c — концентрация взвешенных частиц, т. е. число граммов на 1 см^3 . Если на грани AB градиент концентрации равен $\frac{\partial c}{\partial x}$, то общий поток частиц через AB будет $-D \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma Pc$, а через противоположную грань CD , находящуюся от AB на расстоянии dx , поток будет равен:

$$\left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma Pc\right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma Pc\right) dx.$$

Увеличение общей массы частиц в области $ABCD$ за единицу времени, или $\left(\frac{\partial c}{\partial t} dx\right)$, должно равняться разности потоков через AB и через CD .

Приравнявая разность потоков величине прироста массы за секунду, т. е. величине $\frac{\partial c}{\partial t} dx$, и деля полученное равенство на dx , мы получаем *обобщенное уравнение диффузии*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \gamma P \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (449)$$

Обобщенным уравнение будет потому, что при его выводе мы предполагали, что на каждую частицу, участвующую в процессе диффузии, действует сила P , сообщаящая этой частице постоянную скорость $v = \gamma P$. Нетрудно показать простой подстановкой, что уравнение (449) удовлетворится, если мы вместо c подставим выражение (445).

С. Разобранные нами примеры послужат для нас в качестве вспомогательных данных для изложения следующей задачи, решенной М. Смолуховским в 1913 году. Задача Смолуховского состоит в следующем: требуется определить броуновское движение частицы, на которую действует упругая сила (пропорциональная смещению x), стремящаяся привести эту частицу к положению равновесия $x = 0$.

Когда эта задача была решена Смолуховским, она казалась совершенно не связанной с какими-либо практическими задачами физики. Однако уже очень скоро стали наблюдать явления, которые протекают при условиях, чрезвычайно близких к тем, какие имеют место в задаче Смолуховского. Так, если мы будем в микроскоп рассматривать свободный конец тончайшей кварцевой нити, подвешенной в сосуде, из которого выкачали воздух, то этот конец будет совершать броуновские движения под действием ударов молекул окружающего разреженного воздуха. Если нить отклонена от вертикального положения равновесия, то на нее, как на маятник, будет в первом приближении действовать сила, пропорциональная смещению из положения равновесия, т. е. условия будут такие же, как броуновской частицы в задаче Смолуховского. Итак, теперь на броуновскую частицу будет действовать не постоянная сила, как в предыдущем примере, а сила $P = -\alpha_0 x$, пропорциональная смещению. Вместо γP нам придется теперь поставить

$$-\alpha_0 \gamma x = -\beta x. \quad (450)$$

Если мы воспользуемся этим выражением при выводе обобщенного уравнения диффузии, то мы получим уравнение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \beta x \frac{\partial c}{\partial x} + \beta c. \quad (451)$$

Это будет уравнение диффузии для частиц, на которые действует сила, пропорциональная смещению частицы из ее положения равновесия.

Однако мы, следуя Смолуховскому, не будем решать уравнения (451), а постараемся свести решение задачи к некоторому интегральному уравнению, которое будем решать методом последовательных приближений. Нам требуется определить вероятность W_2 перехода частицы за время t из положения x_0 в область, лежащую между x и $x + dx$ при наличии действия силы $P = -\alpha_0 x$ на данную частицу.

Этот процесс перехода за время t мы можем себе представить разбитым на две части: пусть за время θ частица переходит из x_0 в область $(\alpha, \alpha + d\alpha)$, а за остающееся время $t - \theta$ частица перейдет из α в область $(x, x + dx)$. Совершенно ясно, что вообще промежуточное положение α может находиться где угодно между $-\infty$ и $+\infty$. Поэтому вероятность перехода от x_0 к $(x, x + dx)$ за время t равносильно сумме вероятностей целого ряда сложных событий. Каждое из этих сложных событий выражается произведением двух вероятностей: вероятности перехода из x_0 в область $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ и вероятности перехода из α в область $(x, x + dx)$. Сумма же (или интеграл) распространяется на значения α , соответствующие всем возможным положениям промежуточной области $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

Итак:

$$W_2(x_0, x, t) dx = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=+\infty} W_2(x_0, \alpha, \theta) W_2(\alpha, x, t - \theta) d\alpha dx. \quad (452)$$

Для решения поставленной задачи мы следующим образом используем уравнение (452). Прежде всего мы весь интервал времени t разбиваем на n малых промежутков τ , так что:

$$t = n\tau. \quad (453)$$

Эти промежутки времени τ выбраны настолько малыми, что за это время силу $P = -\alpha_0 x$ можно считать постоянной, и поэтому в качестве решения можно брать выражение (445). Далее, в уравнении (452) мы в качестве первого приближе-

ния берем $t=2\tau$, а θ и $t-\theta$ берем равными τ . Получив $W_2(x_0, x, 2\tau)$, мы отыщем $W_2(x_0, x, 3\tau)$, подставив под знаком интеграла (452) $W_2(x_0, \alpha, 2\tau)$ и $W_2(\alpha, x, \tau)$. Нетрудно сразу же обнаружить закон составления последовательных функций $W_2(x_0, x, 2\tau)$; $W_2(x_0, x, 3\tau)$ и т. д., вследствие чего мы сможем сразу написать выражение: $W_2(x_0, x, n\tau)$, или $W_2(x_0, x, t)$, т. е. то, что нам требуется.

Используя для каждого интервала ввиду его малости решение (445), мы получаем:

$$W_2(x_0, x, 2\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{(\alpha - x_0 + \beta x_0\tau)^2}{4D\tau}} \frac{e^{-\frac{(x - \alpha + \beta\alpha\tau)^2}{4D\tau}}}{2\sqrt{\pi D\tau}} d\alpha.$$

Прежде всего мы объединяем показатели между собой и, раскрывая скобки, соединяем вместе все члены, содержащие α (по которой производится интегрирование), и члены, свободные от α . Отбрасывая пока знак минус и знаменатель $4D\tau$, мы получаем:

$$\begin{aligned} & \alpha^2 + x_0^2(1 - \beta\tau)^2 - 2\alpha x_0(1 - \beta\tau) + x^2 + \\ & + \alpha^2(1 - \beta\tau)^2 - 2\alpha x(1 - \beta\tau) = \alpha^2[1 + (1 - \beta\tau)^2] - 2\alpha(x_0 + \\ & + x)(1 - \beta\tau) + x^2 + x_0^2(1 - \beta\tau)^2. \end{aligned}$$

Прибавив и вычтя по $\frac{(x + x_0)^2(1 - \beta\tau)^2}{1 + (1 - \beta\tau)^2}$, получаем:

$$\left[\alpha \sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2} - \frac{(x + x_0)(1 - \beta\tau)}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}} \right]^2 + \frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2}{1 + (1 - \beta\tau)^2}. \quad (454)$$

Выводя из-под знака интеграла величины, не зависящие от α , вводя новое переменное

$$\frac{\alpha \sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}}{2\sqrt{D\tau}} = z \quad (455)$$

и следующее сокращенное обозначение:

$$\frac{(x + x_0)(1 - \beta\tau)}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}} = e,$$

мы получаем:

$$\begin{aligned} & W_2(x_0, x, 2\tau) = \\ & = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2}{4D\tau[1 + (1 - \beta\tau)^2]}} \frac{1}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2} \cdot \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(z-e)^2} d(z-e) = \\ & = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \cdot \frac{e^{-\frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2}{4D\tau[1 + (1 - \beta\tau)^2]}}}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}}. \quad (456) \end{aligned}$$

В этом выражении характерно то, что, хотя оно представляет собой вероятность перехода, вычисленную для промежутка 2τ , перед τ нигде не входит множитель 2.

Совершенно сходным путем получаем:

$$W_2(x_0, x, 3\tau) = \frac{1}{2\sqrt{D\pi\tau}} e^{-\frac{[x-x_0(1-\beta\tau)]^2}{4D\tau[1+(1-\beta\tau)^2+(1-\beta\tau)^4]}} \frac{1}{\sqrt{1+(1-\beta\tau)^2+(1-\beta\tau)^4}}. \quad (457)$$

Отсюда уже ясен закон составления последовательных приближений для W , где 3τ будут последовательно заменяться 4τ , 5τ и т. д. до $n\tau$. Последний член этого ряда будет иметь вид:

$$W_2(x_0, x, n\tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{[x-x_0(1-\beta\tau)]^2}{4D\tau[1+(1-\beta\tau)^2+(1-\beta\tau)^4+\dots+(1-\beta\tau)^{2(n-1)}]}} \times \frac{1}{\sqrt{1+(1-\beta\tau)^2+(1-\beta\tau)^4+\dots+(1-\beta\tau)^{2(n-1)}}}. \quad (458)$$

Это выражение можно преобразовать, имея в виду, что τ — величина очень малая. Тогда

$$(1-\beta\tau)^n = (1-\beta\tau)^{-\frac{1}{\beta\tau}(-\beta\tau n)} = e^{-\beta\tau}. \quad (459)$$

Точно так же

$$1 + (1-\beta\tau)^2 + (1-\beta\tau)^4 + \dots + (1-\beta\tau)^{2(n-1)} = \frac{(1-\beta\tau)^{2n} - 1}{(1-\beta\tau)^2 - 1} = \frac{(1-\beta\tau)^{-\frac{1}{\beta\tau}(-2\beta\tau n)} - 1}{1 - 2\beta\tau + (\beta\tau)^2 - 1} = \frac{1 - e^{-2\beta\tau}}{2\beta\tau}. \quad (460)$$

Вставляя выражения (459) и (460) в формулу (458), мы находим:

$$W_2(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\beta t}}} e^{-\frac{\beta(x-x_0e^{-\beta t})^2}{2D(1 - e^{-2\beta t})}}. \quad (461)$$

Займемся теперь выводами, какие можно сделать из полученного нами выражения вероятности (461). Рассмотрим два предельных случая выражения (461).

1. Пусть t очень мало; тогда $1 - e^{-2\beta t} = 1 - 1 + 2\beta t$; формула (461) принимает вид:

$$W_2(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}},$$

и мы возвращаемся к исходному выражению (444), т. е. к случаю броуновского движения в отсутствии сил. Это и понятно: если промежуток времени t очень мал, то за этот короткий промежуток времени сила не успеет сказаться на движении частицы, и частица будет двигаться под влиянием одних только молекулярных толчков.

2. Пусть, наоборот, t очень велико; тогда выражение для вероятности (461) принимает вид:

$$W_2(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta}{2D} x^2}. \quad (462)$$

В этом выражении интересно то, что в нем отсутствует начальное положение частицы x_0 . Это указывает на то, что при большом промежутке времени то, что было t секунд назад, почти не оставляет следов, и по мере возрастания t эти следы совершенно стираются.

Полученное выражение интересно еще в том отношении, что оно дает нам возможность вычислить вероятность повторения того же самого положения x_0 , которое частица занимала в начале промежутка времени t . В самом деле, если мы в формулу (462) вставим x_0 , то она будет выражать вероятность того, что за время t (очень большое) частица из начального положения попадает в положение, лежащее в пределах от x до $x_0 + dx$; мы будем иметь:

$$W_2(x_0, x_0, t) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta}{2D} x_0^2} dx. \quad (463)$$

Если начальное отступление от положения равновесия x_0 было велико (ведь положение равновесия соответствует $x=0$), то эта вероятность, т. е. вероятность возврата в положение x_0 (с точностью до dx), будет очень мала, но она не будет нулем.

Этот результат, полученный Смолуховским в 1913 году и доложенный им на конференции физиков в Геттингене в апреле 1913 года, является первой удачной попыткой вычислить вероятность повторения мало вероятных событий. Как вычисляются промежутки времени, через которые повторяются мало вероятные события, мы сейчас увидим. Однако прежде выясним, как вычисляются с помощью выражения (461) средние смещения.

D. Для того чтобы пользоваться выражением (461) для вычисления средних значений, вводим для сокращения величину

$$\delta = \sqrt{\frac{\beta}{2D}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-\frac{\beta}{2D} t}}}; \quad (464)$$

тогда формула (461) принимает вид:

$$W_2(x_0, x, t) dt = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \delta e^{-\beta^2 (x - x_0 e^{-\beta t})^2} dx. \quad (465)$$

Вычислим сначала среднее значение выражения $(x - x_0 e^{-\beta t})$. Умножая это выражение на (465) и интегрируя в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, мы замечаем, что ввиду того, что подынтегральная функция — нечетная, интеграл будет равен нулю, и мы получим:

$$\overline{x - x_0 e^{-\beta t}} = 0, \text{ или } \bar{x} = x_0 e^{-\beta t}. \quad (466)$$

Вычислим, далее, среднее значение $(x - x_0 e^{-\beta t})^2$. Пользуясь тем же выражением (465), мы без труда находим:

$$\overline{(x - x_0 e^{-\beta t})^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\beta^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2\beta^2}. \quad (467)$$

Вставляя сюда выражение (464), мы находим:

$$\overline{(x - x_0 e^{-\beta t})^2} = \frac{D}{\beta} (1 - e^{-2\beta t}). \quad (468)$$

Если $t \rightarrow 0$, то мы получаем:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt. \quad (469)$$

Если же $t \rightarrow \infty$, то

$$\bar{x}^2 = \frac{D}{\beta} = \xi_0^2, \quad (470)$$

где $\xi_0 = \pm \sqrt{\frac{D}{\beta}}$.

Полученные результаты заслуживают исключительного внимания. Прежде всего, если t мало, то мы из формулы (466) получаем $\bar{x} = x_0$; то обстоятельство, что среднее смещение в броуновском движении равно нулю, соответствует обратимому характеру механического движения. То же самое вытекает и из соотношения (444). Если же t не мало, то соотношение $\bar{x} = x_0 e^{-\beta t}$ представляет собой типическое выражение для необратимого процесса, и при $t \rightarrow \infty$ предельное положение при любом начальном x_0 будет $\bar{x} = 0$. Таким образом, формула (461) выражает одновременно и обратимые процессы и их полярную противоположность — процессы необратимые. Другими словами, несколько неуклюжее по виду выражение (461) являет собой взаимное проникновение противоположностей.

То, что мы сейчас выяснили на выражениях среднего смещения, можно продемонстрировать на кривой H -функции¹ (рис. 36). Если мы проведем вблизи вершин A , B или C линию, параллельную оси абсцисс, то совершенно ясно, что мы будем иметь столько же переходов кривой на этой линии к большим значениям H , сколько будет переходов той же кривой к меньшим значениям, т. е. кривая будет пересекать прямую перехода столько же раз вверх, сколько раз она переходит вниз. Это — характеристика обратного явления. С другой стороны, если мы возьмем точку, лежащую на вершине или вблизи нее, т. е. какую-либо точку вблизи A , B и C , и подождем достаточно большой промежуток времени t , то мы имеем огромную вероятность спуститься по кривой к минимальному значению $H_{\min}$, соответствующему стационарному состоянию. Этот спуск к определенному конечному состоянию есть характеристика необратимого процесса. Итак, обратимые и необратимые процессы объединены в теории Смолуховского в одно единое целое.

Е. Рассмотрим теперь выражение для энтропии, соответствующее выражению (462) на основе известного уже нам соотношения

$$S = k \ln W + \text{const.}$$

Вставляя в него выражение (462), мы получаем:

$$S = \text{const} - \frac{k^2}{2D} x^2 = \text{const} - \frac{k}{2} \left(\frac{x}{\xi_0} \right)^2, \quad (471)$$

где ξ_0 — среднее смещение, определяемое формулой (470). Если x значительно больше ξ_0 , то энтропия будет возрастать, так как при большом начальном смещении x_0 мы будем иметь большую вероятность, что смещение частицы приблизится к ξ_0 . Но если x по абсолютной величине будет меньше ξ_0 , то наиболее вероятным будет переход от этого значения, меньшего по абсолютной величине, чем ξ_0 , к величине ξ_0 , как наиболее вероятной; но этот переход будет соответствовать уменьшению энтропии, как это ясно вытекает из выражения (471).

Поэтому принцип возрастания энтропии нельзя понимать в абсолютном смысле. И вообще принцип возрастания энтропии надо понимать как указание на то, что происходит в подавляющем большинстве случаев, но не безусловно всегда.

То, о чем сейчас шла речь, можно показать на явлении так называемой *седиментации*. Если мы поместим в сосуде с плоским дном воду со взвешенными в ней броуновскими

¹ Функция (461), изображающая положение частицы в зависимости от времени, имеет тот же характер, что и кривая функций H .

частицами (все одинакового размера, что достигается путем центрифугирования), то после продолжительного времени частицы распределяются с плотностью, изменяющейся с высотой по показательному закону. Можно подсчитать среднее смещение частиц ξ_0 , считая за нуль смещения положение частицы на дне. Если бы мы поставили вопрос, при каком положении частиц будет максимум энтропии, мы получили бы единственный ответ: когда все частицы лежат на дне. Однако ни в одном случае этого не получается; для среднего смещения мы всегда имеем конечное значение ξ_0 . Таким образом, наблюдаемое всегда распределение осадка (броуновских частиц) указывает на отступление от закона максимума энтропии.

Е. В заключение рассмотрим, как можно подсчитать средний промежуток времени, через который повторяется такое мало вероятное событие, как смещение частицы на величину x_0 , значительно отличающуюся от наиболее вероятного отклонения.

Пусть смещение частицы из положения равновесия на величину x_0 повторяется через промежутки времени (в среднем), равные T ; пусть далее частица остается вблизи x_0 при каждом своем появлении в x_0 в течение промежутка времени Δt (опять в среднем). Тогда вероятность пребывания частицы в области, находящейся вблизи x_0 , будет $\frac{\Delta t}{T}$. Но ту же вероятность мы уже подсчитали; эта вероятность выражается формулой (463). Сравнивая эти два выражения, мы находим:

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta}{2D} x_0^2} \Delta x = \frac{\Delta t}{T}. \quad (472)$$

Если мы на основании соотношения $x = x_0 e^{-\beta t}$ составим равенство $|\Delta x| = x_0 e^{-\beta t} \beta \Delta t$ и положим $t \rightarrow 0$ (так как нам надо брать малые промежутки Δt , в течение которых частица не будет отходить далеко от x_0), то мы получим: $|\Delta x| = x_0 \beta \Delta t$. Вставляя это выражение в уравнение (472) и решая его относительно T , мы находим *время возврата*, т. е. величину

$$T = \frac{1}{x_0 \beta} \sqrt{\frac{2\pi D}{\beta}} e^{\frac{\beta}{2D} x_0^2}. \quad (473)$$

Ясно, что при сколько-нибудь больших значениях x_0 величина T , оказывается, принимает огромные значения, т. е. большие отступления от равновесия будут очень мало вероятны. Однако эти вероятности можно все-таки вычислить. Выражение (473) представляет собой первый грубый подход к вычислению времени возврата. В дальнейшем мы увидим,

как Смолуховскому удалось уточнить самое понятие времени возврата, указать на способы его измерения и на способы подсчета его в тех случаях, когда для наблюдения достаточно больших промежутков времени препятствием оказывается в первую очередь малая продолжительность человеческой жизни.

§ 38. Более точное определение времени возврата

Переходим теперь к более точному определению времени возврата. Мы теперь будем исходить из другого, экспериментально более легко осуществимого случая. Именно, мы будем подсчитывать в определенной части поля зрения микроскопа число броуновских частиц. Это число будет колебаться около некоторого среднего числа ν , принимая раз-

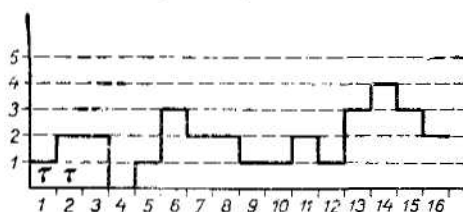


Рис. 53.

личные значения n . Мы уже видели, как в работе 1904 года (§ 16, формула (201)) Смолуховский¹ дал метод подсчета вероятности того или иного отступления числа n от среднего ν . Но этот подсчет дает только вероятность того или иного отступления и не дает возможности определить промежуток времени (средний), отделяющий друг от друга эти два последовательных появления числа n . Для решения такого вопроса данную задачу надо проанализировать глубже.

Пусть мы наблюдаем в микроскопе некоторое число броуновских частиц в данном участке поля зрения в течение промежутка времени τ . Пусть, далее, все поле зрения микроскопа затемняется каким-либо затвором, затем вновь производится наблюдение в течение времени τ и т. д.

Составим следующую диаграмму. Пусть равные отрезки на оси абсцисс (рис. 53) соответствуют времени наблюдения τ , ординаты же показывают числа наблюдаемых частиц. Тогда изображенная на рисунке 53 кривая имеет следующий смысл. В течение первого интервала τ мы наблюдаем одну частицу,

¹ Мы уже видели, как удалось установить в 1950 году, что это соотношение было выведено Н. Н. Пироговым за 16 лет до Смолуховского.

в течение второго и третьего — две, в течение четвертого — ни одной, в течение пятого — одну и т. д. Пусть, далее, мы производили наблюдения очень долго. Тогда из всего ряда наблюдений мы можем отобрать N_1 таких наблюдений, при которых число n , скажем, $n = 1$, появилось только в течение одного элемента времени τ , т. е. до этого появления одной частицы и непосредственно после мы наблюдали какое-то другое число $n \neq 1$.

На нашей диаграмме в число N_1 должны войти наблюдения, соответствующие следующим номерам промежутков τ : 1, 5, 12. Через N_2 мы будем обозначать число появлений того же числа частиц (скажем, одной), но в продолжение двух интервалов времени τ подряд. Для числа частиц, равного единице, мы имеем на диаграмме только один такой случай, именно. промежутки номеров 9 и 10.

Таким образом, N будет обозначать число наблюдаемых частиц, а индекс внизу будет обозначать число промежутков времени τ , в течение которых будет наблюдаться число N ; при этом эти промежутки τ должны следовать без перерыва один за другим. Сходные же обозначения мы примем для промежутков M между появлениями N частиц. Так, например, на диаграмме (рис. 53) в промежутке между двумя первыми появлениями одной частицы в первом и пятом интервалах, считая от начала координат, промежуток состоял из трех интервалов τ . Этот промежуток состоял из 3τ , поэтому должен быть отнесен к группе M_3 и т. д. Итак, мы получаем два ряда чисел:

$$\left. \begin{array}{l} N_1, N_2, N_3, \dots \\ M_1, M_2, M_3, \dots \end{array} \right\}. \quad (474)$$

Вычислим теперь, исходя из только что изложенных соображений, вероятность появления n частиц, т. е. то, что мы уже нашли в § 16 (формула (201)).

Промежуток времени, в течение которого в данном участке поля зрения было n частиц, согласно предыдущему выразится величиной $N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau$, а общая продолжительность наблюдения будет равна этой же величине плюс сумма:

$$M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots$$

Итак:

$$W_n = \frac{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots + M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots}, \quad (475)$$

или

$$W_n = \frac{1}{1 + \frac{M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots}}. \quad (476)$$

Далее мы без труда составляем еще две средние величины: среднее время пребывания n частиц в данном участке поля зрения

$$T = \frac{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} \quad (477)$$

и среднее время возврата, т. е. средний промежуток между двумя последовательными появлениями n частиц,

$$\theta_1 = \frac{M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} \quad (478)$$

Для дальнейшего нам понадобится еще одна величина, а именно, вероятность, увидев n частиц, увидеть опять n частиц и в следующем же интервале τ . Совершенно ясно, что не за каждым появлением n частиц будет следовать появление также n частиц. Поэтому все числа N_i должны быть выкинуты, так как в этом случае при однократном появлении n частиц и до и после этого появления будет непременно появляться какое-либо другое число частиц. Из двукратных появлений в счет идет только первый интервал, так как за вторым появлением частиц уже следует какое-либо другое число.

Итак, вероятность, что, увидев n частиц, мы увидим в следующий интервал τ то же число n , т. е. вероятность, что изменение числа частиц будет равным нулю, выразится формулой:

$$P_n(0) = \frac{N_2\tau + N_32\tau + N_43\tau + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots} \quad (479)$$

Отсюда получаем:

$$1 - P_n(0) = \tau \frac{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots}, \quad (480)$$

или, принимая во внимание выражение (477), мы находим:

$$1 - P_n(0) = \frac{\tau}{T}. \quad (481)$$

Далее, замечаем, что

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = M_1 + M_2 + M_3 + \dots, \quad (482)$$

так как количество появлений числа N равно (с точностью до единицы) количеству промежутков, в течение которых появляются другие числа, подобно числу зубцов на гребенке и числу промежутков. Умножив дробь в знаменателе (476)

на $\frac{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots}$ и принимая во внимание выражения (477) и (478), мы находим:

$$W_n = \frac{1}{1 + \frac{\theta_1}{T}} \quad \text{или} \quad \theta_1 = \frac{1 - W_n}{W_n} T. \quad (483)$$

Разделив теперь выражение (483) на выражение (481), мы находим:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W_n} \frac{1 - W_n}{1 - P_n(0)}. \quad (484)$$

Мы получим таким образом выражение для *среднего времени возврата*; но в полученном выражении нам известно только W_n (§ 16, формула (201)). Таким образом, нам предстоит еще довольно сложная задача определить $P_n(0)$. Мы это сделаем, составив сначала более общие выражения $P_n(+k)$ и $P_n(-k)$. Эти выражения имеют следующий смысл: пусть мы наблюдали n частиц, тогда $P_n(+k)$ выражает вероятность, что в следующий интервал τ мы увидим $n+k$ частиц, а $P_n(-k)$ выражает вероятность появления в следующем интервале $n-k$ частиц. Составив эти выражения, мы в предельном для $k=0$ найдем искомое $P_n(0)$.

Представим себе слой толщиной h , содержащий взвешенные частицы, и пусть на этом слое выделена поверхность S , над которой производится наблюдение (рис. 54). Мы выбираем h так, чтобы h было значительно меньше радиуса S . Тогда можно сказать, что частицы будут входить и выходить только через обе поверхности S , т. е. мы можем пренебречь тем числом частиц, которые выйдут из поля зрения, оставаясь в том же слое.

Посмотрим теперь, какими способами может осуществиться событие $P_n(+k)$. Прежде всего возможно, что ни одна из имеющихся в поле зрения n частиц не выйдет из поля зрения. Обозначим вероятность выхода числа частиц, равное нулю, через A_0 . Тогда в следующем интервале должны войти k частиц. Обозначим вероятность вхождения k частиц через E_k . Так как вероятности A_0 и E_k независимы, то вероятность комбинации, что ни одна частица не вышла и k частиц вошло, выразится произведением вероятностей $A_0 E_k$. Далее, возможно, что выйдет одна частица и войдет $k+1$ частиц; вероятность этого варианта выразится $A_1 E_{k+1}$ и т. д. Вероятность $P_n(+k)$ выразится суммой:

$$P_n(+k) = A_0 E_k + A_1 E_{k+1} + \dots + A_n E_{n+k} = \sum_{l=0}^{l=n} A_l E_{l+k}. \quad (485)$$

Таким же путем составляем выражение для $P_n(-k)$:

$$P_n(-k) = A_k E_0 + A_{k+1} E_1 + A_{k+2} E_2 + \dots + A_n E_{n-k} = \sum_{i=k}^{i=n} A_i E_{i-k}. \quad (486)$$

Пусть вероятность выхода одной частицы из рассматриваемого слоя будет P , тогда вероятность выхода i определенных частиц и невыхода остальных $n-i$ частиц выразится через $P(1-P)^{n-i}$. Но нам требуется знать, сколько частиц вошло в слой и сколько осталось в нем, и при этом неважно, какие именно частицы вошли и какие вышли; поэтому мы должны подсчитать, сколькими комбинациями можно осуществить выход i частиц и невыход $n-i$ частиц. Число этих комби-

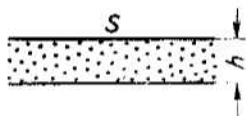


Рис. 54.

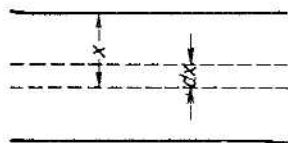


Рис. 55.

наций, как известно, выражается следующим отношением:

$\frac{n!}{i!(n-i)!}$. Отсюда:

$$A_i = \frac{n!}{i!(n-i)!} P^i (1-P)^{n-i}. \quad (487)$$

Для дальнейшего расчета необходимо определить вероятность P выхода какой-либо частицы за время t . Если частица находится в слое dx и на расстояниях x от поверхности S (рис. 55), то вероятность выхода будет равна сумме вероятностей перемещения броуновской частицы за время t на расстояния, лежащие между x и ∞ . Эта сумма, замененная интегралом, на основании формулы (444) будет иметь вид:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_x^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz. \quad (488)$$

Но для того чтобы получить полную вероятность, надо выражение (488) помножить на вероятность пребывания частицы в слое dx , отстоящем от одной из поверхностей S на расстоянии, заключающемся в пределах от x до $x+dx$.

Последняя вероятность равна $\frac{dx}{h}$, так как все положения в слое h равновероятны. Поэтому мы находим:

$$\frac{dx}{2h\sqrt{\pi Dt}} \int_x^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz. \quad (489)$$

Однако нам надо знать вероятность выхода частицы независимо от того места, какое она занимала в слое, поэтому мы должны проинтегрировать выражение (489) по x в пределах от 0 до h . Полученную величину надо еще умножить на 2, так как мы до сих пор полагали, что частица может двигаться только в одну сторону, а на самом деле она может выходить из слоя толщины h в обе стороны. Итак:

$$P = \int_0^h \frac{dx}{h} \int_x^{\infty} \frac{e^{-\frac{z^2}{4Dt}}}{\sqrt{\pi Dt}} dz = \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h F(x) dx, \quad (490)$$

где

$$F(x) = \int_x^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz.$$

Займемся преобразованием формулы (490), применяя метод интегрирования по частям:

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[\int_0^h F(x) x - \int_0^h x F'(x) dx \right] = \\ &= \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[h \int_h^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz + \int_0^h x e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dx \right] = \\ &= \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[h \int_0^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz - h \int_0^h e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz + 2Dt \left[0 - e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right] \right]. \quad (491) \end{aligned}$$

Вводим теперь во втором интеграле в качестве переменной $u = \frac{z^2}{2\sqrt{Dt}}$ и полагаем $\frac{h}{2\sqrt{Dt}} = \beta$. Тогда выражение для P принимает вид:

$$P = \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[h\sqrt{Dt} \sqrt{\pi} - 2h\sqrt{Dt} \int_0^{\beta} e^{-u^2} du + 2Dt(1 - e^{-\beta^2}) \right], \quad (492)$$

или

$$P = 1 - \frac{2}{V\pi} \int_0^{\beta} e^{-u^2} du + \frac{1}{\beta V\pi} (1 - e^{-\beta^2}). \quad (493)$$

В общем случае P , как это видно из формулы (493), чрезвычайно сложно. Однако, если $t \rightarrow \infty$ или если $t \rightarrow 0$, то P значительно упрощается. В самом деле, если $t \rightarrow \infty$, то $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$ стремится к нулю и $\lim_{t \rightarrow \infty} P = 1$, т. е. при неограниченном возрастании t частица наверно выйдет из данного слоя. Если же, наоборот, t очень мало, β стремится к ∞ и

$$\lim_{t \rightarrow 0} P = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} = \frac{2\sqrt{Dt}}{h\sqrt{\pi}}. \quad (494)$$

Переходим теперь к составлению вероятности следующего сложного события. Пусть в данном слое находится n частиц; вероятность этого события W_n дана выражением (201). Пусть из этого числа в течение следующего интервала времени t вышло i частиц. Вероятность этого сложного события будет:

$$W_n A_i = \frac{e^{-v} v^n}{n!} \cdot \frac{n!}{i!(n-i)!} P^i (1-P)^{n-i}. \quad (495)$$

Подсчитаем, как велика вероятность выхода i частиц при условии, что n — какое угодно число (ясно, что это n не может быть меньше i). Обозначим эту вероятность через $\bar{A}_i$; она будет равняться сумме вероятностей (495) при n , меняющемся от i до ∞ . Итак:

$$\bar{A}_i = \sum_{n=i}^{\infty} \left(\frac{n}{i} \right) P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-v} v^n}{n!}, \quad (496)$$

где $\left(\frac{n}{i} \right) = \frac{n!}{i!(n-i)!}$ (биномиальный коэффициент).

Чтобы вычислить сумму, замечаем, что в первом члене суммы $\left(\frac{n}{i} \right) = \left(\frac{i}{i} \right) = 1$; во втором члене будет $\left(\frac{i+1}{i} \right)$ да еще от $\frac{1}{n!}$ останется $\frac{1}{i+1}$, поэтому мы получаем $\frac{(i+1)! \cdot 1}{i! (i+1)!} = \frac{1}{i!}$. В третьем члене будет $\frac{1}{(i+1)(i+2)} \cdot \frac{(i+2)!}{i! 2!} = \frac{1}{2!}$. Отсюда закон составления этих коэффициентов вполне ясен. Итак, выражение (496) принимает вид:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i &= \frac{e^{-v} v^i P^i}{i!} \left[1 + v \frac{1-P}{1!} + v^2 \frac{(1-P)^2}{2!} + v^3 \frac{(1-P)^3}{3!} + \dots \right] = \\ &= \frac{(vP)^i e^{-vP}}{i!}. \end{aligned} \quad (497)$$

Получается выражение, сходное с W_n с заменой ν через νP и n через i .

Полученное выражение (497) можно использовать для выражения E_i , так как совершенно ясно, что переход частиц через поверхность S в противоположном направлении ничем не отличается от рассмотренного нами процесса выхода из слоя h . Но при рассмотрении входящих частиц нам ничего не известно относительно того, сколько было частиц в областях, окружающих слой h , откуда эти частицы прибыли. По этой причине нам надо считаться с возможностью какого угодно наличного числа частиц, но это число по крайней мере должно равняться числу вошедших частиц.

Используя найденные нами выражения для A_i (487) и для $E_i = \bar{A}_i$ (497), мы можем составить искомые нами выражения $P_n(+k)$ и $P_n(-k)$:

$$P_n(+k) = \sum_0^n A_i E_{i+k} = \sum_0^n \left(\frac{n}{i}\right) P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^{i+k}}{(i+k)!}; \quad (498)$$

$$P_n(-k) = \sum_k^n A_i E_{i-k} = \sum_0^n \left(\frac{n}{i}\right) P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^{i-k}}{(i-k)!}. \quad (499)$$

Отсюда находим в качестве частного случая:

$$P_n(0) = \sum_0^n \left(\frac{1}{n}\right) P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^i}{i!}. \quad (500)$$

Так как P имеет сложное выражение, то, казалось бы, выражение, найденное нами для $P_n(0)$, совершенно непригодно для расчетов ввиду его большой сложности. Однако в частных случаях и особенно, когда промежутки времени t очень малы, то и P очень мало, и степенями P можно пренебречь. Таким образом, при малом P мы имеем:

$$P_n(0) = \left(\frac{n}{0}\right) (1-P)^n e^{-\nu P} \cong (1-nP)(1-\nu P) = 1 - (n+\nu)P. \quad (501)$$

Подставляя теперь выражение для $P_n(0)$ в формулу (484), мы получаем:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W_n} \frac{1 - W_n}{(n+\nu)P}, \quad (502)$$

где

$$P = \frac{2}{n} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t}. \quad (503)$$

Эта величина вычисляется без труда. С помощью найденных выражений мы можем подсчитать θ_1 для наблюдений Сведберга, проверявшего формулу для W_n , и пос-

мотреть, как согласуется она с наблюдениями. Ниже приведены соответствующие результаты.

Число частиц	Найдено экспериментально (в сек.)	Найдено теоретически (в сек.)
0	6,08	5,54
1	3,13	3,16
2	4,11	4,05
3	7,95	8,07
4	18,6	20,9

Из этой таблицы видно, что совпадение вычисленных значений с наблюдениями весьма удовлетворительно, принимая во внимание сравнительно небольшой ряд наблюдений.

Для больших значений n формула (502) упрощается, и мы имеем:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W_n}. \quad (504)$$

Поэтому вычисления становятся проще, но зато промежутки времени так быстро растут и становятся столь большими, что об экспериментальной проверке не может быть и речи, как это вытекает из следующей таблицы:

n	θ	n	θ
6	2 мин. 12 сек.	12	146 суток
8	2 часа 04 мин.	14	30 лет
10	2 суток 15 час.	17	34 000 лет

Приведенные таблицы чрезвычайно интересны. Возьмем из первой таблицы случай четырех частиц (при среднем числе $v = 1,53$). В этом примере концентрация окажется выше средней, и сейчас же начнется диффузия, т. е. необратимый процесс выравнивания концентраций. Однако мы видим, что приблизительно через каждые 20 секунд это неравенство концентраций — этот необратимый процесс — сам собой обращается! Для 17 же частиц такое повторение осуществляется в среднем через каждые 34 000 лет (!), т. е. практически для нас это вполне необратимый процесс. Однако характер этой необратимости, как мы видим из приведенных таблиц, — чисто относительный. Все зависит от масштаба времени. При надлежащем масштабе времени все необратимые

процессы, по выражению Смолуховского, превращаются в обращающиеся.

Изложенные нами замечательные работы Смолуховского наносят сокрушающий удар „теориям“ тепловой смерти вселенной, подтверждая слова Энгельса: „Но здесь мы вынуждены допустить чудо, либо обратиться к помощи творца, либо сделать тот вывод (что случившееся однажды может снова произойти), что раскаленный сырой материал для солнечной системы нашего мирового острова возник естественным путем, путем превращений движения, которые *присущи от природы* движущейся материи и условия которых должны, следовательно, быть снова произведены материей (*обращающиеся процессы* Смолуховского.— А. Т.), хотя бы после миллионов лет, более или менее случайным образом, но с необходимостью, присущей и случаю“¹.

Рассмотрим еще один пример. Пусть нам в газе дан шар радиуса a ; поставим теперь вопрос, как часто мы будем наблюдать внутри этого шара отступление от средней плотности на 1%?

Для среднего времени возврата мы имеем выражение

$$b_1 = \frac{t}{W_n} \frac{1 - W_n}{(n+1)P};$$

так как W_n — величина малая, то можно будет вести вычисление по более простой формуле:

$$b_1 = \frac{t}{W_n} \frac{1}{(n+1)P}. \quad (505)$$

Величину W_n можно выразить как функцию относительного изменения плотности $\delta = \frac{n-v}{v}$ следующим образом:

$$W_n = \frac{v^n}{n!} e^{-v} \approx \sqrt{\frac{v}{2\pi}} e^{-\frac{v^2}{2}}. \quad (506)$$

Таким образом, нам остается вычислить только величину P . Если мы обозначим среднюю квадратичную скорость частиц газа через c , то число частиц, попадающих на 1 см² любой поверхности, выражается, как мы видели (глава вторая), через $\frac{vc}{\sqrt{6\pi}}$, а на поверхность шара радиуса a их попадает $4\pi a^2 \frac{vc}{\sqrt{6\pi}}$. За время t число попадающих на поверхность шара молекул (с внутренней стороны) будет $4\pi a^2 \frac{vc}{\sqrt{6\pi}} t$.

¹ Ф. Энгельс, Дialeктика природы, Партиздат, М., 1933, стр. 98.

² См. А. К. Тимирязев, Кинетическая теория материи, изд. 2, ГТТИ, М., 1933, стр. 269.

Вероятность выхода P будет равна отношению числа частиц, двигающихся из внутренности шара и попадающих на поверхность, к общему числу молекул, находящихся внутри шаровой поверхности.

Итак:

$$P = 4\pi a^2 \frac{vc}{\sqrt{6\pi}} t \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a^3} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{ct}{a}. \quad (507)$$

Так как при $\delta = 0,01$ n мало отличается от v , то можно приближенно считать $n + v = 2v$. При этих условиях θ_1 принимает вид:

$$\theta_1 = \frac{\pi a}{\sqrt{\frac{3}{2\pi}} c} e^{\frac{v\delta^2}{2}}. \quad (508)$$

Ниже в таблице даны вычисленные значения θ_1 при $\delta = 0,01$ для различных радиусов a .

a в см	θ_1
1,0	10^{14} сек.
$3 \cdot 10^{-5} = (0,30\mu)$	11,6 суток
$2,5 \cdot 10^{-5} = (0,25\mu)$	1 сек.
$1,0 \cdot 10^{-5} = (0,10\mu)$	10^{-11} сек.

Из приведенной таблицы видно, с какой огромной скоростью уменьшается θ_1 по мере уменьшения радиуса a . Цифры этой таблицы наглядно показывают, почему в классической термодинамике установилось метафизическое понятие о необратимости как о чем-то абсолютном.

Исследования Смолуховского показывают диалектический характер процессов, протекающих в природе; они воочию показывают отсутствие резких непереходимых граней между такими, казалось бы, полярными противоположностями, какими являются обратимые и необратимые процессы.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию	3
--	---

Глава первая

Вывод основных положений кинетической теории элементарным путем

§	1. Основные вехи из истории кинетической теории материи . .	9
§	2. Элементарный вывод закона Бойля — Мариотта	12
§	3. Основные законы газового состояния	13
§	4. Средний свободный пробег молекул и связанные с ним физи- ческие явления	17
§	5. Элементарная теория термодиффузии, радиометрический эф- фект, явление скольжения разреженных газов и явление тем- пературного скачка	32
§	6. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса	38

Глава вторая

Распределение скоростей между молекулами

§	7. Простейший вывод распределения скоростей Максвелла . .	42
§	8. Дополнительные сведения о средней длине свободного пути . .	51
§	9. Влияют ли столкновения между молекулами на величину давле- ния газа?	53
§	10. Вывод величины давления газа на стенку сосуда, предложен- ный Больцманом	56

Глава третья

Основное уравнение кинетической теории и более детальное изучение функции распределения скоростей

§	11. Вывод основного уравнения	58
§	12. Определение числа столкновений	62
§	13. Как изменяются скорости при столкновениях	64
§	14. „Прямые“ и „обратные“ столкновения	69
§	15. Простейшие решения основного уравнения	72

Глава четвертая

Задача Смолуховского (Пирогова)

§	16. Задача Пирогова и наиболее вероятное распределение моле- кул в пространстве	89
§	17. Распределение скоростей Максвелла как наиболее вероятное . .	96
§	18. <i>H</i> -теорема Больцмана	100
§	19. Энтропия и вероятность	106

Глава пятая

Задачи по внутреннему трению и теплопроводности, по Больцману

§	20. Метод Больцмана	110
§	21. Задачи о внутреннем трении и о теплопроводности, решенные методом Больцмана	112

Глава шестая

Элементы статистической механики

§	22. Пространство фаз	121
§	23. Теорема Лиувилля	124
§	24. Условия статистического равновесия	129
§	25. Каноническое и микроканоническое распределение фаз Гиббса	136

Глава седьмая

Теория удельной теплоемкости

§	26. Классическая теория удельных теплот	149
§	27. Необходимость дополнения классической теории	153
§	28. Уточнение полученных результатов	159
§	29. Понятие о теории Дебая	162

Глава восьмая

Элементарные основы квантовой статистики

§	30. Вывод функции распределения Ферми	172
§	31. Истолкование значений коэффициентов α и β в функции Ферми	176
§	32. Основные свойства функции Ферми	178
§	33. Критерий вырождения	181
§	34. Подсчет средней энергии свободного электрона в металле	183
§	35. Статистика Бозе — Эйнштейна	188

Глава девятая

Теория флуктуаций

§	36. Общие соображения о флуктуациях	193
§	37. Вероятность определенного смещения броуновской частицы при различных условиях	201
§	38. Более точное определение времени возврата	212

Аркадий Клементьевич Тимирязев. Кинетическая теория материи

Редактор В. М. Дуков.

Переплет художника А. А. Столярова-Люминарского.

Технич. редакторы С. Г. Джатиев и Б. Л. Николаев.

Слано в набор 10/XI 1955 г. Подписано к печати 8/III 1956 г. 60×92¹/₁₆. Печ. л. 14.
Уч.-изд. л. 11,56. Тираж 10 000 экз. А 03402

* * *

Учпедгиз, Москва. Чистые пруды, 6.

* * *

Типография № 3 Управления культуры Ленгорисполкома
Ленинград. Красная ул., д. 1/3. Заказ № 1152

Цена без переплета 3 р. 45 к. Переплет 1 р. 50 к.

А. К. ТИМИРЯЗЕВ

КИНЕТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
МАТЕРИИ

УЧЕБНИК 1956