



КЛАССИКИ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ



К Л А С С И К И
Е С Т Е С Т В О З Н А Н И Я

МАТЕМАТИКА
МЕХАНИКА
ФИЗИКА
АСТРОНОМИЯ



Государственное издательство
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва - 1953

Л. БОЛЬЦМАН



ЛЕКЦИИ
ПО ТЕОРИИ
ГАЗОВ



*Перевод с немецкого
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Б. И. ДАВЫДОВА*



*Государственное издательство
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва - 1953*

13-5-4

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Классические исследования Больцмана по кинетической теории газов были первоначально опубликованы в целом ряде статей, появлявшихся с 1866 г. в Докладах (Sitzungsberichte) Венской Академии наук и в других научных журналах. Эти исследования вначале не были оценены по достоинству, хотя Максвелл, сам тогда много занимавшийся кинетической теорией, и воздал им должное. Значительно позже, в 1896 и 1898 гг., Больцман выпустил курс лекций по теории газов, в котором подытоживались его работы, и только после появления в свет этого курса фундаментальные труды Больцмана получили более широкое распространение.

Книга Больцмана состоит из двух частей. Часть первая посвящена теории одноатомных идеальных газов. Во второй части рассматриваются реальные газы (теория ван-дер-Ваальса) и газы, состоящие из многоатомных молекул. В последней, седьмой, главе второй части Больцман, уже выходя за пределы теории газов, затрагивает совершенно общие принципиальные вопросы, связанные с необратимостью и вторым началом термодинамики.

Курс Больцмана отличается глубиной, ясностью и законченностью изложения. Он явился первоисточником и образцом для позднейших руководств по кинетической теории газов. Научная литература по кинетической теории газов и в настоящее время не отличается богатством. Если не говорить о нескольких учебниках, соответствующих ограниченному университетскому курсу и не претендую-

щих на полноту изложения математической теории, то кроме лекций Больцмана в мировой литературе имеется (на английском языке) только одна книга — вышедшая в 1939 г. монография Чепмена и Каулинга «Математическая теория неоднородных газов». Эта книга охватывает уже более поздние работы (Энскога, Чепмена и др.), посвященные решению кинетического уравнения Больцмана. Книга Чепмена и Каулинга очень трудна и по форме мало удачна. Поэтому, хотя в настоящее время курс лекций Больцмана по своему содержанию уже во многом устарел, он и сейчас представляет не только историческую ценность как книга, подытоживающая классические исследования Больцмана, но и как руководство по кинетической теории газов. По своей манере все изложение Больцмана чрезвычайно прозрачно.

Литературный стиль Больцмана несколько старомоден и громоздок. Это создавало иногда затруднения при переводе. Во всяком случае, мы стремились добиться возможной близости к оригинальному тексту.

Ссылки на примечания, помещенные в конце книги, заключены в квадратные скобки. В этих примечаниях мы старались разъяснить места, оставшиеся у Больцмана неясными как по форме, так и по существу вопроса. Мы старались также указать, в каких пунктах утверждения Больцмана следует сейчас считать устаревшими. Терминология Больцмана несколько отличается от принятой в настоящее время. Мы всюду ее сохранили, сделав соответствующие оговорки в примечаниях.

Перевод книги выполнен Ю. Э. Залкинд. В оригинале лекции Больцмана выходили в трех изданиях, ничем не отличавшихся друг от друга. При переводе было исправлено значительное количество опечаток.

ЛЮДВИГ БОЛЬЦМАН



ОЧЕРК РЕДАКТОРА



Lindsay Lohmann



ЛЮДВИГ БОЛЬЦМАН

(1844—1906)

Людвиг Больцман принадлежит к числу крупнейших физиков-теоретиков девятнадцатого столетия и является одним из основоположников современной физики. Имя Больцмана связано с обоснованием и развитием статистической физики.

Первым отделом теоретической физики, в котором нашли себе систематическое применение статистические методы, была кинетическая теория газов; к идеальному газу эти методы можно было применять в наиболее простом и чистом виде. Больцман сформулировал основное интегро-дифференциальное уравнение теории газов — так называемое кинетическое уравнение, носящее ныне его имя. Это уравнение в настоящее время является основой всей математической теории газов.

Обобщая и совершенствуя методы статистической теории, Больцман нашел пути, которые позволили применять их уже не только к такому схематизированному объекту, как идеальный газ, но и к любым вообще телам, находящимся в любых физических условиях. Открытый им фундаментальный закон стационарного «больцмановского распределения» красной нитью проходит через все отделы статистической физики, начиная с общих ее основ и вплоть до самых конкретных применений.

Центральным пунктом всей статистической физики является больцмановская статистическая интерпретация

второго начала термодинамики. В знаменитой *H*-теореме Больцман дал доказательство второго начала в применении к идеальному газу. Логическим завершением идей Больцмана явилась статистическая механика Гиббса, которая легла в основу всей статистической термодинамики.

Больцман родился в Вене 20 февраля 1844 г. Свое научное образование он получил в Вене, где слушал Стефана, в Гейдельберге и Берлине. В 1867 г., по окончании курса, Больцман был оставлен при Венском университете в качестве ассистента физического института. В 1869 г. он был приглашен на должность профессора теоретической физики в Грац. Это был период расцвета научной деятельности Больцмана, к которому относятся наиболее важные его работы.

В 1873 г. Больцман вернулся в Вену в качестве профессора математики, но в 1876 г. он опять переехал в Грац, уже как ординарный профессор экспериментальной физики. К этому времени имя его приобретает известность, хотя вначале только в довольно узком кругу специалистов-теоретиков. В 1875 г. Больцмана избирают членом-корреспондентом и в 1885 г. — действительным членом Венской Академии наук. В 1889 г. он переезжает в Мюнхен, а в 1894 г. возвращается в Венский университет и занимает кафедру теоретической физики после смерти Стефана.

Выступая в научных дискуссиях с большим полемическим задором, Больцман приобрел репутацию человека с беспокойным, неуживчивым характером. Отчасти, быть может, по этой причине он неоднократно переезжал из одного университета в другой. В 1900 г. он уезжает в Лейпциг. Там ему, однако, не понравилось, и в 1902 г. он возвращается в Вену с намерением больше оттуда уже не уезжать. 16 сентября 1906 г. он покончил самоубийством в Дуино, близ Аббации, где часто проводил отпуск вместе со своей семьей.

Труды Больцмана делятся на две основные группы, значение которых неодинаково. С одной стороны, это — фундаментальные работы по кинетической теории газов и по обоснованию статистической физики, с другой — иссле-

дования, частью экспериментальные, связанные с электромагнитной теорией Максвелла.

Больцман принадлежал к числу поклонников и пропагандистов максвелловской теории электромагнитного поля, шедшей тогда вразрез с привычными взглядами и казавшейся в то время математически чрезвычайно сложной. В ряде как экспериментальных, так и теоретических работ Больцман стремился продемонстрировать справедливость уравнений Максвелла и их плодотворность для научного исследования. Его работы были посвящены измерениям диэлектрической постоянной (Больцман проверял ее связь с показателем преломления), теории электрострикции и магнетострикции, термоэлектрическим явлениям, электромагнитным волнам и т. д. Он также впервые указал, что эффект Холла дает возможность измерять концентрацию носителей тока.

В своих теоретических работах Больцман был прежде всего убежденным и ревностным сторонником молекулярной теории. Восходящее к античности представление о том, что макроскопические материальные тела вовсе не являются непрерывной средой, что они состоят из громадного числа мельчайших частиц, представление, связанное, уже в более поздние времена, с именем Бернулли и особенно развитое Ломоносовым, в девятнадцатом веке привело к созданию законченной физической теории — кинетической теории материи и статистической физики. Больцману принадлежат наиболее глубокие идеи, завершающие эту линию развития.

Молекулярно-кинетическое истолкование первого начала термодинамики, закона сохранения энергии, было первоначально основной идеей кинетической теории материи. Главной заслугой Больцмана является молекулярно-кинетическое истолкование второго начала термодинамики и установление статистического смысла понятия энтропии.

Вторая половина девятнадцатого века была периодом больших открытий в кинетической теории газов, приведших к созданию статистической физики. Равновесное распределение скоростей газовых молекул, полученное Максвеллом впервые в 1859 г. («первое доказательство» Максвелла),

в 1866 г. было им выведено газокINETИЧЕСКИ для одноатомного газа при отсутствии внешних сил. В 1868—1871 гг. Больцман в двух фундаментальных работах обобщает доказательство Максвелла на газы, находящиеся во внешнем силовом поле. Он устанавливает при этом формулу «больцмановского распределения» — формулу, которая в дальнейшем стала основой всей статистической физики. Позже, в 1876 г., он дает простое доказательство стационарности этого распределения, пригодное также и для случая, когда между молекулами газа действуют нецентральные силы (Больцман говорит о сложных, многоатомных молекулах).

Уже первая работа Больцмана, сделанная им в возрасте 21 года, носила название «Механический смысл второго начала». Однако эта работа носила еще чисто механистический характер. Только шесть лет спустя, добавив к основным законам классической механики принципы и методы статистической теории, Больцман пришел к молекулярно-статистической интерпретации второго начала термодинамики.

В 1872 г. появляется важная его работа, содержащая H -теорему, доказывающую, что только больцмановское распределение удовлетворяет условиям статистического равновесия. Больцман вводит при этом функцию H — средний логарифм функции распределения. Доказывая, что функция H с течением времени не может возрастать, он получает право истолковать ее (с обратным знаком) как аналог энтропии. В 1877 г. он указывает связь этой функции с числом перестановок, соответствующим априорной вероятности данного распределения.

При доказательстве стационарности больцмановского распределения, так же как и при доказательстве H -теоремы, Больцман исходит из выведенного им основного интегро-дифференциального уравнения для функции распределения, так называемого кинетического уравнения Больцмана. В ряде работ (1880—1883 гг.) он разрабатывает затем методы приближенного решения этого уравнения, выводит из него гидродинамические уравнения и т. д. Уравнение Больцмана является в настоящее время фундаментом всей кинетической теории газов.

Вокруг H -теоремы разгорелась оживленная дискуссия. Указывалось, что монотонное изменение величины H противоречит полной обратимости механики (Лопшмидт) и общим ее положениям (теорема возврата Пуанкаре-Цермело). Более внимательное исследование предпосылок H -теоремы привело Больцмана к ясной формулировке статистического характера второго начала термодинамики. Согласно Больцману, возрастание является лишь наиболее вероятным изменением энтропии при определенных условиях, налагаемых на начальное состояние рассматриваемой молекулярной системы. Именно, рассматривается система, состояние которой в какой-то начальный момент времени t_0 являлось маловероятным и которая с течением времени с подавляющей вероятностью переходит к более вероятным состояниям, что и приводит к подавляюще вероятному возрастанию энтропии, хотя возможно и ее убывание (флуктуации).

Из обратимости механики при этом тотчас вытекает, что до момента t_0 энтропия со столь же подавляющей вероятностью должна была уменьшаться. Получается, таким образом, обратимая флуктуация с максимумом в момент t_0 . Наблюдаемая же необратимость статистических процессов связана только с тем, что мы присутствуем при затухании космически грандиозной флуктуации, а не при ее нарастании.

Это и есть флуктуационная гипотеза, к которой Больцман пришел, стремясь примирить наблюдаемую термодинамическую необратимость с материалистическим представлением о неограниченном существовании вселенной. Он выдвинул свою гипотезу в противовес рассуждениям о так называемой тепловой смерти, из которых делались антинаучные выводы о конечности времени существования вселенной, об «акте сотворения мира» и т. д. Флуктуационная гипотеза сыграла прогрессивную роль в общей борьбе за материалистическое мировоззрение.

Из флуктуационной гипотезы вытекает, что когда-то, при нарастании флуктуации, статистические процессы должны были идти в обратном направлении. Тепло переходило от холодного тела к горячему, звезды не излучали энергию, а поглощали ее и т. д.

Представление о тепловой смерти основывалось на применении ко всей вселенной в целом термодинамических законов, выведенных на основании нашего опыта, относящегося к части вселенной, весьма ограниченной как в пространстве, так и во времени. Оно является, таким образом, результатом необоснованной экстраполяции.

Это замечание относится, впрочем, также и к флуктуационной гипотезе Больцмана. Необходимо иметь в виду, что в наблюдаемой нами части вселенной мы не видим прямых указаний на возможность таких фундаментальных аномалий в больших размерах, если не говорить о флуктуациях микроскопического порядка, которые имеют все же совсем иные масштабы. Сам Больцман указывал, что следует соблюдать осторожность, применяя результаты лабораторных исследований ко всей вселенной. Поэтому, не предсказывая направления дальнейшего развития физических теорий, следует все же сказать, что в настоящее время флуктуационная гипотеза Больцмана представляется слишком смелой и недостаточно обоснованной. Возможно, что со временем будут найдены совершенно новые возможности решения этого вопроса.

Дискуссия, связанная с *H*-теоремой, была плодотворна как для выяснения основ второго начала термодинамики, так и для дальнейшего развития статистической механики. Сам термин «статистическая механика» впервые появляется у Максвелла в 1878 г., однако Больцман, по существу, пользовался представлениями статистической механики уже в 1871 г. (эргодические системы). Идеи Больцмана и Максвелла приобрели законченную форму у Гиббса, в его «Основных принципах статистической механики».

Основной идеей кинетической теории материи в девятнадцатом веке было представление о макроскопических телах, как о совокупности громадного числа отдельных молекул, подчиняющихся законам классической механики. Дальнейшее развитие статистической физики, в частности ее применение к теории излучения, показало, однако, что молекулы и в еще большей мере атомы, из которых они состоят, не подчиняются классической механике. Попытки привести законы статистической теории излучения в согласие с опытом

привели к появлению новой, квантовой механики, по своим основным представлениям очень сильно отличающейся от классической.

Применение методов статистической физики к теории излучения, которое привело к появлению теории квантов, является одним из наиболее важных достижений статистической физики. Больцман еще в 1884 г. вывел теоретически закон для интенсивности черного излучения, экспериментально полученный Стефаном.

Хотя содержание статистической физики сейчас сильно изменилось и в ее основу кладется уже не классическая механика, а квантовая, математическая форма ее в значительной мере сохранилась, и классические работы Максвелла, Больцмана и Гиббса имеют в настоящее время отнюдь не только историческое значение. Мы видим здесь один из примеров диалектического развития науки.

В конце девятнадцатого века широкое распространение получили идеалистические воззрения Маха. Согласно этим воззрениям, задачей теоретической физики провозглашалось чисто феноменологическое описание «непосредственно наблюдаемых» явлений. Мах и Оствальд с его «энергетикой», отрицая существование материи, отрицали и существование атомов и молекул, как недоступных, по их мнению, прямому наблюдению. В связи с этим они отрицательно относились и ко всей кинетической теории материи и ссылались на электромагнитную теорию, в которой все попытки создать «атомную теорию эфира» оказались несостоятельными.

Больцман резко выступал против идеалистических воззрений Маха и Оствальда. Он считал, что только материалистические представления о существовании атомов и молекул могут раскрыть подлинный физический смысл уравнений с частными производными, которыми описываются макроскопические свойства материи, как непрерывной среды. Дальнейшее развитие атомистической физики наглядно продемонстрировало правоту Больцмана.

Борьба Больцмана против махизма, которую он вел с большой энергией, отмечена у Ленина. В книге «Материализм и эмпириокритицизм» Ленин пишет: «Из немецких физиков

систематически боролся против махистского течения умерший в 1906 году Людвиг Больцман... „Увлечению новыми гносеологическими догмами“ он противопоставлял простое и ясное сведение махизма к солипсизму... Больцман, конечно, боится назвать себя материалистом и даже специально оговаривается, что он вовсе не против бытия божия. Но его теория познания по существу дела материалистическая, и выражает она... мнение большинства естествоиспытателей. „Мы познаем существование всех вещей из тех впечатлений, — говорит Л. Больцман, — которые они производят на наши чувства“. Теория есть „изображение“ (или снимок) с природы, с внешнего мира. Тем, кто говорит, что материя есть только комплекс чувственных ощущений, Больцман указывает, что тогда и другие люди суть только ощущения говорящего. Эти „идеологи“, как говорит Больцман иногда вместо: философские идеалисты, рисуют нам „субъективную картину мира“, автор же предпочитает „более простую объективную картину мира“... Больцман не отказывается от идеала науки представить дух и волю, как „сложные действия частиц материи“»¹⁾.

Кинетическая теория вещества в короткий срок достигла больших результатов (работы Лоренца и др.) и содержала в себе еще большие возможности. Однако махистская натурфилософия мешала ее развитию. Работы Больцмана не находили полного признания, о нем говорили, как о физике «старой школы». В предисловии к первой части этих лекций он с горечью пишет, что в Германии теория газов вышла из моды. Все это сыграло, быть может, свою роль в трагическом конце Больцмана.

Однако реакционные идеалистические течения не могли приостановить развития атомистической физики. В 1905—1906 гг. появились теоретические работы Эйнштейна и Смолуховского, которые показали, что давно известное брауновское движение является наглядной демонстрацией законов статистической физики. После этого ее положения были проверены на громадном эксперименталь-

1) В. И. Ленин, Сочинения, т. 14, стр. 274, изд. 4, 1950.

ном материале, и в настоящее время сомневаться в ее применимости невозможно.

Помимо длинного ряда научных статей, перу Больцмана принадлежат три курса лекций: переведенные здесь лекции по теории газов, подытоживающие его фундаментальные исследования, затем лекции по механике и по теории электричества, излагающие теорию Максвелла. Особый сборник составлен из его ярких популярных статей. Больцман интересовался искусством, и многие его труды снабжены поэтическими эпитафиями из Гете и др.

Все статьи Больцмана, не вошедшие в перечисленные книги, помещены в трехтомном собрании его научных трудов, выпущенном в 1909 г.

Б. Давыдов



Л. БОЛЬЦМАН

ЛЕКЦИИ
ПО ТЕОРИИ
ГАЗОВ



Часть первая

ТЕОРИЯ ГАЗОВ
С ОДНОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ,
РАЗМЕРЫ КОТОРЫХ
ИСЧЕЗАЮЩЕ МАЛЫ
ПО СРАВНЕНИЮ СО СРЕДНЕЙ
ДЛИНОЙ ПУТИ





ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Механическая аналогия для свойств газа

Уже Клаузиус строго отличал общую механическую теорию тепла, опирающуюся, в основном, на две теоремы, по его примеру именуемые началами теории тепла, от специальной теории, в которой, во-первых, определенно предполагают, что теплота — это молекулярное движение, и, во-вторых, стремятся даже выработать более точное представление относительно характера этого движения.

Общая теория тепла также нуждается в известных гипотезах, выходящих за рамки голых фактов природы. Тем не менее, она, конечно, значительно меньше зависит от произвольных предположений, чем специальная; и снова говорить о том, как желательно и необходимо отделение положений общей теории тепла от положений специальной теории, и указывать на независимость первой от субъективных предположений последней было бы лишь бесполезным повторением известных принципов, ясно изложенных уже Клаузиусом, который, основываясь на них, разделил свою книгу на две части [1].

В последнее время соотношение между этими двумя ветвями теории тепла претерпело некоторые изменения. На основе изучения крайне интересных аналогий и различий в превращениях энергии в разных областях физических явлений возникла так называемая энергетика, отрицательно относящаяся к представлению о тепле, как о молекулярном движении. Это представление действительно не является

необходимым для общей теории тепла, и, как известно, уже Роберт Майер не разделял его. Несомненно, дальнейшее развитие энергетики имеет большое значение для науки; однако до сих пор ее понятия еще слишком неясны, а ее положения сформулированы еще слишком неоднозначно для того, чтобы вытеснить точно определенные теоремы старой теории тепла, всегда хорошо применимые к новым частным случаям, когда результат заранее еще не известен^[2].

В области теории электричества старое, общепринятое, особенно в Германии, механическое объяснение соответствующих явлений посредством сил дальнего действия потерпело крушение. Хотя сам Максвелл и отзывается с величайшим уважением о теории Вильгельма Вебера, которая, определив соотношение между электростатической и электромагнитной единицами измерений и открыв его связь со скоростью света, заложила первый камень здания электромагнитной теории света, все же пришли к заключению, что механическая гипотеза Вильгельма Вебера относительно действия электрических сил была даже вредна для развития науки.

В Англии взгляды на природу тепла и на атомистику были этим мало затронуты. На континенте же, где предположение о центральных силах, действующих между материальными точками, прежде столь полезное в астрономии, обобщили в теоретико-познавательное требование и вследствие этого еще полтора десятилетия тому назад едва уделяли внимание теории электричества Максвелла (вредным было только это обобщение), сейчас снова сделали обобщение о временном характере любой специальной гипотезы и заключили, что и предположение о тепле, как о движении мельчайших частиц, будет со временем признано неверным и останется в стороне.

В противовес этому следует напомнить, что слияние кинетической теории с учением о центральных силах является чисто случайным. Теория газов имеет даже особое сходство с теорией электричества Максвелла, заключающееся в том, что видимое движение газа, внутреннее трение и тепло она рассматривает как явления, которые кажутся

существенно различными только в стационарном или приближенно стационарном состоянии, тогда как в известных переходных случаях (очень быстрые звуковые колебания с выделением тепла, трение или теплопроводность в сильно разреженных газах ¹⁾) вообще невозможно резко разделить, что является видимым движением и что — тепловым (ср. § 24); точно так же и в теории электричества Максвелла в переходных случаях невозможно провести разделение электростатических и электродинамических сил и т. д. Как раз в этих переходных областях теория электричества Максвелла внесла нечто совершенно новое. Также и теория газов в таких переходных случаях приводит к совсем новым законам, из которых вытекают обычные гидродинамические уравнения, исправленные на трение и теплопроводность, только как приближенные формулы (ср. § 23). На совершенно новые законы впервые было указано в появившейся шестнадцать лет тому назад статье Максвелла «О напряжениях в разреженных газах» [³]. К эффектам, к которым никогда не могла бы привести теория, ограничивающаяся описанием старых гидродинамических явлений, следует также отнести радиометрические явления. Попытки наблюдать их количественно и в совершенно иных условиях дали бы, несомненно, доказательство того, что инициатива и руководство в определенной, нетронутой до сих пор области экспериментального исследования может исходить только от теории газов; ведь оставалась же исключительная плодотворность теории электричества Максвелла для экспериментального исследования почти незамеченной более двадцати лет.

В то время как какое-либо качественное различие тепла и механической энергии в дальнейшем изложении исключается, при исследовании столкновений между молекулами потенциальная и кинетическая энергии должны различаться попрежнему. Это, однако, вовсе не соответствует сущности вещей. Наши предположения о взаимодействии молекул при столкновении носят временный характер и несомненно будут когда-нибудь заменены другими [⁴]. Я пытался

¹⁾ Ср. Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 155, 341 (1875).

даже набросать теорию газов, в которой вместо сил, действующих во время столкновений, фигурировали бы только уравнения связей в смысле постулатов механики Герца, более общие, чем уравнения упругих столкновений; я, однако, отказался от этого, так как мне все-таки пришлось бы делать новые произвольные предположения.

Опыт показывает, что к новым открытиям приходили почти исключительно посредством конкретных механических представлений. Сам Максвелл с первого взгляда понял недостатки теории электричества Вебера; он, напротив, ревностно разрабатывал теорию газов и решительно предпочитал (как он выражался) метод механических аналогий методу чисто математических формул.

Поэтому до тех пор, пока более наглядные и совершенные представления отсутствуют, мы, наряду с общей теорией тепла и не умаляя ее важности, должны развивать старые гипотезы специальной теории. Действительно, если история науки показывает, как часто теоретико-познавательные обобщения оказывались ложными, то не может ли и модное в настоящее время направление, отрицательно относящееся к любым специальным представлениям, так же как и признание качественно различных видов энергии, оказаться шагом назад? Кто предвидит будущее? Поэтому шире дорогу для любого направления, прочь с любой догматикой в атомистическом или антиатомистическом смысле! Кроме того, называя представления теории газов механическими аналогиями, мы уже этим ясно показываем, как далеки мы от того, чтобы считать, что эти представления во всех подробностях соответствуют истинным свойствам мельчайших частиц тел.

Станем теперь на наиболее современную точку зрения чистого описания и примем известные дифференциальные уравнения для внутренних движений твердых и жидких тел. Из них следует, что во многих случаях, как, например, при ударе двух твердых тел, при движении жидкостей в замкнутых сосудах и т. д., если только форма тела хоть немного отличается от простой геометрической формы, должны появляться волны, которые затем все более раз-

бегаются, так что живая сила первоначального видимого движения в конце концов должна превратиться в живую силу невидимого волнового движения. Это математическое следствие уравнений, описывающих явления, в известном смысле само собой приводит к гипотезе о том, что колебания мельчайших частиц, в которые в конце концов должны перейти становящиеся все мельче и мельче волны, тождественны с возникающим согласно опыту теплом и что тепло и есть вообще движение в очень малых, невидимых для нас масштабах.

К этому добавляется давнишнее воззрение, согласно которому тела не заполняют занимаемый ими объем непрерывно в математическом смысле, а состоят из дискретных частиц, молекул, в отдельности совершенно недоступных для чувственного восприятия благодаря их малым размерам. В пользу такого воззрения говорят философские соображения. Действительно, истинный континуум должен состоять из математически бесконечно большого числа частей; однако действительно бесконечное в математическом смысле число неопределимо. Далее, дифференциальные уравнения с частными производными, предназначенные для описания поведения континуума, должны рассматриваться как первоначально заданные. Как ни желательно, однако, строго отделять эти уравнения, как вполне проверяемые на опыте, от их механического обоснования (что подчеркивает, в частности, Герц для теории электричества), все-таки механическое обоснование дифференциальных уравнений при помощи средних чисел, связанных с представлением о приходе и уходе мельчайших частиц, чрезвычайно повышает их наглядность, и до сих пор кроме атомистики не найдено никакого иного механического объяснения явлений природы.

Известная прерывность тел установлена, впрочем, многочисленными количественно согласующимися опытными данными. Особенно необходима атомистика для понимания положений химии и кристаллографии. Механическая аналогия между положениями этих наук и соотношениями, возникающими при группировке дискретных частиц, несомненно, относится к тем, наиболее существенные моменты

которых переживут все возможные перевороты наших воззрений и которые в будущем превратятся, быть может, в такие же твердо установленные положения, каким уже сегодня является гипотеза о том, что звезды представляют собой гигантские тела, находящиеся на расстоянии миллионов миль, что, в сущности, также следует рассматривать лишь как механическую аналогию, созданную для того, чтобы сделать наглядными действия солнца и скудные зрительные ощущения, вызываемые другими небесными телами, гипотеза, которую также можно было бы упрекнуть в том, что рядом с миром наших ощущений она создает целый мир воображаемых предметов, и относительно которой, тем не менее, едва ли кто-нибудь будет считать, что она могла бы быть заменена другой.

Я надеюсь, что в дальнейшем смогу дать доказательство того, что также и механическая аналогия между фактами, лежащими в основе так называемого второго начала теории тепла, и вероятностными законами при движении молекул газа выходит далеко за пределы простого внешнего сходства.

Вопрос о целесообразности атомистических воззрений, разумеется, совершенно не затрагивается тем, что, как подчеркивал Кирхгоф, наши теории стоят в таком же отношении к природе, как знаки к обозначаемому, следовательно, как буквы к звукам или как ноты к тонам, а также вопросом, не целесообразно ли рассматривать эти теории как простое описание, чтобы всегда напоминать о таком их отношении к природе. Речь идет о том, что в будущем даст более полное описание явлений — одни дифференциальные уравнения или же атомистические воззрения [5].

Если только допустить, что объяснение впечатления континуума наличием чрезвычайно большого числа расположенных друг возле друга отдельных молекул способствует созданию наглядных представлений, и считать, что эти молекулы подчиняются законам механики, то мы вынуждены будем, далее, принять, что тепло — это постоянное движение молекул. В самом деле, эти последние должны удерживаться в их относительном положении силами, о происхождении которых можно, конечно, предполагать все, что

угодно. Однако все силы, воздействующие на видимые тела и не действующие равномерно на все молекулы, должны вызывать относительное движение молекул, которое благодаря неуничтожаемости живой силы не может прекратиться и должно продолжаться до бесконечности.

Действительно, опыт показывает, что если только силы воздействуют совершенно равномерно на все части тела, как, например, при так называемом свободном падении, то вся живая сила проявляется видимым образом. Во всех других случаях мы имеем убыль видимой живой силы, но притом — появление тепла. Само собой создается впечатление, что тепло это и есть возникающее при этом движение молекул друг по отношению к другу, которое мы не можем увидеть, так как отдельных молекул мы не видим, но которое при соприкосновении передается молекулам наших нервов, что и вызывает ощущение тепла. Оно всегда переходит от тела, молекулы которого движутся более оживленно, к телу, молекулы которого движутся лишь медленно, и благодаря неуничтожаемости живой силы ведет себя как вещество, пока оно не возникает из видимой живой силы или работы или не переходит в них.

Мы не знаем, каковы силы, удерживающие молекулы твердого тела в их относительном положении, являются ли они силами дальнего действия или же передаются через среду и как на них влияет тепловое движение. Так как, однако, они сопротивляются как сближению (сжатию), так и увеличению расстояния (разрежению), мы получим, очевидно, совсем грубую картину, если примем, что в твердом теле каждая молекула имеет положение равновесия. Когда молекула приближается к соседним молекулам, она от них отталкивается; когда же она от них удаляется, то появляется, наоборот, притяжение. Вследствие теплового движения молекула прежде всего придет в маятниковоподобные колебания около своего положения равновесия *A* по прямым или эллипсообразным траекториям (на символическом рис. 1 изображены центры тяжести молекул). Если

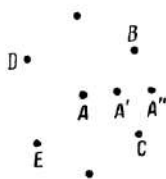


Рис. 1.

она при этом перейдет в A' , то она будет отталкиваться соседними молекулами B и C и притягиваться к D и E и будет, таким образом, возвращаться к своему первоначальному положению равновесия. Когда каждая молекула колеблется около такого положения равновесия, тело сохраняет постоянную форму; оно находится в твердом агрегатном состоянии. Единственным следствием теплового движения будет то, что положения равновесия молекул при этом немного раздвигаются и тело поэтому немного расширяется. Если, однако, тепловые движения будут становиться все оживленнее, то в конце концов настанет момент, когда молекула протолкнется между двумя соседними молекулами и перейдет из положения равновесия A в A'' (рис. 1). Тогда она уже не вернется к своему прежнему положению равновесия и покинет его на длительное время. Если это будет происходить со многими молекулами, то они должны проползать друг около друга, как дождевые черви, и тело расплавится.

Возможно, это представление также найдут грубым и детским и в будущем оно, возможно, значительно изменится; в частности, кажущаяся сила отталкивания окажется, быть может, просто следствием движения; во всяком случае, согласятся с тем, что, когда движение молекул нарастает дальше определенной границы, отдельные молекулы будут совсем отрываться от поверхности тела и должны свободно вылетать в пространство; тело будет испаряться. Если оно находится в замкнутом сосуде, то этот сосуд наполнится свободно летающими молекулами, которые то здесь, то там снова влетают в тело; когда число молекул, влетающих обратно, в среднем равно числу отрывающихся, говорят, что пространство сосуда насыщено паром рассматриваемого тела.

Достаточно большой замкнутый сосуд, в котором находятся исключительно такого рода свободно летающие молекулы, дает картину газа. Если на молекулы не действуют никакие внешние силы, то в течение большей части своего движения они, как вылетевшие из ружья пули, летят по прямолинейным траекториям с постоянной скоростью. Только когда молекула случайно окажется очень

близко к другой молекуле или к стенке сосуда, она отклоняется от своего прямолинейного пути. Давление газа объясняется действием ударов этих молекул о стенку сосуда.

§ 2. Вычисление давления газа

Рассмотрим более подробно такого рода газы. Мы считаем, что молекулы подчиняются общим законам механики, поэтому как при столкновениях молекул друг с другом, так и при ударах о стенку должны выполняться законы сохранения живой силы и количества движения центра тяжести. Мы можем, далее, делать самые различные предположения относительно внутреннего строения молекул; если только эти два закона будут выполнены, то мы получим механическую систему, в известной степени аналогичную действительным газам. Наиболее простым будет такое предположение, согласно которому молекулы являются совершенно упругими, бесконечно мало деформируемыми шарами, а стенки сосуда — совершенно гладкими и такими же упругими поверхностями. Мы можем, однако, там, где это удобнее, делать и другие предположения о законе действующих сил. Такие законы, поскольку они также находятся в согласии с общими принципами механики, будут обоснованы не более, но и не менее, чем предположение об упругих шарах, которое мы примем с самого начала [6].

Представим себе теперь наполненный газом сосуд произвольной формы объема Ω , от стенок которого молекулы газа должны отражаться как совершенно упругие шары. Пусть часть AB стенки сосуда площади φ будет плоской. Направим ось абсцисс перпендикулярно к этой плоскости изнутри наружу. Давление на AB , очевидно, не изменится, если мы представим себе за этим участком поверхности прямой цилиндр с основанием AB , в котором участок AB может перемещаться как поршень, оставаясь параллельным самому себе. Тогда удары молекул будут вдвигать этот поршень в цилиндр. Если же на этот поршень действует снаружи сила P в отрицательном направлении оси абсцисс, то можно подобрать ее величину так, чтобы она уравно-

вешивала удары молекул и поршень совершал лишь невидимые колебания то в одном, то в другом направлении.

Пусть в течение некоторого промежутка времени dt какие-то молекулы столкнутся с поршнем AB и первая из них подействует на поршень с силой q_1 , направленной в положительном направлении оси абсцисс, вторая — с силой q_2 и т. д. Если обозначить через M массу поршня, а через U его скорость в положительном направлении оси абсцисс, то получим следующее уравнение для промежутка времени dt :

$$M \frac{dU}{dt} = -P + q_1 + q_2 + \dots$$

Умножая на dt и интегрируя по произвольному времени t , получим:

$$M(U_1 - U_0) = -Pt + \sum_0^t q dt.$$

Пусть теперь P равно давлению газа; тогда поршень не может прийти в заметное движение, если не считать невидимых колебаний. В приведенной формуле U_0 означает величину скорости поршня в направлении оси абсцисс в начальный момент времени, U_1 — значение этой же величины спустя время t . Обе эти величины будут очень малы; нетрудно подобрать время t таким образом, чтобы $U_1 = U_0$, так что, совершая свои малые колебания, поршень должен будет периодически приобретать все одну и ту же скорость. Во всяком случае, разность $U_1 - U_0$ не может возрастать с течением времени, а следовательно, отношение $(U_1 - U_0)/t$ с течением времени должно стремиться к нулю. Отсюда следует:

$$P = \frac{1}{t} \sum_0^t q dt. \quad (1)$$

Таким образом, давление равно среднему значению суммы всех малых давлений на поршень, оказываемых отдельными ударяющими об него молекулами в различные моменты времени. Вычислим теперь $\int q dt$ для какого-ни-

будь удара, который испытывает поршень за время t от одной молекулы. Пусть масса молекулы будет m , а составляющая ее скорости в положительном направлении оси абсцисс пусть будет u . Предположим, что удар начинается в момент t_1 и кончается в момент $t_1 + \tau$. Тогда до момента t_1 и после момента $t_1 + \tau$ молекула на поршень не действует вообще. Следовательно,

$$\int_0^t q \, dt = \int_{t_1}^{t_1 + \tau} q \, dt.$$

Сила же, с которой молекула действует на поршень за время удара, равна и противоположна силе, с которой поршень обратно действует на молекулу. Таким образом,

$$m \frac{du}{dt} = -q.$$

Поэтому, если обозначать в дальнейшем через ξ составляющую скорости ударяющей молекулы в положительном направлении оси абсцисс до удара, то значение ее после удара будет $-\xi$, и мы получим:

$$\int_{t_1}^{t_1 + \tau} q \, dt = 2m\xi.$$

Поскольку то же самое справедливо для всех прочих ударяющих молекул, из уравнения (1) следует:

$$P = \frac{2}{t} \sum m\xi, \quad (2)$$

причем сумма должна распространяться на все молекулы, попадающие в поршень за промежуток времени от 0 до t . При этом мы пренебрегаем только теми молекулами, которые сталкиваются с поршнем как раз в моменты 0 или t , что дозволено, если весь промежуток времени t очень велик по сравнению с длительностью отдельного столкновения.

Мы вскоре увидим (§ 3), что даже в том случае, когда в сосуде имеется один единственный газ, все молекулы его никоим образом не могут обладать одинаковой

скоростью. Для наибольшей общности мы предположим, что в сосуде находятся молекулы разных сортов, но что все они должны отскакивать от стенок сосуда, как упругие шары. Пусть каждая из $n_1\Omega$ молекул имеет массу m_1 и скорость c_1 с составляющими ξ_1, η_1, ζ_1 в направлении координатных осей. Пусть эти молекулы распределены в объеме Ω внутри сосуда в среднем равномерно, так что на единицу объема приходится n_1 молекул. Пусть, далее, таким же образом распределены $n_2\Omega$ молекул, которые имеют во всяком случае другую скорость c_2 с другими составляющими ξ_2, η_2, ζ_2 и могут также обладать и другой массой m_2 . Аналогичное значение припишем величинам $n_3, c_3, \xi_3, \eta_3, \zeta_3, m_3$ и т. д. до $n_i, c_i, \xi_i, \eta_i, \zeta_i, m_i$. Пусть в течение времени t состояние газа в сосуде будет стационарным, так что, если даже за какое-то время τ некоторые из $n_1\Omega$ молекул вследствие столкновений с другими молекулами или со стенками сосуда утратят свои составляющие скорости ξ_1, η_1, ζ_1 , то все-таки за это же время столько же таких же молекул приобретет в среднем при столкновениях те же составляющие скорости.

Теперь мы должны прежде всего вычислить, сколько из наших $n_1\Omega$ молекул столкнется в среднем с поршнем за промежутков времени t . В течение очень малого времени dt все $n_1\Omega$ молекул пройдут путь $c_1 dt$ в таком направлении, что проекции этого пути на координатные оси будут равны $\xi_1 dt, \eta_1 dt$ и $\zeta_1 dt$. Если составляющая ξ_1 отрицательна, то рассматриваемые молекулы не могут столкнуться с поршнем. Если она, напротив, положительна, то мы построим в сосуде косою цилиндр, основанием которого является поршень AB , а образующая равна пути $c_1 dt$ и одинаково с ним направлена. Тогда в течение времени dt с поршнем столкнутся те и только те из наших $n_1\Omega$ молекул, которые в начале промежутка dt находились в этом цилиндре; число этих молекул мы обозначим через dv . $n_1\Omega$ молекул распределены в среднем равномерно во всем сосуде, и это равномерное распределение простирается вплоть до стенок сосуда, так как отраженные от них молекулы движутся в обратном направлении как раз так, как если бы стенки отсутствовали и за ними находился такой

же газ. Таким образом, $n_1 \Omega$ относится к $d\nu$, как Ω к объему косоуго цилиндра ¹⁾; но этот объем равен $\varphi \xi_1 dt$, откуда следует:

$$d\nu = n_1 \varphi \xi_1 dt. \quad (3)$$

Поскольку состояние газа в сосуде остается стационарным, в течение произвольного времени t с поршнем столкнутся $n_1 \varphi \xi_1 t$ из наших $n_1 \Omega$ молекул. Масса каждой молекулы равна m_1 и до столкновения составляющая скорости в направлении оси абсцисс равна ξ_1 ; следовательно, все они дают в сумме $\sum m \xi$ уравнения (2) член:

$$\varphi t n_1 m_1 \xi_1^2,$$

а так как то же самое справедливо для всех прочих молекул, мы получаем:

$$\frac{P}{\varphi} = 2 \sum n_h m_h (+ \xi_h)^2,$$

причем сумма должна распространяться на все содержащиеся в сосуде молекулы с положительной составляющей скорости в направлении оси абсцисс. $P/\varphi = p$ есть давление, отнесенное к единице площади. Формула будет также справедлива при бесконечно малом φ , т. е. когда стенка сосуда нигде не имеет конечных плоских участков. Если предположить, что в покоящихся газах ни одно направление движения молекулы не может считаться предпочтительным (справедливость этого предположения будет доказана позднее, в § 19), то в положительном и в отрицательном направлениях оси абсцисс должно двигаться одинаковое количество молекул каждого сорта, так что сумма $\sum m_h n_h \xi_h^2$, взятая по всем молекулам с отрицательным ξ_h , должна быть такая же, как взятая по всем молекулам с положительным ξ_h , и мы получаем поэтому:

$$p = \sum_{h=1}^{h=i} n_h m_h \xi_h^2, \quad (4)$$

причем здесь суммирование распространяется на все

¹⁾ Об условиях справедливости аналогичной пропорции ср. § 3.

молекулы, содержащиеся в сосуде, т. е. на все целочисленные значения h от $h=1$ до $h=i$.

Если теперь какая-то величина g имеет для n_1 молекул значение g_1 , для n_2 молекул значение g_2 и т. д. и, наконец, для последних имеющих n_i молекул значение g_i , то выражение

$$\frac{\sum_{h=1}^{h=i} n_h g_h}{n}$$

мы обозначим через $\bar{g}$ и назовем средним значением величины g , причем

$$n = \sum_{h=1}^{h=i} n_h$$

является общим числом всех молекул. Тогда мы можем написать:

$$p = n m \bar{\xi^2}. \quad (5)$$

Если масса всех молекул одинакова, то

$$p = n m \bar{\xi^2}.$$

Так как свойства газа во всех направлениях одинаковы, то во всяком случае $\bar{\xi^2} = \bar{\eta^2} = \bar{\zeta^2}$. Так как, далее, для каждой молекулы $c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, имеем также $\bar{c^2} = \bar{\xi^2} + \bar{\eta^2} + \bar{\zeta^2}$ и $\bar{\xi^2} = \frac{1}{3} \bar{c^2}$. Отсюда получаем:

$$p = \frac{1}{3} n m \bar{c^2}. \quad (6)$$

Здесь $n m$ — общая масса, содержащаяся в единице объема газа, т. е. плотность ρ газа. Следовательно,

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{c^2}. \quad (7)$$

Поскольку p и ρ — экспериментально определяемые величины, отсюда можно вычислять $\bar{c^2}$. Найдено, что для кислорода, при 0°C , $\sqrt{\bar{c^2}} = 461 \text{ м сек}^{-1}$, для азота 492 м сек^{-1} , для водорода 1844 м сек^{-1} . Это та скорость, квадрат которой равен среднему квадрату скорости молекулы. Это также

та скорость, с которой должны были бы двигаться все молекулы, чтобы создавать господствующее в газе давление, если бы все они имели одинаковую скорость и либо летали равномерно во всех направлениях, либо одна треть их летала взад и вперед в направлении, перпендикулярном к поверхности, находящейся под давлением, а остальные две трети — параллельно этой поверхности. Величина $\sqrt{c^2}$, хотя и имеет такой же порядок величины, как средняя скорость молекулы, отличается от нее численным множителем (ср. § 7).

Если в сосуде находится несколько газов, то пусть n' , n'' и т. д. означают числа молекул в единице объема, m' , m'' и т. д. — массы молекулы каждого сорта, $\overline{c'^2}$, $\overline{c''^2}$ и т. д. — средние квадраты скорости молекулы для различных газов и ρ' , ρ'' и т. д. — их парциальные плотности, т. е. плотности, которые имел бы каждый из этих газов, если бы в сосуде находился он один. Тогда из формул (4) и (5) сразу очевидно, что полное давление смеси газов равно

$$p = \frac{1}{3} (n' m' \overline{c'^2} + n'' m'' \overline{c''^2} + \dots) = \frac{1}{3} (\rho' \overline{c'^2} + \rho'' \overline{c''^2} + \dots). \quad (8)$$

Таким образом, полное давление смеси газов равно сумме парциальных давлений, т. е. давлений, которые оказывал бы каждый газ, если бы в сосуде находился только он один.

При этом силы, с которыми две молекулы действуют друг на друга во время столкновения, могут быть совершенно произвольными, если только радиус их действия мал по сравнению со средней длиной пути. Было, однако, принято, что молекулы отражаются от стенок, как упругие шары. От этого ограничивающего предположения мы освободимся в § 20. Во второй части мы познакомимся с другим общим выводом уравнений этого параграфа, основанным на теореме вириала.





ГЛАВА I

МОЛЕКУЛЫ СУТЬ УПРУГИЕ ШАРЫ. ВНЕШНИЕ СИЛЫ И ВИДИМЫЕ ДВИЖЕНИЯ МАСС ОТСУТСТВУЮТ

§ 3. Максвелловское доказательство закона распределения скоростей. Частота столкновений

Мы примем пока, что в сосуде находится один единственный газ с одинаковыми молекулами. До специального указания мы будем продолжать считать, что при столкновениях друг с другом молекулы ведут себя, как совершенно упругие шары. Если бы даже в начальный момент скорости всех молекул были одинаковы, то среди последующих столкновений вскоре появились бы и такие, при которых скорость ударяющей молекулы направлена приблизительно вдоль линии центров, а скорость молекулы, воспринимающей удар, — почти перпендикулярно к ней. Тогда скорость ударяющей молекулы сделалась бы близкой к нулю, а скорость молекулы, воспринимающей удар, увеличилась бы приблизительно в $\sqrt{2}$ раз. Если число молекул очень велико, то в результате дальнейших столкновений вскоре появились бы всевозможные скорости от нуля до некоторой величины, значительно превышающей первоначальную скорость, общую для всех молекул, и речь идет о том, чтобы вычислить, по какому закону будут распределяться между молекулами различные скорости в окончательно установившемся состоянии, или,

говоря короче, о том, чтобы узнать закон распределения скоростей.

Для того чтобы найти этот закон, мы сразу перейдем опять к более общему случаю. Предположим, что в сосуде имеется два сорта молекул. Пусть каждая молекула одного сорта имеет массу m , а другого — массу m_1 . Назовем их коротко молекулами m и m_1 . Для наглядного изображения распределения скоростей, имеющего место среди молекул m в какой-то момент t , проведем из начала координат столько прямых, сколько молекул m содержится в единице объема. Каждая из этих прямых пусть совпадает по величине и направлению со скоростью соответствующей молекулы. Конец прямой мы назовем коротко точкой скорости соответствующей молекулы. Пусть теперь в момент t

$$f(\xi, \eta, \zeta, t) d\xi d\eta d\zeta = f d\omega \quad (9)$$

означает число молекул m , для которых составляющие скорости в направлениях трех координатных осей лежат между пределами

$$\xi \text{ и } \xi + d\xi, \eta \text{ и } \eta + d\eta, \zeta \text{ и } \zeta + d\zeta, \quad (10)$$

для которых, следовательно, точка скорости лежит в параллелепипеде, вершине которого соответствуют координаты ξ, η, ζ , а параллельные координатным осям ребра равны $d\xi, d\eta, d\zeta$. Мы будем всегда называть его параллелепипедом $d\omega$. Для краткости мы будем также писать $d\omega$ вместо произведения $d\xi d\eta d\zeta$ и f вместо $f(\xi, \eta, \zeta, t)$. Если бы $d\omega$ был элементом объема какой-либо иной формы (разумеется, бесконечно малым), содержащим в себе точку с координатами ξ, η, ζ , то число молекул m , точка скорости которых лежит внутри $d\omega$, также, конечно, было бы равно

$$f(\xi, \eta, \zeta, t) d\omega, \quad (11)$$

что сразу видно, если разложить элемент объема $d\omega$ на много меньшие параллелепипеды. Если функция f известна для какого-то значения t , то тем самым определено и распределение скоростей молекул m в момент t .

Точно так же мы представим себе скорость каждой молекулы m_1 с помощью точки скорости и обозначим через

$$F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t) d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = F_1 d\omega_1 \quad (12)$$

число молекул m_1 , составляющие скорости которых лежат между какими-то другими пределами:

$$\xi_1 \text{ и } \xi_1 + d\xi_1, \eta_1 \text{ и } \eta_1 + d\eta_1, \zeta_1 \text{ и } \zeta_1 + d\zeta_1, \quad (13)$$

точка скорости которых лежит, следовательно, в аналогичном параллелепипеде $d\omega_1$. Точно так же будем писать $d\omega_1$ вместо $d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$ и F_1 вместо $F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$. Сначала мы совершенно исключим внешние силы, действующие на газ, и будем считать стенки совершенно гладкими и упругими. Тогда молекулы, отражающиеся от стенок, будут двигаться точно таким образом, как если бы они приходили из газа, который является зеркальным изображением нашего газа (стенки сосуда рассматриваются как зеркальные поверхности), который, следовательно, обладает точно такими же свойствами, как наш газ. (Поскольку мы рассматриваем только молекулы, находящиеся в непосредственной близости от стенки сосуда, зеркало следует считать везде плоским.) При этом предположении газ во всех точках внутри сосуда находится в одинаковых условиях, и если в начальный момент времени приходящееся на единицу объема число молекул с составляющими скорости, лежащими в пределах (10), было в среднем одинаково во всех точках газа и то же самое имело место для второго сорта газа, то это будет иметь место и в любой более поздний момент времени. Если мы это примем, то отсюда следует, что число молекул m внутри какого-либо объема Φ , удовлетворяющих условиям (10), пропорционально объему Φ и, следовательно, равно

$$\Phi f d\omega. \quad (14)$$

Точно так же число находящихся в объеме Φ молекул m_1 , удовлетворяющих условиям (13), равно

$$\Phi F_1 d\omega_1. \quad (14a)$$

При этих предположениях вместо молекул, уходящих вследствие своего поступательного движения из какого-то объема, в него всегда будет входить снова в среднем такое же число молекул того же сорта из соседних областей или же вследствие отражения от стенок сосуда. Следовательно, распределение скоростей будет изменяться только вследствие столкновений молекул, но не вследствие их поступательного движения. Позже, в §§ 15—18, где мы учтем также влияние силы тяжести и других внешних сил, мы освободимся, впрочем, от этих ограничивающих предположений, сделанных здесь только ради упрощения вычислений.

Рассмотрим сначала только столкновения молекулы m с молекулой m_1 , причем из всех столкновений, происходящих за время dt в единице объема, мы выделим только такие, для которых выполняются следующие три условия.

1. Составляющие скорости молекулы m до столкновения должны лежать в пределах (10), а следовательно, ее точка скорости должна находиться в параллелепипеде $d\omega$.

2. Составляющие скорости молекулы m_1 до столкновения должны лежать в пределах (13), а следовательно, ее точка скорости должна находиться в параллелепипеде $d\omega_1$.

Все молекулы m , для которых выполнено первое условие, мы назовем «молекулами m выделенного рода» и в аналогичном смысле мы будем говорить о «молекулах m_1 выделенного рода».

3. Построим шар единичного радиуса с центром в начале координат и выделим на нем элемент поверхности $d\lambda$. Пусть линия центров соударяющихся молекул, проведенная от m к m_1 , в момент соударения параллельна какой-то прямой, которую можно провести из начала координат к какой-то точке элемента поверхности $d\lambda$. Назовем совокупность этих прямых конусом $d\lambda$.

Направление mm_1 лежит в конусе $d\lambda$. (15)

Все столкновения, происходящие таким образом, что выполнены эти три условия, мы опять назовем коротко «столкновениями выделенного рода». Наша задача состоит в том, чтобы определить число $d\nu$ столкновений выделенного

рода, происходящих в единице объема в течение элемента времени dt .

Изобразим наглядно эти столкновения на рис. 2. Пусть O будет начало координат, C и C_1 — точки скоростей молекул m и m_1 до столкновения, так что прямые OC и OC_1 представляют по величине и направлению их скорости до удара. Точка C должна лежать внутри параллелепипеда $d\omega$, точка C_1 — внутри параллелепипеда $d\omega_1$. Оба эти параллелепипеда не нанесены на рисунке. Пусть OK будет прямая единичной длины, направленная так же, как проведенная от m к m_1 линия центров обеих молекул в момент столкновения. Точка K должна, следовательно, лежать внутри элемента поверхности $d\lambda$, также не нанесенного на рисунке.

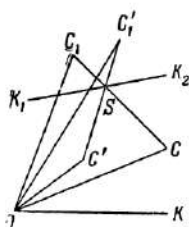


Рис. 2.

Прямая $C_1C = g$ представляет по величине и направлению скорость молекулы m относительно молекулы m_1 до столкновения, поскольку ее проекции на оси координат равны $\xi - \xi_1$, $\eta - \eta_1$ и $\zeta - \zeta_1$. Но частота столкновений зависит, очевидно, только от относительной скорости. Поэтому при нахождении числа столкновений выделенного рода можно представлять себе молекулы m_1 выделенного рода находящимися в покое, молекулы же m выделенного рода — движущимися со скоростью g .

Представим себе, далее, что с каждой молекулой m жестко связан шар радиуса σ (шар σ) таким образом, что центр шара всегда совпадает с центром молекулы. Пусть σ равно сумме радиусов молекул m и m_1 . Всякий раз, когда поверхность такого шара достигает центра молекулы m_1 , происходит столкновение одной из молекул m с одной из молекул m_1 . Проведем теперь из центра каждого шара σ конус, подобный конусу $d\lambda$ и одинаково с ним расположенный. Этим мы вырежем на поверхности каждого из этих шаров элемент поверхности, площадь которого составляет $\sigma^2 d\lambda$. Поскольку все шары σ жестко связаны с рассматриваемыми молекулами, в течение времени dt все эти элементы поверхности $\sigma^2 d\lambda$ проходят путь $g dt$ относи-

тельно молекул m_1 выделенного рода. Столкновение выделенного рода происходит всякий раз, когда один из элементов поверхности $\sigma^2 d\lambda$ достигает центра молекулы m_1 выделенного рода. Это, конечно, возможно только в том случае, когда угол ϑ между направлениями прямых C_1C и OK острый. Каждый из этих элементов поверхности, двигаясь относительно молекул m_1 выделенного рода, описывает косой цилиндр с основанием $\sigma^2 d\lambda$ и высотой $g \cos \vartheta dt$. Так как в единице объема находится $f d\omega$ молекул m выделенного рода, общий объем всех косых цилиндров, описанных подобным образом всеми элементами поверхности $\sigma^2 d\lambda$, равен

$$\Phi = f d\omega \sigma^2 g \cos \vartheta d\lambda dt. \quad (16)$$

В течение времени dt элемент поверхности $\sigma^2 d\lambda$ встречается с центрами всех молекул m_1 выделенного рода, лежащими внутри объема Φ ; поэтому число $d\nu$ столкновений выделенного рода, происходящих за время dt в единице объема, равно числу Z_Φ центров молекул m_1 выделенного рода, находящихся в начале промежутка времени dt в объеме Φ . Но согласно формуле (14a):

$$Z_\Phi = \Phi F_1 d\omega_1. \quad (17)$$

В этой формуле, как особенно ясно указал Бёрбери¹⁾, содержится особое предположение. С точки зрения механики возможно, конечно, любое расположение молекул в сосуде. Возможно и такое, при котором какие-либо переменные, определяющие движение молекул, в одной конечной части объема, наполненного газом, имеют средние значения иные, чем в другой части, например, когда плотность или средняя скорость молекулы в одной половине сосуда больше, чем в другой, или, еще общее, когда какая-либо одна конечная часть газа ведет себя иначе, чем какая-либо другая. Назовем такого рода распределение

¹⁾ Burbury, Nature **51**, 78, 22, November 1894; ср., впрочем, также Boltzmann, Weitere Bemerkungen über Wärmetheorie, Wiener Sitzungsberichte **78**, Juni 1878, третья с конца и предпоследняя страницы.

молярно-упорядоченным. Формулы (14) и (14а) указывают, таким образом, что распределение молярно-неупорядоченно.

Если даже расположение молекул не обнаруживает закономерностей, изменяющихся от одного конечного объема к другому, т. е. если расположение молярно-неупорядоченно, то, тем не менее, отдельные группы, состоящие из двух соседних молекул (или группы, которые, не занимая конечного объема, охватывают несколько больше молекул), могут обнаруживать определенные закономерности. Распределение, обнаруживающее закономерности такого рода, мы будем называть молекулярно-упорядоченным. Например, мы имели бы молекулярно-упорядоченное распределение (выбираем только два примера из бесконечного разнообразия возможных случаев), если бы каждая молекула подлетала к наименее удаленной от нее молекуле в направлении линии центров или если бы в непосредственном соседстве с каждой молекулой, скорость которой лежит ниже какого-то предела, находились еще десять очень медленных молекул. Если бы эти специальные группировки не ограничивались определенными участками сосуда, а встречались в среднем одинаково часто во всем сосуде, то распределение было бы все-таки молярно-неупорядоченным. Тогда для отдельной молекулы были бы все еще справедливы формулы (14) и (14а), но не формула (17), так как соседство молекулы m влияло бы на вероятность того, что в объеме Φ находится молекула m_1 . При вычислении вероятности наличие молекулы m_1 в объеме Φ не может тогда считаться событием, независимым от соседства молекулы m . Справедливость формулы (17) и двух аналогичных формул для столкновений молекул m между собой и молекул m_1 между собой может поэтому рассматриваться как определение выражения: распределение состояний молекулярно-неупорядоченно.

Если только средняя длина пути в газе велика по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами, то за короткое время близкими друг к другу становятся совсем не те молекулы, что были прежде. Поэтому в высшей степени вероятно, что за короткое время молекулярно-упорядоченное, но молярно-неупорядоченное рас-

пределение перейдет также в молекулярно-неупорядоченное. От одного столкновения до другого каждая молекула проходит такой большой путь, что пребывание какой-либо другой молекулы в определенном состоянии движения в том месте, где снова произойдет столкновение, при вычислении вероятности следует считать событием, совершенно независимым от того, из какой точки вышла первая молекула (а следовательно, также и от состояния ее движения). Если, однако, мы, вычислив предварительно путь каждой молекулы, выберем надлежащую первоначальную группировку, т. е. преднамеренно нарушим законы вероятности, то мы можем, конечно, создать длительные закономерности или построить распределение, близкое к молекулярно-неупорядоченному, так, чтобы по истечении некоторого времени оно стало молекулярно-упорядоченным. Кирхгоф ¹⁾ также вводит предположение о том, что состояние должно быть молекулярно-неупорядоченным, уже в определение понятия вероятности.

То, что для точности доказательства необходимо явным образом сделать это предположение, было отмечено впервые при обсуждении доказательства моей так называемой *H*-теоремы, или теоремы минимума. Было бы, однако, большим заблуждением считать, что это предположение необходимо только для доказательства этой теоремы. Ввиду того, что вычислить положение всех молекул в каждый момент, как астроном вычисляет положение всех планет, невозможно, без этого предположения вообще нельзя доказать ни одной теоремы теории газов. Оно делается при вычислении трения, теплопроводности и т. д. Также и доказательство того, что закон распределения скоростей Максвелла является возможным, т. е. что это распределение, возникнув среди молекул однажды, будет сохраняться до бесконечности, невозможно без этого предположения. Действительно, невозможно доказать, что распределение всегда будет также оставаться молекулярно-неупорядоченным. В самом деле, если максвелловское состояние возникло

¹⁾ Kirchhoff, Vorlesungen über Wärmetheorie, 14 лекция, § 2, стр. 145, строка 5.

из какого-то другого, то точное обращение этого состояния должно было бы через достаточно длительный промежуток времени снова дать первоначальное состояние (ср. вторую половину § 6). Следовательно, состояние, первоначально сколь угодно близкое к максвелловскому, могло бы в конце концов перейти в совершенно другое. Не следует считать слабой стороной теоремы минимума ее связь с предположением о молекулярной неупорядоченности; наоборот, скорее достоинством теоремы является то, что она разъяснила понятия до такой степени, что была осознана необходимость этого предположения [7].

Мы делаем, таким образом, явное предположение о том, что движение молярно- и молекулярно-неупорядоченно и будет оставаться таким в течение всего дальнейшего времени. Тогда справедлива формула (17), и мы получаем:

$$d\nu = Z_\Phi = \Phi F_1 d\omega_1 = f d\omega F_1 d\omega_1 \sigma^2 g \cos \vartheta d\lambda dt. \quad (18)$$

Это дает искомое число столкновений выделенного рода, происходящих за время dt в единице объема. Если пренебречь столкновениями, бесконечно близкими к касательным (их число во всяком случае является бесконечно малой более высокого порядка), то при каждом столкновении по крайней мере одна составляющая скорости как одной, так и другой соударяющейся молекулы меняется на конечную величину. Поэтому при каждом столкновении выделенного рода как число $f d\omega$ молекул m в единице объема, составляющие скорости которых лежат в пределах (10) и которые мы все время называли молекулами m выделенного рода, так и число $F_1 d\omega_1$ молекул m_1 выделенного рода, приходящееся на единицу объема, уменьшается на единицу.

Для того чтобы найти общее уменьшение $\int d\nu$ числа $f d\omega$ за промежуток времени dt в результате всех столкновений молекул m с молекулами m_1 (без ограничения величины и направления скорости последних, или направления линии центров), мы должны ξ , η , ζ , $d\omega$ и dt в выражении (18) считать постоянными и интегрировать по всем возможным значениям $d\omega_1$ и $d\lambda$, т. е. по $d\omega_1$ по всем элементам объема, а по $d\lambda$ — по всем элементам поверхности, для которых

угол ϑ острый. Результат этого интегрирования обозначим через $\int d\nu$.

Уменьшение $d\pi$ числа $f d\omega$ в результате соответствующих столкновений молекул m между собой выражается, очевидно, совершенно аналогичной формулой, только ξ_1 , η_1 , ζ_1 обозначают тогда составляющие скорости второй из молекул m до столкновения. Значения всех остальных величин остаются прежними, нужно только заменить также m_1 на m , функцию F на функцию f и σ на диаметр s одной молекулы m . Тогда вместо $d\nu$ мы получим выражение

$$d\pi = ff_1 d\omega d\omega_1 s^2 g \cos \vartheta d\lambda dt, \quad (19)$$

причем f_1 — сокращенное обозначение $f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$. При составлении $\int d\pi$, т. е. общего уменьшения числа $f d\omega$ за время dt вследствие столкновений молекул m между собой, нужно, само собой разумеется, снова считать ξ , η , ζ , $d\omega$ и dt постоянными и интегрирование производить по всем возможным значениям $d\omega_1$ и $d\lambda$. Таким образом, общее уменьшение числа $f d\omega$ за время dt равно $\int d\nu + \int d\pi$. Для того чтобы состояние было стационарным, это уменьшение должно быть в точности равно числу молекул m в единице объема, скорость которых не удовлетворяла условиям (10) в начале промежутка времени dt , но в течение этого промежутка так изменилась благодаря столкновениям, что стала им удовлетворять; иными словами, оно должно быть равно числу молекул m в единице объема, которые за время dt получили благодаря столкновениям скорость, лежащую в пределах (10), т. е. общему увеличению числа $f d\omega$ в результате столкновений.

§ 4. Продолжение. Значения переменных после столкновения. Столкновения противоположного рода

Для того чтобы найти это увеличение, отыщем прежде всего скорости обеих молекул после столкновения для одного из столкновений выделенного рода. До столкновения

составляющие скорости одной из соударяющихся молекул, с массой m , равны ξ, η, ζ , а составляющие скорости второй из них, с массой m_1 , равны ξ_1, η_1, ζ_1 . В момент столкновения линия центров, проведенная от m к m_1 , образует со скоростью молекулы m относительно m_1 угол ϑ . Если задан также угол ε между плоскостью этих двух прямых и еще какой-то заданной плоскостью, например плоскостью обеих скоростей до соударения, то столкновение определено полностью. Таким образом, можно выразить составляющие скорости ξ', η', ζ' и $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ обеих молекул после столкновения как однозначные функции восьми переменных:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \psi_1(\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \vartheta, \varepsilon), \\ \eta' &= \psi_2(\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \vartheta, \varepsilon), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Мы предпочитаем, однако, геометрическое построение алгебраическому выводу функций (20) и потому возвратимся к рис. 2 на стр. 42. Разделим точкой S отрезок C_1C на две части таким образом, чтобы

$$C_1S : CS = m : m_1.$$

Тогда прямая OS представляет скорость общего центра тяжести обеих молекул. Действительно, тотчас видно, что значения трех проекций этой прямой на оси координат равны

$$\frac{m\xi + m_1\xi_1}{m + m_1}, \quad \frac{m\eta + m_1\eta_1}{m + m_1}, \quad \frac{m\zeta + m_1\zeta_1}{m + m_1}; \quad (21)$$

но это и есть составляющие скорости общего центра тяжести. Точно так же, как мы показали, что C_1C является скоростью молекулы m относительно молекулы m_1 , можно показать, что SC и SC_1 представляют скорости обеих молекул до столкновения относительно их общего центра тяжести. Составляющие этих относительных скоростей, перпендикулярные к линии центров OK , не изменяются при столкновении. Составляющие в направлении OK до столкновения обозначим через p и p_1 , а после столкновения — че-

рез p' и p'_1 . Тогда по закону сохранения количества движения центра тяжести

$$mp + m_1 p_1 = mp' + m_1 p'_1 = 0,$$

а по закону сохранения живой силы

$$mp^2 + m_1 p_1^2 = mp'^2 + m_1 p_1'^2.$$

Отсюда следует, что либо

$$p' = p, \quad p'_1 = p_1,$$

либо

$$p' = -p, \quad p'_1 = -p_1,$$

а так как после столкновения молекулы должны снова разойтись, то сразу видно, что только последнее решение является правильным; следовательно, при столкновении направления обеих составляющих вдоль $K_1 K_2 \parallel OK$ просто изменяются на противоположные.

Отсюда вытекает следующее построение прямых OC' и OC'_1 , представляющих по величине и направлению скорости обеих молекул после соударения. Через точку S проводится прямая $K_1 K_2$, параллельная OK , далее в плоскости прямых $K_1 K_2$ и $C_1 C$ проводятся прямые SC' и SC'_1 , равные по длине прямым SC и SC_1 и, с другой стороны, одинаково наклоненные к $K_1 K_2$. Точки окончания этих двух прямых C' и C'_1 являются одновременно точками окончания искомым прямым OC' и OC'_1 . Их можно также назвать точками скоростей обеих молекул после столкновения. Таким образом, проекции OC' и OC'_1 на три координатные оси являются составляющими ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 скоростей обеих молекул после столкновения. Это геометрическое построение вполне заменяет нам алгебраический вывод функций (20). Само собой разумеется, точки C'_1 , S и C' оказываются на одной прямой. Эта прямая $C'_1 C'$ представляет скорость молекулы m относительно молекулы m_1

после столкновения и, как видно из рисунка, она равна по длине C_1C и образует с прямой OK угол $180^\circ - \eta$.

До сих пор мы рассматривали только одно из выделенных столкновений и строили для него скорости после соударения. Рассмотрим теперь все выделенные столкновения и узнаем, в каких пределах лежат значения переменных после соударения для всех таких столкновений, т. е. для всех столкновений, для которых до соударения выполняются условия (10), (13) и (15). Поскольку мы считаем длительность соударения бесконечно малой, направление линии центров в момент окончания соударения то же самое, что и в момент его начала, и речь может идти только о пределах, в которых заключены составляющие скоростей ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 после соударения. Если бы функции (20) были вычислены, то следовало бы просто рассматривать в них η и ω как постоянные, а ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 как независимые переменные и с помощью известного функционального определителя Якоби выразить $d\xi' d\eta' d\zeta' d\xi'_1 d\eta'_1 d\zeta'_1$ через $d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$. Мы, однако, снова предпочтем геометрическое построение и должны поэтому ответить на следующий вопрос: какие элементы объема опишет точки C' и C'_1 , если при неизменном направлении прямой OK точки C и C_1 описывают элементы объема $d\omega$ и $d\omega_1$? Пусть сначала вместе с направлением прямой OK остается неизменным также положение точки C и только точка C_1 зачерчивает целиком параллелепипед $d\omega_1$. Тогда из полной симметрии рисунка следует непосредственно, что C'_1 описывает конгруэнтный параллелепипед $d\omega'_1$, который является зеркальным изображением $d\omega_1$. Точно так же, если точка C_1 закреплена, а точка C описывает параллелепипед $d\omega$, то точка C' описывает конгруэнтный с $d\omega$ параллелепипед $d\omega'$. Таким образом, при всех столкновениях, ранее названных нами столкновениями выделенного рода, точка скорости молекулы m лежит после соударения в параллелепипеде $d\omega'$, а точка скорости молекулы m_1 — в параллелепипеде $d\omega'_1$, и мы имеем всегда $d\omega' d\omega'_1 = d\omega d\omega_1$ [8]. Такой же результат получился бы и путем явного вычисления функций (20) и

составления функционального определителя ¹⁾)

$$\sum \pm \frac{\partial \xi'}{\partial \xi} \frac{\partial \eta'}{\partial \eta} \cdots \frac{\partial \zeta'_1}{\partial \zeta_1}.$$

Рассмотрим теперь, помимо выделенных до сих пор столкновений, другой класс столкновений молекулы m с молекулой m_1 , — мы назовем их «столкновениями противоположного рода». Они должны характеризоваться следующими условиями.

1. Точка скорости молекулы m должна лежать до столкновения в элементе объема $d\omega'$; число молекул m в единице объема, для которых выполняется это условие, равно $f'd\omega'$ (см. формулу (9)), причем f' означает функцию f , в которой вместо ξ , η , ζ стоят значения ξ' , η' , ζ' , т. е. величину $f(\xi', \eta', \zeta', t)$.

2. Точка скорости молекулы m_1 должна до столкновения лежать в элементе объема $d\omega'_1$. Число молекул m_1 в единице объема, для которых выполняется это условие, равно $F'_1 d\omega'_1$, причем F'_1 сокращенно обозначает $F(\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t)$.

3. Линия центров обеих молекул в момент столкновения, но проведенная теперь от молекулы m_1 к молекуле m , должна быть параллельна какой-то прямой, проведенной из начала координат внутри конуса $d\lambda$. (В интегралах, относящихся к столкновениям молекул одинакового сорта, вместо молекулы с массой m_1 появляется, естественно, та молекула, составляющие скорости которой обозначаются через ξ_1, η_1, ζ_1 .)

Рисунок 3 изображает, по возможности сохраняя расположение всех линий, то же столкновение, к которому относится схематический рис. 2 на стр. 42. На рис. 4 представлено столкновение, ему противоположное. Стрелки,

¹⁾ Cp. Wien. Sitzungsber. 94, 625, Oct. 1886; Stankevitch Wied. Ann. 29, 153 (1886). То, что углы ϑ и ϵ зависят также от положения C и C_1 , не нарушает убедительности выводов. Действительно, вместо ϑ и ϵ можно было бы ввести сначала два угла, определяющих абсолютное положение OK в пространстве, затем преобразовать $\xi, \eta, \dots, \zeta_1$ в $\xi', \eta', \dots, \zeta'_1$ и, наконец, снова ввести ϑ и ϵ .

направленные к центру молекул, показывают всюду скорости до столкновения, стрелки, направленные от центра, — скорости после столкновения. Скорость молекулы m относительно молекулы m_1 до соударения для всех столкновений противоположного рода представлена по величине и направлению прямой $C_1' C'$ на рис. 2. Следовательно, она снова равна по величине g и снова образует угол ϑ с линией центров, проведенной от m к m_1 , так как направление линии центров мы ведь также изменили на обратное.

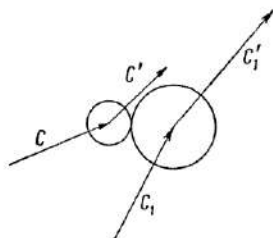


Рис. 3.

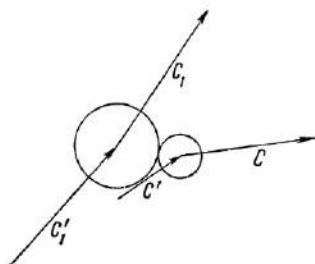


Рис. 4.

Очевидно, для того чтобы рассматриваемое столкновение было возможным, угол ϑ снова должен быть острым. Поэтому для числа столкновений противоположного рода, происходящих в единице объема за время dt , мы имеем, совершенно аналогично формуле (18):

$$d\nu' = f' F_1' d\omega' d\omega_1' c^2 g \cos \vartheta d\lambda dt. \quad (22)$$

Мы назвали эти столкновения столкновениями противоположного рода, так как они протекают как раз в обратной последовательности по сравнению с первоначально выделенными столкновениями. Таким образом, скорости обеих молекул после соударения лежат для них в пределах (10) и (13), в которых в первоначально выделенных столкновениях они лежали до соударения [9].

При каждом из противоположных столкновений как число $f d\omega$, так и число $F_1 d\omega_1$ увеличиваются, таким образом, на единицу. Для того чтобы найти общее увеличение

числа $f d\omega$ вследствие всех вообще столкновений молекул m с молекулами m_1 за время dt , нужно прежде всего, пользуясь уравнениями (20), выразить ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 в дифференциальном выражении (22) через переменные ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 , ϑ и ϵ , благодаря тому, что $d\omega' d\omega'_1 = d\omega d\omega_1$, это дает:

$$dv' = f' F'_1 d\omega d\omega_1 s^2 g \cos \vartheta d\lambda dt. \quad (23)$$

Мы оставляем в формуле буквы f' , F' и $d\lambda$ без изменений, но еще раз напоминаем, что содержащиеся в ней переменные ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 следует рассматривать как функции ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 , ϑ , ϵ , а также считать $d\lambda$ выраженным через дифференциалы ϑ и ϵ . При этом получилось бы, как известно, $d\lambda = \sin \vartheta d\vartheta d\epsilon$ (ср. начало § 9). В дифференциальном выражении (23) следует ξ , η , ζ , $d\omega$ и dt считать постоянными, интегрировать же нужно по всем возможным значениям $d\omega_1$ и $d\lambda$. Таким путем мы учтем все столкновения, которые вообще происходят между молекулами m и молекулами m_1 таким образом, что составляющие скорости молекул m после столкновения лежат в пределах (10), без каких-либо иных ограничивающих условий. Результат этого интегрирования $\int dv'$ дает нам, следовательно, увеличение числа $f d\omega$ в результате всех столкновений молекул m с молекулами m_1 за время dt . Совершенно аналогично находим для увеличения этого числа вследствие столкновений молекул m между собой значение $\int d\pi'$, причем

$$d\pi' = f' f'_1 d\omega d\omega_1 s^2 g \cos \vartheta d\lambda dt. \quad (24)$$

При этом f'_1 снова сокращенно обозначает $f(\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t)$. Здесь ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 являются другими функциями переменных ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 , ϑ и ϵ , поскольку они представляют собой составляющие скоростей после столкновения, которое определяется опять начальными условиями (10), (13) и (15), но происходит между двумя молекулами с массой m .

Если из общего увеличения числа $f d\omega$ вычесть общее его уменьшение, то получим изменение

$$\frac{\partial f}{\partial t} d\omega dt,$$

которое вообще испытывает число $f d\omega$ за время dt . Таким образом,

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt d\omega = \int dv' - \int dv + \int dn' - \int dn.$$

В интегралах $\int dv$ и $\int dv'$ переменные интегрирования и пределы интегрирования одинаковы, так же как и в интегралах $\int dn$ и $\int dn'$. Поэтому, если объединить эти интегралы в один интеграл и разделить все уравнение на $d\omega dt$, то, принимая во внимание равенства (18), (19), (23) и (24), получим:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = \int (f'F'_1 - fF_1) \sigma^2 g \cos \vartheta d\omega_1 d\lambda + \\ + \int (f'f'_1 - ff_1) s^2 g \cos \vartheta d\omega_1 d\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Интегрирование должно распространяться на все возможные $d\omega_1$ и $d\lambda$. Точно так же мы получаем для функции F уравнение

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} = \int (f'F'_1 - fF_1) \sigma^2 g \cos \vartheta d\omega d\lambda + \\ + \int (F'F'_1 - FF_1) s_1^2 g \cos \vartheta d\omega d\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

При этом s_1 означает диаметр молекулы m_1 . В формуле (26) ξ_1, η_1, ζ_1 имеют произвольные значения, которые следует считать в интеграле постоянными, в то время как по ξ, η, ζ нужно интегрировать по всем возможным их значениям. В первом интеграле $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ означают составляющие скорости после столкновения выделенного рода для случая, когда масса одной из соударяющихся молекул равна m , а другой m_1 , во втором же интеграле —

для случая, когда масса обеих молекул m_1 ; $\partial F_1/\partial t$, F и F' являются сокращенными обозначениями

$$\partial F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)/\partial t, \quad F(\xi, \eta, \zeta, t) \quad \text{и} \quad F(\xi', \eta', \zeta', t).$$

Для того чтобы состояние было стационарным, величины $\partial f/\partial t$ и $\partial F_1/\partial t$ должны обращаться в нуль при всех значениях переменных. Это заведомо получается, если подинтегральное выражение обращается в нуль во всех интегралах при всех значениях переменных интегрирования, т. е. если при всех возможных столкновениях молекул m между собой, молекул m_1 между собой и молекулы m с молекулой m_1 имеют место три уравнения:

$$ff_1 = f'f'_1; \quad FF_1 = F'F'_1; \quad fF_1 = f'F'_1. \quad (27)$$

Поскольку вероятность первоначально выделенного столкновения дается равенством (18), а вероятность противоположного столкновения — равенством (23), общая справедливость третьего из уравнений (27) равносильна утверждению, что, каким бы образом ни были выбраны $d\omega$, $d\omega_1$ и $d\lambda$, первоначально выделенные (короче, прямые) столкновения так же вероятны, как и противоположные; или, иначе, одинаково вероятно, разлетятся ли две молекулы определенным образом или столкнутся как раз противоположным образом. То же самое вытекает из двух других уравнений системы (27) для столкновений молекул m между собой и молекул m_1 между собой. Мы видим, таким образом, что распределение состояний должно оставаться стационарным, если при нем вообще одинаково вероятно разлетаются ли две молекулы определенным образом после столкновения или же они сталкиваются как раз противоположным образом.

§ 5. Доказательство того, что максвелловское распределение скоростей является единственно возможным

Решением уравнений (27), которое не представляет особой трудности, мы займемся позже. Эти уравнения с необходимостью приводят к известному максвелловскому

закону распределения скоростей. При этом распределении величины $\partial f/\partial t$ и $\partial F/\partial t$ обращаются в нуль, так как во всех интегралах подинтегральное выражение тождественно обращается в нуль. Тем самым доказано, что если в какой-то момент между молекулами имеет место максвелловское распределение скоростей, то и в дальнейшем оно не будет нарушаться столкновениями. Однако еще не доказано, что выражения (25) и (26) не могут обращаться в нуль также и при других функциях без того, чтобы во всех интегралах подинтегральные выражения обращались в нуль при всех значениях переменных интегрирования. Такого рода сомнениям можно придавать сколь угодно малое значение, но они все же побудили меня опровергнуть их специальным доказательством. Так как это доказательство связано, как мне кажется, небезинтересным образом с принципом энтропии, я изложу его здесь в том виде, какой придал ему Г. А. Лоренц.

Рассмотрим ту же смесь газов, что и раньше, и сохраним также все прежние обозначения. Обозначим, далее, через $I f$ и $I F$ натуральные логарифмы функций f и F . Результат, который мы получим, если подставим в $I f$ вместо ξ, η, ζ составляющие скорости, принадлежащие в определенный момент t определенной газовой молекуле с массой m , мы обозначим как значение логарифмической функции, соответствующее рассматриваемой молекуле в рассматриваемый момент. Совершенно аналогично мы получим значение логарифмической функции, соответствующее в какой-то момент времени какой-то молекуле m_1 , если подставим в $I F_1$ составляющие скорости ξ_1, η_1, ζ_1 рассматриваемой молекулы m_1 в рассматриваемый момент времени. Вычислим теперь сумму H всех значений логарифмических функций, которые соответствуют в определенный момент времени всем молекулам m и m_1 , содержащимся в единице объема. Пусть снова в момент времени t в единице объема находится $f d\omega$ молекул m выделенного рода, т. е. молекул m , составляющие скорости которых лежат в пределах (10). Очевидно, эти молекулы дадут в сумме H член $f \cdot I f \cdot d\omega$. Если составить аналогичное выражение для молекул m_1 и проинтегрировать по всем возможным значениям

переменных, то получим:

$$H = \int f \cdot lf \cdot d\omega + \int F_1 \cdot lF_1 \cdot d\omega_1. \quad (28)$$

Найдем теперь изменение, которое претерпит H за очень малый промежуток времени dt . Это изменение связано с двумя причинами ¹⁾.

Первая причина. Каждая из молекул m выделенного рода давала в момент t член lf в выражении (28). Спустя время dt функция f получила прирост

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt.$$

Следовательно, lf получила прирост

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} dt$$

и каждая из молекул m выделенного рода дает в выражении (28) член

$$lf + \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} dt.$$

1) Данное в тексте доказательство можно представить в более аналитическом виде следующим образом. Мы во всяком случае учтем все значения, если в обоих интегралах, сумма которых равна H , проинтегрируем по всем переменным от $-\infty$ до $+\infty$. Скорости, которые в газе отсутствуют, все равно выпадут из интегралов, так как для них функции f и F обращаются в нуль. Тогда пределы остаются неизменными, и мы находим dH/dt , дифференцируя по t под знаком интеграла, что дает:

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t} d\omega + \int \frac{\partial F_1}{\partial t} d\omega_1 + \int lf \frac{\partial f}{\partial t} d\omega + \int lF_1 \frac{\partial F_1}{\partial t} d\omega_1.$$

Видно сразу, что два первых члена представляют прирост H , обусловленный той причиной, которая в тексте отмечена как первая, и что оба они, по приведенным в тексте причинам, обращаются в нуль. Остальные два члена представляют прирост H , связанный со второй причиной, и после подстановки значений $\partial f/\partial t$ и $\partial F/\partial t$ из уравнений (25) и (26) дают:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & \int lf(f'F'_1 - fF_1) d\rho + \int lf(f'f'_1 - ff_1) dr + \\ & + \int lF_1(f'F'_1 - fF_1) d\rho + \int lF_1(F'F'_1 - FF_1) dr_1, \end{aligned} \quad (29)$$

Все молекулы m выделенного рода вместе дают, таким образом, по прошествии времени t в выражении (28) величину

$$\left(lf + \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} dt \right) f d\omega.$$

Проведя аналогичные рассуждения для всех остальных молекул m и m_1 , мы найдем для общего прироста H , связанного с изменением величин lf и lF в подинтегральных выражениях формулы (28), значение:

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} dt d\omega + \int \frac{\partial F_1}{\partial t} dt d\omega_1.$$

Но это не что иное, как изменение общего числа молекул m и m_1 в единице объема, которое должно быть равно нулю, поскольку ни величина сосуда, ни равномерное распределение молекул в нем не должны испытывать никаких изменений.

Вторая причина. В результате столкновений за время dt изменяются не только величины lf и lF в выражении (28), но также значения множителей $f d\omega$ и $F_1 d\omega_1$, т. е. число молекул выделенного рода немного изменяется.

причем dr , dr и dr_1 подставлены вместо $\sigma^2 g \cos \vartheta d\omega d\omega_1 d\lambda$, $s^2 g \cos \vartheta d\omega d\omega_1 d\lambda$ и $s_1^2 g \cos \vartheta d\omega d\omega_1 d\lambda$. Все интегрирования распространяются на все возможные значения дифференциалов.

Сразу видно, что сумма $\int f' l f' d\omega' + \int F_1' l F_1' d\omega_1'$ тоже равна H , если только снова проинтегрировать по всем возможным значениям. Дифференцируя ее, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f'}{\partial t} d\omega' + \int \frac{\partial F_1'}{\partial t} d\omega_1' + \int l f' \frac{\partial f'}{\partial t} d\omega' + \\ + \int l F_1' \frac{\partial F_1'}{\partial t} d\omega_1'. \quad (30) \end{aligned}$$

Мы могли бы найти величины $\partial f'/\partial t$ и $\partial F_1'/\partial t$ совершенно так же, как $\partial f/\partial t$ и $\partial F/\partial t$, если бы вместо столкновения, в котором составляющие скорости до соударения были ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 , а после него ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 , мы рассмотрели такое столк-

Изменение dH величины H , связанное с этой второй причиной, равно согласно сказанному выше общему изменению величины H , которое она вообще испытывает за время dt . Для того чтобы его найти, обозначим снова через $d\nu$ число столкновений выделенного рода в единице объема за время dt . При каждом таком столкновении число $f d\omega$ молекул m выделенного рода, так же как и число $F_1 d\omega_1$ молекул m_1 выделенного рода, уменьшается на единицу.

Так как каждая из первых молекул дает в выражении (28) слагаемое lf , а каждая из вторых—слагаемое lF_1 , величина H в итоге уменьшается вследствие столкновений выделенного рода на

$$(lf + lF_1) d\nu.$$

Но с каждым таким столкновением также и число $f' d\omega'$ молекул m , точка скорости которых лежит в параллелепипеде $d\omega'$, увеличивается на единицу; а так как каждая

новение, при котором эти составляющие перед соударением равны $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$, а после него $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$. На основании одной только симметрии имеем:

$$\frac{\partial f'}{\partial t} = \int (fF_1 - f'F'_1) s^2 g \cos \vartheta d\omega'_1 d\lambda + \int (ff_1 - f'f'_1) s^2 g \cos \vartheta d\omega'_1 d\lambda;$$

аналогично выражается $\partial F'/\partial t$. Подставляя эти значения в уравнение (30) и принимая во внимание, что оба первых интеграла правой части этого уравнения обращаются в нуль и что $d\omega' d\omega'_1 = d\omega d\omega_1$, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & \int lf' (fF_1 - f'F'_1) d\rho + \int lf' (ff_1 - f'f'_1) dr + \\ & + \int lF'_1 (fF_1 - f'F'_1) d\rho + \int lF'_1 (FF_1 - F'F'_1) dr. \end{aligned} \quad (31)$$

Так как при столкновении двух молекул m или двух молекул m_1 обе соударяющиеся молекулы играют одинаковую роль, имеем также:

$$\begin{aligned} \int lf' (f'f'_1 - ff_1) dr &= \int lf_1 (f'f'_1 - ff_1) dr, \\ \int lf' (ff_1 - f'f'_1) dr &= \int lf'_1 (ff_1 - f'f'_1) dr \end{aligned}$$

такая молекула дает в выражении (28) слагаемое lf' , величина H увеличивается на $lf' dv$. Наконец, с каждым столкновением выделенного рода увеличивается на единицу также число $F'_1 d\omega'_1$ молекул m_1 , точка скорости которых лежит в параллелепипеде $d\omega'_1$. Таким образом, в результате всех выделенных столкновений величина H увеличивается за время dt на $lF'_1 \cdot dv$. Следовательно, общий прирост величины H за время dt в результате выделенных столкновений равен

$$(lf' + lF'_1 - lf - lF_1) dv = \\ = (lf' + lF'_1 - lf - fF_1) f F_1 d\omega d\omega_1 \sigma^2 g \cos \vartheta d\lambda dt$$

(ср. уравнение (18)).

Оставляя в этом выражении dt постоянным и интегрируя по всем возможным значениям всех других дифференциалов (причем ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 следует, конечно, рассматривать как функции переменных интегрирования ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1), мы получим общий прирост $d_1 H$ величины H

и два аналогичных уравнения для F . Если учесть это и взять для dH/dt среднее из обоих значений (30) и (31), то получается значение, данное в тексте:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int [l(f'F'_1) - l(fF_1)] \cdot (f'F'_1 - fF_1) d\rho - \\ - \frac{1}{4} \int [l(f'f'_1) - l(ff_1)] \cdot (f'f'_1 - ff_1) dr - \\ - \frac{1}{4} \int [l(F'F'_1) - l(FF_1)] \cdot (F'F'_1 - FF_1) dr_1.$$

Это доказательство немного короче, но оно, повидимому, связано с известными математическими ограничениями (дозволенность дифференцирования под знаком интеграла и т. д.), которые в действительности влияют только на его убедительность, но не на правильность доказываемого положения, в котором ведь речь идет, собственно говоря, о весьма больших, но не о бесконечных числах. Эта теорема была доказана вообще без введения определенных интегралов в Wiener Sitzungsber. 66, October 1872, Abschn. II.

в результате всех столкновений молекулы m с молекулой m_1 . Запишем его символически в виде

$$d_1 H = dt \int (lf' + lF'_1 - lf - lF_1) f F_1 d\omega d\omega_1 \sigma^2 g \cos \vartheta d\lambda \quad (31a)$$

Но ту же самую величину мы можем вычислить также, рассматривая столкновения, которые мы назвали столкновениями противоположного рода и число которых в единице объема в течение времени dt равнялось dv' . С каждым таким столкновением числа $f' d\omega'$ и $F'_1 d\omega'_1$ молекул m и m_1 , точки скорости которых лежат соответственно в параллелепипедах $d\omega'$ и $d\omega'_1$, уменьшаются на единицу. Числа же $f d\omega$ и $F_1 d\omega_1$ молекул m и m_1 , скорости которых лежат соответственно в параллелепипедах $d\omega$ и $d\omega_1$, увеличиваются каждое на единицу; а поскольку каждая из молекул первого сорта дает в выражении (28) слагаемое lf' , каждая из $F'_1 d\omega'_1$ молекул — слагаемое lF'_1 , каждая из $f d\omega$ молекул — слагаемое lf и каждая из $F_1 d\omega_1$ молекул — слагаемое lF_1 , все обратные столкновения дадут за время dt увеличение H на

$$(lf + lF_1 - lf' - lF'_1) dv' = \\ = (lf + lF_1 - lf' - lF'_1) f' F'_1 d\omega d\omega_1 \sigma^2 g \cos \vartheta d\lambda dt$$

(ср. уравнение (23)).

Оставляя здесь опять dt постоянным и интегрируя по всем другим переменным, мы получим для той же величины, которую мы только что обозначили через $d_1 H$, значение

$$d_1 H = dt \int (lf + lF_1 - lf' - lF'_1) f' F'_1 d\omega d\omega_1 \sigma^2 g \cos \vartheta d\lambda.$$

Таким образом, $d_1 H$ равно также арифметическому среднему из последнего найденного значения и значения (31a), т. е.

$$d_1 H = \frac{dt}{2} \int [l(f' F'_1) - l(f F_1)] \times \\ \times [lF_1 - f' F'_1] d\omega d\omega_1 \sigma^2 g \cos \vartheta d\lambda. \quad (32)$$

Это — полный прирост величины H за время dt в результате всех столкновений молекулы m с молекулой m_1 . Очевидно, совершенно аналогичным способом находится прирост d_2H этой величины за то же время в результате столкновений молекул m друг с другом. Для этого нужно только вместо массы m_1 и функции F в выражении (32) подставить массу m и функцию f , а вместо σ — диаметр s молекулы m . При этом следует, однако, учесть, что, поскольку обе соударяющиеся молекулы одинаковы, при выполнении всех интегрирований каждое столкновение будет учтено дважды, и потому окончательный результат нужно еще поделить на 2 (подобно тому как при вычислении собственного потенциала и коэффициента самоиндукции). Мы находим, таким образом, если под f_1 и f'_1 понимать те же величины, что и в предыдущем параграфе,

$$d_2H = \frac{dt}{4} \int [l(f'f'_1) - l(ff_1)] [ff_1 - f'f'_1] d\omega d\omega_1 s^2 g \cos \vartheta d\lambda.$$

Вычислив таким же способом еще и прирост величины N в результате столкновений молекул m_1 друг с другом, мы получим для поделенного на dt общего прироста dH величины H за время dt выражение:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & -\frac{1}{2} \int [l(f'F'_1) - l(fF_1)] [f'F'_1 - fF_1] \sigma^2 g \cos \vartheta d\omega d\omega_1 d\lambda - \\ & -\frac{1}{4} \int [l(f'f'_1) - l(ff_1)] [f'f'_1 - ff_1] s^2 g \cos \vartheta d\omega d\omega_1 d\lambda - \\ & -\frac{1}{4} \int [l(F'F'_1) - l(FF_1)] [F'F'_1 - FF_1] s_1^2 g \cos \vartheta d\omega d\omega_1 d\lambda. \end{aligned} \quad (33)$$

Так как при увеличении величины, стоящей под знаком логарифма, последний всегда возрастает, первый множитель в квадратных скобках в каждом из трех интегралов всегда имеет тот же знак, что и стоящий рядом с ним второй. Так как, далее, g существенно положительно и угол ϑ всегда острый, все остальные величины в подинтегральном выражении также существенно положительны и

обращаются в нуль только при совсем касательных столкновениях или при столкновениях с нулевой относительной скоростью. Таким образом, приведенные три интеграла представляют собой суммы существенно положительных членов, и величина, обозначенная нами через H , может только уменьшаться. В крайнем случае она может оставаться постоянной, но только тогда, когда все члены всех трех интегралов обращаются в нуль, т. е. когда для всех столкновений выполняются уравнения, обозначенные у нас как уравнения (27). Так как, однако, в стационарном состоянии величина H не может изменяться со временем, этим доказано, что в стационарном состоянии уравнения (27) должны выполняться для всех столкновений. Единственное предположение, которое при этом было сделано, заключается в том, что распределение скоростей было в начальный момент молекулярно-неупорядоченным и остается таким и в дальнейшем. Таким образом, с этим предположением доказано, что величина, обозначенная нами через H , может только уменьшаться, а также, что распределение скоростей неизбежно должно все более приближаться к максвелловскому.

§ 6. Математический смысл величины H

Мы опять отложим решение уравнений (27) и сделаем сначала несколько замечаний относительно смысла величины, обозначенной через H . Она имеет двойной смысл — математический и физический. Мы разъясним первый только для того простого случая, когда в сосуде с единичным объемом находится один единственный газ. Этим предположением мы могли бы, конечно, значительно упростить также и выводы, полученные до сих пор, но тогда пришлось бы отказаться от одновременного доказательства закона Авогадро.

Прежде всего следует предпослать некоторые замечания об основах исчисления вероятностей. Пусть из урны, в которой находится очень много черных и столько же белых, в остальных отношениях одинаковых шаров, вынимается чисто случайным образом 20 шаров. Случай, при

котором вынулись бы только черные шары, ни на волос не менее вероятен, чем если бы первый раз вынулся черный шар, второй раз — белый шар, третий — снова черный и т. д. попеременно. То, что за 20 раз более вероятно вытянуть 10 черных и 10 белых шаров, чем одни только черные, получается только потому, что первой случайности благоприятствует гораздо больше равновозможных случаев, чем второй. Отношение вероятности первой случайности ко второй выражается, таким образом, числом $20!/10!10!$, которое дает число перестановок членов ряда, состоящего из 10 белых и 10 черных шаров, в котором различные белые шары считаются одинаковыми друг с другом, так же как и различные черные шары. Действительно, каждая такая перестановка представляет равновозможный случай с вытягиванием одних только черных шаров. Если бы в урне было очень много одинаковых шаров, среди которых определенное число окрашено в белый цвет, такое же число в черный, такое же число в синий, такое же число в красный и т. д., то вероятность вытянуть a белых, b черных, c синих шаров и т. д. была бы в

$$\frac{(a + b + c + \dots)!}{a! b! c! \dots} \quad (34)$$

раз больше вероятности вытянуть шары только одного определенного цвета

Точно так же, как в этом простом примере, случай, когда все молекулы в газе имеют в точности одинаковые и одинаково направленные скорости, ни на волос не менее вероятен, чем случай, при котором скорость и направление скорости каждой молекулы точно такие, какие она имеет в действительности в определенный момент в газе. Если, однако, сравнивать первую из этих случайностей с той, при которой в газе господствует максвелловское распределение скоростей, то мы найдем снова, что в пользу последней случайности говорит значительно больше равновозможных случаев.

Для того чтобы выразить относительную вероятность этих двух случайностей через число перестановок, мы поступим следующим образом. Мы видели, что во всех

столкновениях, при которых точка скорости одной из соударяющихся молекул до столкновения лежала в каком-то бесконечно малом элементе объема, после столкновения, при постоянстве всех других характеризующих столкновение переменных, эта точка снова находится в элементе объема точно такой же величины. Следовательно, если поделить весь объем на очень много (ω) элементов объема ω (ячеек) равной величины, то нахождение точки скорости молекулы в любом таком элементе объема следует считать равновероятным случаем с нахождением ее в любом другом элементе объема, точно так же, как раньше мы считали равновероятными случаями вытягивание одного белого или одного черного или одного синего шара. Вместо a , числа вытянутых белых шаров, появляется теперь число $n_1\omega$ молекул, точка скорости которых лежит в первом из наших элементов объема; вместо числа b формулы (34) появляется число $n_2\omega$ молекул, точка скорости которых лежит во втором элементе объема ω , и т. д. Мы получаем, таким образом, вместо формулы (34), выражение

$$Z = \frac{n!}{(n_1\omega)! (n_2\omega)! (n_3\omega)! \dots} \quad (35)$$

для относительной вероятности того, что точка скорости $n_1\omega$ молекул лежит в первом элементе объема ω , точка скорости $n_2\omega$ молекул — во втором элементе объема ω и т. д. $n = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)\omega$ есть общее число всех молекул газа.

Так, например, в случае, когда скорости всех молекул одинаковы и одинаково направлены, все точки скорости лежат в одной и той же ячейке. В этом случае мы имели бы

$$Z = n!/n! = 1,$$

и никакая другая перестановка не была бы возможна. Гораздо более вероятен был бы уже случай, при котором одна половина молекул имела бы определенную, определенно направленную скорость, а другая половина — другую, тоже одинаковую для всех и одинаково направленную скорость. Тогда половина точек скорости была бы в одной

ячейке, а другая половина — в другой, т. е. мы имели бы

$$Z = \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2}\right)!},$$

и т. д.

Поскольку число молекул чрезвычайно велико, числа $n_1\omega$, $n_2\omega$ и т. д. следует считать также очень большими.

Мы будем пользоваться приближенной формулой

$$p! = \sqrt{2p\pi} \left(\frac{p}{e}\right)^p,$$

где e — основание натуральных логарифмов и p — произвольное большое число ¹⁾ [10].

Обозначая снова через l натуральный логарифм, получим отсюда:

$$l[(n_1\omega)!] = \left(n_1\omega + \frac{1}{2}\right) l n_1 + n_1\omega (l\omega - 1) + \frac{1}{2} (l\omega + l2\pi).$$

Если пренебречь здесь $\frac{1}{2}$ по сравнению с очень большим числом $n_1\omega$ и составить аналогичное выражение для $(n_2\omega)!$, $(n_3\omega)!$ и т. д., то получается:

$$lZ = -\omega (n_1 l n_1 + n_2 l n_2 + \dots) + C,$$

причем

$$C = l(n!) - n (l\omega - 1) - \frac{\zeta}{2} (l\omega + l2\pi)$$

имеет одинаковое значение для всех распределений скоростей, т. е. должно считаться постоянной. В самом деле, ведь мы интересуемся только относительной вероятностью распределения различных точек скорости наших молекул в наших ячейках ω , причем, само собой разумеется, мы должны считать распределение ячеек, а следовательно, также величину ячейки ω , число ячеек ζ , общее число n молекул и их общую энергию неизменно заданными. Наиболее вероятным распределением точек скорости молекул

¹⁾ См. Schlämilch, Comp. der höh. Analysis, т. 1. стр. 437, изд. 3.

в наших ячейках будет, следовательно, то, для которого lZ будет максимальным, а следовательно, выражение

$$\omega [n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 + \dots]$$

будет минимальным. Если писать снова $d\xi d\eta d\zeta$ вместо ω и $f(\xi, \eta, \zeta)$ вместо n_1, n_2 и т. д., то сумма превратится в интеграл, и мы получим:

$$\omega (n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 + \dots) = \int f(\xi, \eta, \zeta) \ln f(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Но это выражение совершенно тождественно выражению, в которое переходит задаваемая формулой (28) величина H для одного только газа. Теорема предыдущего параграфа об уменьшении H в результате столкновений гласит, таким образом, не что иное, как то, что в результате столкновений распределение скоростей между молекулами газа все более и более приближается к наиболее вероятному, если состояние является молекулярно-неупорядоченным, и к нему, следовательно, применимо исчисление вероятностей. Я вынужден здесь ограничиться этим беглым указанием и сошлюсь на *Sitzungsberichte der Wiener Akademie* 76, 11, October 1877.

В связи с изложенным находится следующее замечание, уже давно сделанное Лошмидтом. Предположим, газ окружен совершенно гладкими упругими стенками. Пусть сначала имеет место какое-то невероятное, но молекулярно-неупорядоченное распределение состояний, например пусть все молекулы имеют одинаковую скорость c . По прошествии некоторого времени t устанавливается распределение скоростей, близкое к максвелловскому. Представим себе теперь, что в момент t направление скорости каждой молекулы изменится как раз на противоположное, без изменения ее величины. Газ пройдет тогда снова через те же состояния в обратном направлении. Мы имеем здесь, следовательно, случай, когда более вероятное распределение скоростей под влиянием столкновений переходит во всё менее вероятные распределения, т. е. когда величина H благодаря столкновениям увеличивается. Это никоим образом не противоречит доказанному в § 5. В самом деле, сделанное

там предположение о том, что распределение состояний молекулярно-неупорядоченно, здесь не выполняется, поскольку после точного обращения всех скоростей каждая молекула будет сталкиваться с другими молекулами не согласно законам вероятностей, но располагается как раз так, что столкновение должно происходить ранее вычисленным образом. В приведенном примере, где мы предполагаем, что масса всех молекул одинакова, все молекулы сначала имели одну и ту же скорость c . После того как каждая молекула столкнется в среднем один раз, многие молекулы будут иметь какую-то другую скорость γ , но помимо немногих молекул, столкнувшихся по нескольку раз, эти молекулы получили такую скорость в результате одного столкновения, после которого другая соударяющаяся молекула приобрела скорость, равную $\sqrt{2c^2 - \gamma^2}$. Следовательно, если изменить теперь все скорости в точности на обратные, то почти все молекулы, скорость которых равна γ , придут в столкновение только с молекулами, скорость которых равна $\sqrt{2c^2 - \gamma^2}$, т. е. мы имеем дело с типичным примером молекулярно-упорядоченного распределения.

То, что H теперь возрастает, также не противоречит законам вероятностей; действительно, из этих законов вытекает лишь малая вероятность, но не невозможность увеличения H . Даже напротив, из них неизбежно вытекает, что любое, даже и такое невероятное распределение состояний имеет хотя и малую, но все же отличную от нуля вероятность. Даже тогда, когда имеет место максвелловское распределение скоростей, случай, когда первая молекула имеет как раз ту скорость, которую она на самом деле имеет в этот момент, аналогично вторая и т. д., ничуть не более вероятен, чем случай, когда все молекулы имеют одну и ту же скорость.

Но на том основании, что всякое движение, при котором H уменьшается, при изменении направления всех скоростей на обратное переходит в такое, при котором H увеличивается, делать заключение, что оба эти движения одинаково вероятны, было бы, очевидно, ошибкой. Пусть

при каком-то движении, с момента t_0 до момента t_1 H уменьшилось. Если изменить на обратное направление всех скоростей, имеющих в момент t_0 , то мы бы отнюдь не пришли к такому движению, при котором H должно увеличиваться. Наоборот, вероятно, H снова уменьшилось бы. Только если изменить на обратные направления скоростей, имеющих в момент t_1 , то получится движение, при котором H в течение промежутка времени $t_1 - t_0$ увеличивается, но затем, вероятно, снова будет уменьшаться, так что движения, при которых H постоянно остается очень близким к своему минимальному значению, наиболее вероятны. Движения, при которых оно повышается до значительно большего значения или снова опускается с него до своего минимального значения, одинаково невероятны; но если известно, что в определенный момент времени H имеет намного большее значение, то в высшей степени вероятно, что оно будет уменьшаться ¹⁾ [11].

Основываясь на этом принципе обратимости, Планк пытается доказать, что максвелловское распределение скоростей является единственным возможным стационарным распределением. Правда, насколько мне известно, ему не удалось доказать, исходя из принципа Гамильтона, что всякое стационарное распределение состояний при обращении должно перейти снова в стационарное распределение. Все же можно утверждать следующее: если, после того как некоторое стационарное (в произвольном приближении) распределение состояний A длилось сколь угодно долго, внезапно изменить направления всех скоростей на обратные, то получится некоторое движение B , которое опять будет столь же долго (с той же степенью приближения) оставаться стационарным. Мы видели, что молекулярно-неупорядоченное распределение может после изменения направления всех скоростей на обратные перейти в молекулярно-упорядоченное. Поэтому можно было бы полагать, что движение B будет молекулярно-упорядоченным. Правда, возможны молекулярно-упорядоченные движения, во всяком случае для сосудов известной формы, которые остаются сколь угодно

¹⁾ Ср. Nature 51, 413, 28 February 1895.

долго стационарными. Однако, повидимому, их может разрушить всякое сколь угодно малое изменение формы сосуда. Поэтому мы будем считать, что распределение состояний B не может оставаться молекулярно-упорядоченным в течение всего времени и что, далее, для распределения состояний A любая скорость так же вероятна, как равная ей, но противоположно направленная. Тогда распределение состояний B должно быть тождественно с A , поскольку, в силу второго предположения, величина и направление каждой скорости при распределении B имеют такую же вероятность, как при распределении A , и в силу первого предположения столкновения происходят в соответствии с законами вероятности. Но при распределении B каждое обратное столкновение должно происходить в точности столь же часто, как соответствующее ему прямое столкновение при распределении A , так как оба распределения являются точным обращением друг друга. Следовательно, каждое обратное столкновение в B должно быть точно так же вероятно, как соответствующее ему прямое столкновение в A . Так как, однако, оба распределения тождественны, из этого вытекает, далее, что в каждом из них каждое прямое столкновение одинаково вероятно с соответствующим ему обратным, откуда сразу же вытекают уравнения (27), неизбежным следствием которых является максвелловское распределение состояний.

Доказательство Планка, повидимому, неприменимо к тем случаям, в которых нельзя утверждать а priori, что вероятность всяких двух скоростей, направленных противоположно, одинакова (например, к случаям, где действует сила тяжести); теорема же минимума остается и там справедливой ¹⁾.

¹⁾ Следовало бы подкрепить доказательством, что следующие случаи невозможны:

1. Кроме максвелловского существует еще другое молекулярно-неупорядоченное стационарное распределение состояний, при котором не всякая скорость одинаково вероятна со скоростью, как раз противоположно ей направленной, а также и третье, возникающее при обращении второго.

2. Кроме максвелловского (наиболее вероятного) распределения (которое, вообще говоря, не может при обращении перейти в молекулярно-упорядоченное, так как в противном случае моле-

Здесь следует сделать еще одно замечание. Величины, обозначенные ранее через $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$, а теперь через ω , являются элементами объема, т. е., собственно говоря, только дифференциалами. Число n молекул в элементе объема является хотя и очень большим, но все же конечным числом. (Если за единицу объема выбрать кубический сантиметр, то для воздуха в нормальных условиях оно равно нескольким триллионам.) Могло бы поэтому показаться странным, что выражения $n_1\omega$, $n_2\omega$, $f(\xi, \eta, \zeta, t)d\xi d\eta d\zeta$ мы считаем целыми, и даже очень большими, числами. Можно было бы также выполнить те же самые вычисления, считая их дробями; тогда они представляли бы просто вероятности. Но реальное число предметов всегда является гораздо более наглядным понятием, чем простая вероятность, и, в частности, рассуждения, приведенные в конце, потребовали бы пространных дополнений, поскольку нельзя говорить о числе перестановок дробей. Имея в виду подобные возражения, напомним, что единицу объема мы можем выбирать сколь угодно большой. Мы можем предположить, что в единице объема имеется такое большое количество газа одного сорта, что, даже если ω выбрано очень малым, там все еще находятся точки скорости очень многих молекул. Порядок величины объема, выбранного за единицу, совершенно не зависит от порядка величины элементов объема ω и $d\xi d\eta d\zeta$.

кулярно-упорядоченное состояние было бы так же вероятно, как неупорядоченное) существует еще редко встречающееся молекулярно-неупорядоченное стационарное распределение состояний, которое при обращении переходит в молекулярно-упорядоченное.

3. Существуют также стационарные молекулярно-упорядоченные распределения состояний.

Пункты 2 и 3 относятся также к случаю отсутствия внешних сил. Невозможность случая 3 также не может быть доказана с помощью теоремы минимума и, повидимому, ее вообще невозможно доказать без известных ограничений. Само собой разумеется, понятие «молекулярно-неупорядоченный» является лишь предельным случаем, к которому первоначально молекулярно-упорядоченное движение приближается теоретически лишь после бесконечно продолжительного времени, практически же очень быстро [12].

Несколько более сомнительно предположение, которое мы сделаем позже, о том, что не только число молекул в единице объема, точка скорости которых лежит в одном элементе объема, но также и число молекул, центры которых находятся в одном элементе объема, бесконечно велико. Последнее предположение также не обосновано, когда речь идет о явлениях, при которых имеются конечные различия в свойствах газа на отрезках, уже не больших по сравнению со средней длиной пути (звуковые волны длиной в $\frac{1}{100}$ мм, радиометрические явления, газовое трение в вакууме Шпренгеля [13] и т. д.). Все прочие явления происходят в таких больших объемах, что можно построить элементы объема, которые для видимого движения могут рассматриваться как дифференциалы, но все еще содержат очень много молекул.

Следует различать такое пренебрежение малыми членами, порядок величины которых совершенно не зависит от порядка величины членов, появляющихся в конечном результате, и пренебрежение членами, имеющими один порядок величины с теми, из которых получается окончательный результат (ср. начало § 14). В то время как второе пренебрежение обуславливает ошибку результата, первое является лишь неизбежным следствием атомистического воззрения, лежащего в основе полученных результатов, и тем более дозволено, чем меньшими предполагаются размеры молекул по сравнению с размерами видимых тел. В самом деле, с точки зрения атомистики дифференциальные уравнения теории упругости и гидродинамики не вполне точны, а являются лишь приближенными формулами, тем более точными, чем больше размеры, внутри которых разыгрываются рассматриваемые видимые движения, по сравнению с размерами молекул. Точно так же закон распределения скоростей между молекулами не вполне математически точен, если не предполагается, что число молекул математически бесконечно велико. Однако, отказавшись от полной точности гидродинамических дифференциальных уравнений, мы зато выигрываем в большей наглядности.

§ 7. Закон Бойля-Шарля-Авогадро. Выражение для подводимого тепла

Мы приступим теперь к решению уравнений (27). Они являются лишь частным случаем уравнений (147), которые мы будем рассматривать в § 18. Из этих уравнений вытекает, как там будет обстоятельно доказано, что функции f и F не должны зависеть от направления скорости и зависят только от ее величины. Мы могли бы таким же образом провести это доказательство уже здесь, для данного частного случая. Только для того чтобы не повторяться, мы примем здесь без доказательства, что ни форма сосуда, ни какое-либо другое частное обстоятельство не оказывают влияния на распределение состояний. Так как все направления в пространстве при этом равноправны, функции f и F не должны зависеть от направления и могут быть только функциями величины рассматриваемых скоростей c и c_1 . Положим, что

$$f = e^{\varphi(mc^2)} \text{ и } F = e^{\Phi(m_1c_1^2)},$$

тогда последнее из уравнений (27) переходит в

$$\varphi(mc^2) + \Phi(m_1c_1^2) = \varphi(mc'^2) + \Phi(mc^2 + m_1c_1^2 - mc'^2).$$

Здесь обе величины mc^2 и $m_1c_1^2$ очевидно, совершенно не зависят друг от друга; третья же величина mc'^2 может независимо от двух первых принимать все значения от нуля до $mc^2 + m_1c_1^2$. Следовательно, если обозначить эти три величины через x , y , z , то, дифференцируя последнее уравнение частным образом сначала по x , затем по y и затем по z , мы получим:

$$\begin{aligned}\varphi'(x) &= \Phi'(x + y - z), \\ \Phi'(y) &= \Phi'(x + y - z), \\ 0 &= \varphi'(z) - \Phi'(x + y - z),\end{aligned}$$

откуда следует:

$$\varphi'(x) = \Phi'(y) = \varphi'(z).$$

Поскольку первое из этих выражений не содержит u и z , а второе и третье равны первому, второе выражение не должно содержать u , а третье z . Но других переменных они также не содержат; следовательно, они должны быть постоянными. К тому же они равны друг другу; следовательно, производные обеих функций φ и Φ равны одной и той же постоянной — h , откуда сразу следует:

$$f = ae^{-hmc^2}, \quad F = Ae^{-hmc_1^2}. \quad (36)$$

Число dn_c молекул m в единице объема, величина скорости которых при произвольном направлении лежит между c и $c + dc$, равно, очевидно, числу таких молекул, точка скорости которых лежит между двумя шаровыми поверхностями, проведенными радиусами c и $c + dc$ из начала координат, т. е. в пространстве объема $d\omega = 4\pi c^2 dc$. Мы имеем, следовательно, согласно формуле (11):

$$dn_c = 4\pi a e^{-hmc^2} c^2 dc. \quad (37)$$

Молекулы, величина скорости которых лежит между c и $c + dc$ и, кроме того, направление скорости которых образует с какой-то фиксированной прямой (например, с осью абсцисс) угол, лежащий между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, тождественны с теми молекулами, точка скорости которых лежит в кольце, ограниченном двумя упомянутыми шаровыми поверхностями радиусов c и $c + dc$ и поверхностями двух конусов, вершины которых находятся в начале координат, оси направлены вдоль оси абсцисс, а образующие составляют с осью углы ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Объем этого кольца равен $2\pi c^2 \sin \vartheta dc d\vartheta$, и следовательно, число $dn_{c,\vartheta}$ описанных только что молекул дается следующим выражением:

$$dn_{c,\vartheta} = 2\pi a e^{-hmc^2} c^2 \sin \vartheta dc d\vartheta = \frac{dn_c \sin \vartheta d\vartheta}{2}. \quad (38)$$

Интегрируя выражение (37) по всем возможным скоростям, т. е. по c от 0 до ∞ , получим полное число n молекул в единице объема. Это и последующие интегрирования легко выполняются с помощью двух известных

интегральных формул:

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{\infty} c^{2k} e^{-\lambda c^2} dc &= \frac{1 \cdot 3 \dots (2k-1) \sqrt{\pi}}{2^{k+1} \lambda^{\frac{2k+1}{2}}}, \\ \int_0^{\infty} c^{2k+1} e^{-\lambda c^2} dc &= \frac{k!}{2\lambda^{k+1}}. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Таким образом, получаем:

$$n = a \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}}, \quad (40)$$

и тогда вместо уравнений (36) и (37) можно написать:

$$f = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmc^2}, \quad (41)$$

$$F = n_1 \sqrt{\frac{h^3 m_1^3}{\pi^3}} e^{-h m_1 c_1^2}, \quad (42)$$

$$dn_c = 4\pi n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmc^2} c^2 dc. \quad (43)$$

Умножая число dn_c на квадрат скорости c^2 тех молекул, число которых равно dn_c , интегрируя по всем возможным скоростям и, наконец, деля на общее число n всех молекул в единице объема, получим величину, которую мы называли средним квадратом скорости и обозначали через $\overline{c^2}$. Она равна, таким образом,

$$\overline{c^2} = \frac{\int_0^{\infty} c^2 dn_c}{\int_0^{\infty} dn_c} = \frac{3}{2hm}. \quad (44)$$

Аналогично для средней скорости находим значение

$$\bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c \, dn_c}{\int_0^{\infty} dn_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi h m}}. \quad (45)$$

Таким образом,

$$\frac{\bar{c}^2}{(\bar{c})^2} = \frac{3\pi}{8} = 1,178 \dots \quad (46)$$

Будем теперь откладывать на оси абсцисс различные значения c и от них ординаты, пропорциональные величине $c^2 e^{-hmc^2}$, т. е. вероятности того, что скорость лежит между c и $c + dc$, причем dc должно иметь одно и то же значение для всех c . Мы получим, таким образом, кривую, наибольшая ордината которой соответствует абсциссе

$$c_w = \frac{1}{\sqrt{h m}}. \quad (47)$$

Эту абсциссу c_w обычно называют наиболее вероятной скоростью.

Если на оси абсцисс откладывать квадрат скорости $x = c^2$ и ординаты брать пропорциональными вероятности того, что c^2 лежит между x и $x + dx$, причем дифференциалу dx следует давать одинаковое значение для всех x , то ординаты будут пропорциональны $\sqrt{x} e^{-hmx}$. Наибольшая ордината соответствует тогда $x = 1/2hm$, что соответствует не скорости $c = c_w$, а $c = c_w/\sqrt{2}$. Таким образом, $c_w^2/2$ можно в известном смысле называть наиболее вероятным квадратом скорости.

Если рассмотреть в газе площадку единичной площади и найти среднюю или наиболее вероятную из скоростей всех молекул, ударяющихся об эту поверхность в единицу времени, то снова получатся величины, отличающиеся от тех, которые мы определили как среднюю и наиболее вероятную скорости.

Таким образом, все эти выражения без более точного определения, каким образом нужно брать среднее, отнюдь не определены однозначно. С подобными многозначностями мы встретимся снова при определении средней длины пути.

Поскольку $c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, мы имеем:

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{1}{3} \overline{c^2} = \frac{1}{2hm}. \quad (48)$$

Подобным образом можно вычислять разнообразнейшие средние значения. Так, например:

$$\left. \begin{aligned} \overline{\xi^4} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta} = \\ &= \frac{\int_0^{\infty} \xi^4 e^{-hm\xi^2} d\xi}{\int_0^{\infty} e^{-hm\xi^2} d\xi} = \frac{3}{4h^2m^2} = 3(\overline{\xi^2})^2. \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

То же самое справедливо, конечно, и для второго газа, а так как h должно иметь одинаковое значение для обоих газов смеси, то, согласно формуле (44), для смеси двух газов, как бы ни была велика плотность каждого газа в отдельности, имеем:

$$m\overline{c^2} = m_1\overline{c_1^2}. \quad (50)$$

Если в одном объеме смешаны газовые молекулы двух сортов, то, вообще говоря, молекулы одного сорта будут сообщать молекулам другого сорта живую силу, или наоборот. Полученное равенство гласит, что ни то, ни другое не имеет места, т. е. что газы обоих сортов, какими бы ни были их плотности и прочие свойства, находятся в тепловом равновесии, если оба они распределены по

закону Максвелла и среднее значение живой силы одной молекулы одинаково для обоих сортов газа.

Для того чтобы судить, одинакова ли температура двух газов или имеет ли газ с большей плотностью такую же температуру, как газ такого же сорта с меньшей плотностью, мы должны представить себе, что рассматриваемые газы разделены проводящей тепло стенкой, и выяснить, будет ли в этом случае иметь место тепловое равновесие. Мы не можем применить столь же ясные принципы расчета к молекулярным процессам, происходящим в такой проводящей тепло твердой стенке, однако с самого начала правдоподобно и может также быть подтверждено вычислениями (конечно, только при известных предположениях), что только что найденное условие теплового равновесия при этом остается в силе (см. в § 19 об изобретенном Брайеном механическом устройстве). Экспериментально справедливость этого условия доказывается тем, что расширение газа в вакуум и диффузия двух газов происходят без значительного выделения тепла. Если принять это условие, то вообще, если два газа, будь они одного сорта, но разной плотности, или разных сортов, находятся в тепловом равновесии, т. е. имеют одинаковую температуру, то средняя живая сила одной молекулы должна быть для обоих газов одинакова. Температура может быть, таким образом, только одинаковой для всех газов функцией средней живой силы молекулы. Тогда из формулы (6) сразу вытекает, что для двух газов с одинаковой температурой и с одинаковым давлением на единицу поверхности $n = n_1$, т. е. число молекул в единице объема также одинаково — известный закон Авогадро. Так как, далее, m для одного и того же газа постоянно, то отсюда следует, что для одного газа при постоянной температуре, но переменном давлении c^2 постоянно, а потому, согласно формуле (7), давление p пропорционально плотности ρ , т. е. закон Бойля или Мариотта.

Выберем в качестве нормального газа определенный, возможно более близкий к идеальному газ, скажем водород. Обозначим давление, плотность, массу и скорость одной молекулы нормального газа через P, ρ, M, C . Пусть

малые буквы относятся к любому другому газу. Нормальный газ при постоянном объеме, т. е. при постоянной плотности, мы выберем в качестве термометрического вещества, т. е. мы выберем единицу температуры таким образом, чтобы температура T была пропорциональна давлению нормального газа на единицу поверхности при постоянной плотности. Тогда, по формуле $P = \rho' \overline{C^2}/3$, при постоянном ρ' температура T должна быть пропорциональна P , т. е. пропорциональна также $\overline{C^2}$. Обозначая коэффициент пропорциональности через $3R$, мы имеем, следовательно, при той же плотности

$$\overline{C^2} = 3RT. \quad (51)$$

Если плотность нормального газа какая-то иная, то температура T будет такая же, если $\overline{C^2}$ имеет то же значение. Значит, R тоже не зависит от плотности, и формула $P = \rho' \overline{C^2}/3$ переходит в $P = R\rho' T$. Постоянную R можно выбрать произвольно, например так, чтобы разность между температурами, которые принимает газ при соприкосновении с тающим льдом и кипящей водой, равнялась 100. Тем самым определено абсолютное значение температуры тающего льда. Действительно, отношение этого значения к разности температур (100) кипящей воды и тающего льда должно быть равно отношению давления водорода при температуре тающего льда к разности его давлений при обеих этих температурах (все давления берутся при одинаковой плотности). Эта пропорция дает температуру тающего льда, равную приблизительно 273.

Для какого-либо другого газа, к которому относятся малые буквы, получается таким же образом $p = \rho \overline{c^2}/3$, а так как при одинаковых температурах $m\overline{c^2} = M\overline{C^2}$, из уравнения (51) следует:

$$\overline{c^2} = \frac{M\overline{C^2}}{m} = 3 \frac{M}{m} RT = \frac{3R}{\mu} T = 3rT, \quad (51a)$$

причем $\mu = m/M$ — так называемый молекулярный вес, т. е. отношение массы или веса молекулы (свободно летающей

частицы) рассматриваемого газа к массе молекулы нормального газа. Если подставить это значение $\bar{c}^2$ в уравнение $p = \rho \bar{c}^2 / 3$, то получим для любого другого газа

$$p = \frac{R}{\mu} \rho T = r \rho T, \quad (52)$$

причем r — газовая постоянная рассматриваемого газа, а R — постоянная, одинаковая для всех газов. Уравнение (52) выражает, как известно, объединенный закон Бойля-Шарля-Авогадро.

§ 8. Теплоемкость. Физический смысл величины H

Представим теперь себе простой газ произвольного объема Ω . Подведем к нему количество тепла dQ (измеренное в единицах работы), вследствие чего его температура должна возрасти на dt и объем — на $d\Omega$. Пусть $dQ = dQ_1 + dQ_4$, где dQ_1 представляет тепло, затраченное на повышение молекулярной энергии, а dQ_4 — тепло, затраченное на совершение внешней работы. Если молекулы газа являются совершенно гладкими шарами, то при столкновении не возникает сил, действующих на них вращающим образом. Мы примем, что таких сил вообще не существует. Тогда, если бы даже у молекул и было вращательное движение, оно во всяком случае не могло бы измениться при подведении количества тепла dQ . Следовательно, все количество тепла dQ_1 должно было бы пойти на повышение живой силы, с которой движутся молекулы и которую мы обозначаем как живую силу их поступательного движения. До сих пор только этот случай мы и рассматривали.

Однако для того чтобы нам не пришлось позже повторять те же самые вычисления, мы будем сейчас вести вычисления для более общего случая, когда молекулы имеют иную форму, либо состоят из нескольких движущихся друг относительно друга частей, атомов. Тогда кроме поступательного движения молекул возможно еще другое, внутримолекулярное движение, а также и работа

против сил, связывающих атомы друг с другом, внутримолекулярная работа. В этом случае мы положим $dQ_1 = dQ_2 + dQ_3$, причем через dQ_2 мы обозначаем тепло, идущее на повышение живой силы поступательного движения, а через dQ_3 — тепло, идущее на повышение живой силы внутримолекулярного движения и на внутримолекулярную работу. Под живой силой поступательного движения молекулы следует понимать всегда живую силу общей массы молекулы, которая считается сосредоточенной в ее центре тяжести.

Мы доказали, что если объем газа увеличивается при постоянной температуре, то живая сила поступательного движения, также как и закон распределения среди молекул различных поступательных скоростей, остаются неизменными. Молекулы только расходятся дальше друг от друга и соответственно этому проходят между двумя столкновениями большие пути. В результате столкновения становятся только реже, но весь характер их остается совершенно без изменения. Хотя мы внутреннее движение еще не исследовали, все же можно считать вероятным, что от одного только расширения при постоянной температуре оно в среднем не изменится ни во время столкновений, ни во время движения от одного столкновения до другого, так как при этом столкновения только станут более редкими. При этом продолжительность одного столкновения всегда считается исчезающе малой по сравнению с промежутком времени между двумя последовательными столкновениями. Таким образом, как живая сила поступательного движения, так и живая сила внутримолекулярного движения и потенциальная внутримолекулярная энергия могут быть только функциями температуры. Прирост каждой из этих энергий равен, следовательно, приросту температуры dT , умноженному на какую-то функцию температуры, и если положить $dQ_3 = \beta dQ_2$, то β также может быть только функцией температуры. Мы можем в любой момент вернуться снова к рассматривавшемуся до сих пор случаю совершенно гладких шарообразных молекул, положив $\beta = 0$. Число молекул в объеме Ω нашего газа равно $n\Omega$, и так как средняя живая сила поступательного движения моле-

кулы равна $m\bar{c}^2/2$, полная живая сила поступательного движения всех молекул будет:

$$\frac{n\Omega m}{2} \bar{c}^2,$$

или, если обозначить всю массу газа через k ,

$$\frac{k}{2} \bar{c}^2,$$

так как, очевидно, $k = \rho\Omega = nm\Omega$.

Так как, далее, при подведении тепла общая масса газа k не изменяется, прирост живой силы поступательного движения молекул равен

$$\frac{k}{2} d\bar{c}^2.$$

Если измерять тепло в единицах работы, то эта величина равна dQ_2 . Но, согласно уравнению (51a),

$$d\bar{c}^2 = \frac{3R}{\mu} dT$$

и отсюда

$$dQ_2 = \frac{3kR}{2\mu} dT,$$

$$dQ_1 = dQ_2 + dQ_3 = \frac{3(1+\beta)kR}{2\mu} dT.$$

Внешняя работа газа, как известно, равна $p d\Omega$; это равно, следовательно, также теплу dQ_4 , пошедшему на эту работу, измеренному в единицах работы. Но при нагревании общая масса газа $k = \rho\Omega$ остается без изменения, следовательно,

$$d\Omega = k d\left(\frac{1}{\rho}\right)$$

и, кроме того, согласно уравнению (52),

$$\frac{1}{\rho} = \frac{R}{\mu} \frac{T}{p},$$

откуда

$$dQ_4 = \frac{Rkp}{\mu} d\left(\frac{T}{p}\right) = \frac{Rk}{\mu} p T d\left(\frac{1}{p}\right).$$

Подставляя все эти значения, мы получим для полного подведенного тепла значение:

$$\begin{aligned} dQ = dQ_1 + dQ_4 &= \frac{Rk}{\mu} \left[\frac{3(1+\beta)}{2} dT + pd \left(\frac{T}{p} \right) \right] = \\ &= \frac{Rk}{\mu} \left[\frac{3(1+\beta)}{2} dT + p T d \left(\frac{1}{p} \right) \right]. \end{aligned} \quad (53)$$

При постоянном объеме $dQ/k = d(1/\rho) = 0$, и тогда подведенное тепло будет равно

$$dQ_v = \frac{3Rk}{2\mu} (1 + \beta) dT.$$

Если же постоянно давление, то $d(T/p) = (dT)/p$, и подведенное тепло равно.

$$dQ_p = \frac{Rk}{2\mu} [3(1 + \beta) + 2] dT.$$

Разделив dQ на полную массу k , получим количество тепла, подведенное к единице массы. Разделив еще на dT , получим количество тепла, необходимое для повышения температуры на единицу, так называемую теплоемкость. Таким образом, теплоемкость единицы массы газа при постоянном объеме равна

$$\gamma_v = \frac{dQ_v}{k dT} = \frac{3R}{2\mu} (1 + \beta). \quad (54)$$

Теплоемкость же единицы массы при постоянном давлении

$$\gamma_p = \frac{R}{2\mu} [3(1 + \beta) + 2]. \quad (55)$$

В обоих выражениях все величины постоянны, за исключением β , которая может быть функцией температуры. Так как, далее, R относится только к нормальному газу и, следовательно, имеет для всех газов одно и то же значение, произведение $\gamma_p \cdot \mu$, а также произведение $\gamma_v \cdot \mu$, т. е. произведение теплоемкости на молекулярный вес, имеет одно и то же значение для всех газов с одинаковым значением β (например, в частности, для всех газов, для которых β равно нулю). Разность теплоемкостей $\gamma_p - \gamma_v$,

измеренная в механических единицах, равна для всякого газа его газовой постоянной, т. е.

$$\gamma_p - \gamma_v = r = \frac{R}{\mu}. \quad (55a)$$

Произведение этой разности на молекулярный вес μ равно для всех газов постоянной R . Отношение теплоемкостей равно

$$\kappa = \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}. \quad (56)$$

Отсюда

$$\beta = \frac{2}{3(\kappa - 1)} - 1. \quad (57)$$

В случае, когда молекулы являются совершенными шарами, который мы только и рассматривали до сих пор, $\beta = 0$ и, следовательно, $\kappa = 1 \frac{2}{3}$. Действительно, это значение было найдено Кундтом и Варбургом для паров ртути и в новейшее время Рамзеем также для аргона и гелия. Для всех прочих до сих пор исследованных газов κ меньше, т. е. должно существовать внутримолекулярное движение. Мы вернемся к нему снова лишь во второй части.

Общее выражение (53) для dQ не является полным дифференциалом содержащихся в нем переменных T и p . Однако, если разделить его на T , то, поскольку β — функция только T , оно станет полным дифференциалом. Если β постоянно, то

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Rk}{\mu} \ln [T^{3/2(1+\beta)} p^{-1}] + \text{const.}$$

Это и есть, следовательно, так называемая энтропия газа.

Если имеется несколько газов в отдельных сосудах, то, разумеется, общее количество подведенного тепла равняется сумме количеств тепла, подведенных к отдельным газам, а следовательно, и общая энтропия этих газов равна сумме энтропий каждого газа, независимо от того, имеют ли они одинаковую или разные температуры. Если в одном сосуде объема Ω смешано несколько газов, массы которых $k_1, k_2, \dots$, парциальные давления $p_1, p_2, \dots$ и парциальные

плотности $\rho_1, \rho_2, \dots$, то полная молекулярная энергия всегда равна сумме молекулярных энергий составных частей. Полная работа равна $(p_1 + p_2 + \dots) d\Omega$, где

$$\Omega = k_1/\rho_1 = k_2/\rho_2 = \dots;$$

$$p_1 = \frac{R}{\mu_1} \rho_1 T, \quad p_2 = \frac{R}{\mu_2} \rho_2 T, \dots$$

Отсюда для дифференциала тепла, подведенного к смеси, сразу получается значение

$$dQ = R \sum \frac{k}{\mu} \left[\frac{3(1+\beta)}{2} T + p T d\left(\frac{1}{p}\right) \right].$$

Из этого следует, далее, что общая энтропия нескольких газов, для каждого из которых β постоянно, равна

$$R \sum \frac{k}{\mu} \ln [T^{3/2(1+\beta)} p^{-1}] + \text{const}, \quad (58)$$

причем одни из этих газов могут находиться в различных сосудах, а другие могут быть смешаны любым образом; только в последнем случае p означает парциальное давление, и температура всех смешанных газов должна, конечно, быть одинакова. Опыт показывает, что газовая постоянная не изменяется при смешении газов, если T и все p и ρ не изменяются.

Займемся в заключение физическим смыслом величины, которую в § 5 мы обозначили через H , поскольку с физическим смыслом всех прочих величин мы уже познакомились. При этом пока мы, конечно, ограничимся рассмотрением в § 5 случае, когда молекулы являются совершенными шарами, т. е. отношение теплоемкостей $\kappa = 1 \frac{2}{3}$.

Из формулы (28) мы получаем для единицы объема одного газа: $H = \int f \ln f d\omega$. В стационарном состоянии

$$f = a e^{-hmc^2}.$$

поэтому

$$H = la \int f d\omega - hm \int c^2 f d\omega.$$

Но $\int f d\omega$ равно общему числу n молекул, а

$$\int c^2 f d\omega = n \overline{c^2} = \frac{3n}{2hm};$$

следовательно,

$$H = n \left(la - \frac{3}{2} \right).$$

Далее, согласно уравнениям (44) и (51a),

$$\frac{3}{2hm} = \overline{c^2} = \frac{3RM}{m} T,$$

откуда

$$h = \frac{1}{2RMT},$$

и, согласно уравнению (40),

$$a = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} = \rho T^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{m}{8\pi^3 R^3 M^3}}.$$

Отсюда, отбрасывая постоянные, получаем:

$$H = n l (\rho T^{-3/2}).$$

Мы видели, что $-H$ представляет, с точностью до постоянной, логарифм вероятности соответствующего состояния газа.

Вероятность совпадения нескольких событий равна произведению отдельных вероятностей соответствующих событий. Логарифм первой вероятности равен, следовательно, сумме логарифмов отдельных вероятностей. Поэтому логарифм вероятности состояния для газа двойного объема равен $-2H$, для газа тройного объема $-3H$, для газа же объема Ω он равен $-\Omega H$. Но логарифм вероятности Ω определенного расположения молекул и определенного распределения состояний среди них в нескольких газах равен

$$\Omega H = - \sum \Omega H = - \sum \Omega n l (\rho T^{-3/2}),$$

причем сумма должна распространяться на все имеющиеся газы. Это свойство аддитивности логарифма вероятности уже было выражено для смеси газов формулой (28).

Умножая на постоянную RM , одинаковую для всех газов (под M подразумевается масса молекулы водорода), получаем:

$$RM\mathfrak{B} = - \sum RM\Omega \ln(pT^{-3/2}) = R \sum \frac{k}{\mu} l(p^{-1} T^{3/2}).$$

В природе всегда существует тенденция к переходу от менее вероятных состояний к более вероятным. Если, поэтому, $\mathfrak{B}$ для одного состояния меньше, чем для другого, то, хотя для перехода от первого состояния ко второму, быть может, и требуется воздействие посторонних тел, все же этот переход возможен без того, чтобы в этих телах оставались какие-либо изменения. Если же $\mathfrak{B}$ для второго состояния меньше, чем для первого, то переход может произойти только в том случае, если при этом другие посторонние тела переходят в более вероятные состояния. Поскольку величина $RM\mathfrak{B}$, также отличающаяся от H только постоянным множителем и слагаемым, увеличивается и уменьшается вместе с $\mathfrak{B}$, про нее можно утверждать то же, что и про $\mathfrak{B}$. Но в нашем случае, где отношение теплоемкостей равно $1 \frac{2}{3}$, величина $RM\mathfrak{B}$ действительно

равна полной энтропии всего газа. Это сразу видно, если в согласующемся с опытом выражении (58) положить $\beta = 0$.

То, что в природе энтропия стремится к максимуму, доказывает, что при всяком взаимодействии реальных газов (диффузия, теплопроводность и т. д.) отдельные молекулы вступают во взаимодействие в согласии с законами вероятности или, по крайней мере, что реальные газы всегда ведут себя как воображаемые нами молекулярно-неупорядоченные газы.

Второе начало оказывается, таким образом, вероятностным законом. Правда, для того чтобы не затруднять изложение слишком большой общностью, до сих пор мы доказали это только для совершенно частного случая. Точно так же мы только наметили доказательство того, что для

до столкновения. Пусть прямая OG будет параллельна скорости C_1C молекулы m относительно молекулы m_1 до столкновения и пусть она в точке G пересекает шар единичного радиуса с центром в точке O (шар E). Пусть прямая OK имеет одинаковое направление с линией центров, проведенной от m к m_1 , и пересекает шар E в точке K . Тогда KOG есть угол, который мы обозначили через ϑ . Изменим положение прямой OK таким образом, чтобы угол ϑ увеличился на $d\vartheta$, а угол ε между плоскостями KOG и SOC_1 увеличился на $d\varepsilon$. Круг, изображенный на рис. 5, является сечением шара E этой последней плоскостью, которую можно выбрать в качестве плоскости чертежа, если представить себе оси координат, от которых мы теперь совершенно не зависим, лежащими как-то косо. Если углы ϑ и ε принимают все значения между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ и между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, то точка K описывает на шаре E элемент поверхности, площадь которого равна $\sin \vartheta d\vartheta d\varepsilon$. Мы можем, как было указано на стр. 53, выбрать его в качестве элемента поверхности $d\lambda$, так что, согласно формуле (18), мы получим:

$$dv = f d\omega F_1 d\omega_1 g \sigma^2 \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varepsilon dt.$$

Элементы объема $d\omega$ и $d\omega_1$, внутри которых лежат точки C и C_1 , мы оставляем пока без изменения и интегрируем выражение для dv по всем возможным значениям ϑ и ε , т. е., в силу упомянутых на стр. 43 условий, которым должен удовлетворять угол ϑ , по ϑ от 0 до $\pi/2$ и по ε от 0 до 2π . Обозначив результат интегрирования через dv_1 , получаем:

$$dv_1 = f d\omega F_1 d\omega_1 g \sigma^2 \pi dt^1). \quad (59)$$

¹⁾ Если в этой формуле подставить единицу вместо $f d\omega$, n вместо $F_1 d\omega_1$, c вместо g , единицу вместо dt , то для числа столкновений, которые испытала бы в единицу времени одна молекула, двигаясь с постоянной скоростью c среди одинаковых покоящихся молекул, число которых в единице объема равно n , она даст:

$$\nu_r = \pi n c^2 \sigma.$$

σ означает сумму радиусов движущейся молекулы и одной из покоящихся молекул. Путь, который в среднем проходила бы движущаяся молекула от одного столкновения до другого, был бы равен

$$\lambda_r = \frac{c}{\nu_r} = \frac{1}{\pi n \sigma^2}. \quad (60)$$

Это дает, следовательно, полное число столкновений молекулы m с молекулой m_1 в единице объема за время dt , происходящих таким образом, что до столкновения

1) точка скорости молекулы m лежит в элементе объема $d\omega$,

2) точка скорости молекулы m_1 лежит в элементе объема $d\omega_1$.

Условие (15) мы отбросили; следовательно, направление линии центров не подчиняется уже никаким ограничивающим условиям. Обозначим теперь угол COC_1 на рис. 5 через φ , закрепим точку C , а точку C_1 будем перемещать таким образом, чтобы прямая OC_1 принимала все значения между c_1 и $c_1 + dc_1$, а угол φ — все значения между φ и $\varphi + d\varphi$. Мы получим, таким образом, обозначенный на рис. 5 через $d\sigma$ элемент поверхности площади $c_1 dc_1 d\varphi$, находящийся на расстоянии $C_1A = c_1 \sin \varphi$ от прямой OC . Если вращать этот элемент поверхности вокруг прямой OC как оси, не изменяя его положения относительно этой прямой, то он опишет кольцо R объема $2\pi c_1^2 \sin \varphi dc_1 d\varphi$. Интегрирования по φ и по c_1 каждый раз можно производить одинаковым образом, где бы ни лежала точка скорости C_1 молекулы m_1 внутри кольца R . Общее число dv_2 столкновений, происходящих за время dt в единице объема между молекулой m и молекулой m_1 таким образом, что при этом точка скорости молекулы m лежит, как и прежде, в элементе объема $d\omega$, а точка скорости молекулы m_1 находится где-то внутри кольца R , мы найдем, если проинтегрируем выражение dv_1 относительно $d\omega_1$ по всем элементам объема кольца R , т. е. если в dv_1 мы положим просто

$$d\omega_1 = 2\pi c_1^2 \sin \varphi dc_1 d\varphi.$$

В результате получается:

$$dv_2 = 2\pi^2 f d\omega F_1 c_1^2 g \sigma^3 \sin \varphi dc_1 d\varphi dt. \quad (61)$$

Для того чтобы отказаться также от всяких ограничивающих условий относительно величины и направления скорости c_1 , нужно проинтегрировать при постоянном c по всем возможным значениям φ и c_1 , т. е. по φ от 0 до π , а по c_1

от 0 до ∞ ; мы получим:

$$dv_3 = 2\pi^2 \sigma^2 dt f d\omega \int_0^\infty \int_0^\pi F_1 c_1^2 g \sin \varphi dc_1 d\varphi. \quad (62)$$

Поскольку $g^2 = c^2 + c_1^2 - 2cc_1 \cos \varphi$, $\sin \varphi d\varphi = g dg/cc_1$, имеем:

$$\int_0^\pi g \sin \varphi d\varphi = \frac{g_\pi^3 - g_0^3}{3cc_1}.$$

При $\varphi = \pi$ относительная скорость g_π равна $c + c_1$. При $\varphi = 0$, однако, относительная скорость g_0 равна $c - c_1$ при $c_1 < c$ и $c_1 - c$ при $c_1 > c$. Следовательно,

$$\int_0^\pi g \sin \varphi d\varphi = \frac{2(c_1^3 + 3c^2)}{3c} \quad \text{при } c_1 < c$$

и

$$= \frac{2(c^2 + 3c_1^2)}{3c_1} \quad \text{при } c_1 > c.$$

Поэтому интегрирование по c_1 в формуле (62) нужно разбить на две части, и мы получим ¹⁾:

$$dv_3 = \frac{4}{3} \pi^2 \sigma^2 f d\omega dt \left[\int_0^c F_1 c_1^2 \frac{c_1^2 + 3c^2}{c} dc_1 + \right. \\ \left. + \int_c^\infty F_1 c_1^2 \frac{c^2 + 3c_1^2}{c_1} dc_1 \right]. \quad (63)$$

¹⁾ Если в формуле (61) написать n_1 вместо $4\pi F_1 c_1^2 dc_1$, единицу вместо dt и вместо $f d\omega$ и выполнить интегрирование по φ от нуля до π точно так же, как в тексте, то получится число ν столкновений молекулы m с молекулами m_1 за единицу времени, если она движется с постоянной скоростью c . При этом предполагается, что в единице объема находится n_1 молекул m_1 , которые движутся все с одинаковой скоростью c_1 , но во всевозможных

Величина $d\nu_3$ представляет, таким образом, полное число столкновений, которые испытывают за время dt содержащиеся в единице объема молекулы m , точка скорости которых лежит в элементе объема $d\omega$ и число которых равно $f d\omega$, с какими бы то ни было молекулами m_1 , без всяких ограничений. Если разделить число $d\nu_3$ на число $f d\omega$, обозначив это отношение через $\nu_c dt$, то мы получим вероятность того, что молекула m , скорость которой равна c , столкнется в течение времени dt с молекулой m_1 . Иначе говоря, только что определенное отношение

$$\nu_c dt = \frac{d\nu_3}{f d\omega} \quad (64)$$

указывает, какая часть из очень большого числа A молекул m , движущихся со скоростью c в смеси газов, столкнется за время dt с молекулами m_1 .

Мы можем также сказать так: представим себе молекулу m , движущуюся постоянно с одной и той же скоростью c в смеси газов. Пусть после каждого столкновения ее скорость сразу же снова приводится какой-то внешней причиной

направлениях. После выполнения интегрирований получаем:

$$\left. \begin{aligned} \nu' &= \frac{\pi \sigma^2 n_1}{3c} (c_1^2 + 3c^2) \quad \text{при } c_1 < c, \\ \nu' &= \frac{\pi \sigma^2 n_1}{3c_1} (c^2 + 3c_1^2) \quad \text{при } c_1 > c. \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Если при этом молекулы m_1 и m одинаковы и их содержится n в единице объема и если, далее, $c = c_1$ и s — одинаковый для всех молекул диаметр, то для числа столкновений, которые испытывает за единицу времени молекула с такими же молекулами, движущимися с одинаковыми скоростями во всех направлениях, получается значение

$$\nu'' = \frac{4}{3} \pi n s^2 c, \quad (66)$$

а средний путь (от одного столкновения до другого) будет:

$$\lambda_{\text{Клауз}} = \frac{c}{\nu''} = \frac{3}{4\pi n s^2} = \frac{3}{4} \lambda_r \quad (67)$$

к значению c , а также и распределение скоростей в смеси газов пусть этой молекулой не нарушается. Тогда $v_c dt$ было бы вероятностью того, что за время dt эта молекула столкнется с молекулой m_1 , и следовательно, v_c указывало бы, сколько раз в среднем она будет сталкиваться с молекулой m_1 за единицу времени. Уравнения (63) и (64) после подстановки в них значения F_1 из уравнения (42) дают:

$$\begin{aligned} v_c &= \frac{4}{3} n_1 \sigma^2 \sqrt{\pi h^3 m_1^3} \left[\int_0^c c_1^2 e^{-h m_1 c_1^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c} dc_1 + \right. \\ &\quad \left. + \int_c^\infty c_1^2 e^{-h m_1 c_1^2} \frac{c^2 + 3c_1^2}{c_1} dc_1 \right] = \\ &= \frac{4}{3} n_1 \sigma^2 \sqrt{\pi h^3 m_1^3} \left[\left(2h m_1 c^3 + \frac{3}{2} \right) \frac{1}{h^2 m_1^2} e^{-h m_1 c^2} + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^c c_1^2 e^{-h m_1 c_1^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c} dc_1 \right], \quad (69) \end{aligned}$$

откуда, поскольку

$$\int c_1^{2n} e^{-\lambda c_1^2} dc_1 = -\frac{1}{2\lambda} c_1^{2n-1} e^{-\lambda c_1^2} + \frac{2n-1}{2\lambda} \int c_1^{2n-2} e^{-\lambda c_1^2} dc_1,$$

Это — вычисленное Клаузиусом значение средней длины пути, которое численно немного отличается от приведенного в тексте значения, вычисленного Максвеллом.

Если в единице объема имеется n молекул с диаметром s и n_1 молекул с диаметром $s_1 = 2s - s$ и все молекулы движутся во всевозможных направлениях, причем n молекул движутся с одинаковой скоростью c , а n_1 молекул — с другой, но тоже одинаковой для всех молекул второго сорта, скоростью c_1 , то одна из n молекул испытает в секунду $v' + v''$ столкновений, и ее средний путь равен

$$\lambda' = \frac{c}{v' + v''} = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{3c^2}{4\pi n s^2 c^2 + \pi \sigma^2 n_1 (c_1^2 + 3c^2)} & \text{при } c_1 < c, \\ \frac{3cc_1}{4\pi n s^2 c c_1 + \pi \sigma^2 n_1 (c^2 + 3c_1^2)} & \text{при } c_1 > c. \end{array} \right\} \quad (68)$$

имеем:

$$\nu_c = n_1 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi}{hm_1}} \left[e^{-hm_1 c^2} + \frac{2hm_1 c^2 + 1}{c \sqrt{hm_1}} \int_0^{c \sqrt{hm_1}} e^{-x^2} dx \right]. \quad (70)$$

Если вместо величин, относящихся ко второму сорту молекул, подставить величины, относящиеся к первому сорту, т. е. вместо n_1 , m_1 и σ подставить величины n , m и s , то полученная только что величина ν_c перейдет в

$$\nu_c = ns^2 \sqrt{\frac{\pi}{hm}} \left[e^{-hmc^2} + \frac{2hmc^2 + 1}{c \sqrt{hm}} \int_0^{c \sqrt{hm}} e^{-x^2} dx \right]. \quad (71)$$

Число ν_c показывает, сколько раз рассмотренная только что молекула m , которая движется в газовой смеси с постоянной скоростью c , сталкивается в среднем в единицу времени с другой молекулой m .

Величина dn_c , которую дает уравнение (43), показывает, сколько из находящихся в единице объема n молекул m имеет в среднем скорость, лежащую в пределах от c до $c + dc$. Следовательно, dn_c/n представляет вероятность того, что скорость одной из молекул m лежит в этих пределах, и если проследить за молекулой m в течение достаточно длительного промежутка времени T , то та часть времени T , в течение которой скорость молекулы лежит между c и $c + dc$, будет равна $T dn_c/n$. Согласно найденному выше, за это время молекула m соударяется $\nu_c T dn_c/n$ раз с молекулой m_1 и $\nu_c T dn_c/n$ раз с другой молекулой m . Таким образом, всего за время T каждая молекула m в среднем столкнется

$(T/n) \int \nu_c dn_c$ раз с молекулой m_1 и $(T/n) \int \nu_c dn_c$ раз с другой молекулой m . Следовательно, за единицу времени каждая молекула m в среднем столкнется всего $\nu = (1/n) \int \nu_c dn_c$ раз с молекулой m_1 и $\mu = (1/n) \int \nu_c dn_c$ раз с молекулой m , т. е. вообще испытает столкновение $(\nu + \mu)$ раз.

Интегрирование формулы (69) дает:

$$\nu = \frac{16}{3} n_1 s^2 \hbar^3 \sqrt{m^3 m_1^3} (I_1 + I_2),$$

где

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^\infty e^{-\hbar m c^2} c^2 dc \int_c^\infty c_1^2 e^{-\hbar m_1 c_1^2} \frac{c^2 + 3c_1^2}{c_1} dc_1 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2 m_1^2} \int_0^\infty e^{-\hbar (m+m_1) c^2} c^2 dc \left(2\hbar m_1 c^2 + \frac{3}{2} \right) = \\ &= \frac{3(m+3m_1)}{8m_1^2} \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^7 (m+m_1)^5}}, \\ I_2 &= \int_0^\infty e^{-\hbar m c^2} c^2 dc \int_0^c c_1^2 e^{-\hbar m_1 c_1^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c} dc_1. \end{aligned}$$

В последнем интеграле c должно пробегать все значения от нуля до бесконечности, а c_1 — все значения, меньшие данного c . Поэтому, если переставить порядок интегрирования, то c_1 должно принимать все значения от нуля до бесконечности, а c — все значения, большие чем c_1 , при данном c_1 . Тогда

$$I_2 = \int_0^\infty e^{-\hbar m_1 c_1^2} c_1^2 dc_1 \int_{c_1}^\infty c^2 e^{-\hbar m c^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c} dc.$$

Так как в определенном интеграле переменные интегрирования можно обозначать как угодно, буквы c и c_1 здесь можно поменять местами. Но тогда для I_2 получается выражение, которое отличается от выражения для I_1 только тем, что буквы m и m_1 поменялись местами. Следовательно, мы получим I_2 , если в I_1 поменяем местами буквы m и m_1 , откуда получается:

$$I_2 = \frac{3(m_1+3m)}{8m^2} \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^7 (m+m_1)^5}}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \nu &= 2\sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{\pi(m+m_1)}{hmm_1}} = \pi\sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}} \cdot \bar{c} = \\ &= \pi\sigma^2 n_1 \sqrt{(\bar{c})^2 + (\bar{c}_1)^2} = 2\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sigma^2 n_1 \sqrt{\bar{c}^2 + \bar{c}_1^2}. \end{aligned} \quad (72)$$

Если вместо n_1 , m_1 , σ_1 написать n , m , s , то имеем:

$$\pi = 2ns^2 \sqrt{\frac{2\pi}{mh}} = \pi ns^2 \bar{c} \sqrt{2}. \quad (73)$$

Поскольку в единице объема содержится n молекул m , каждая из которых за единицу времени сталкивается ν раз с молекулой m_1 , всего в единице объема между молекулой m и молекулой m_1 происходит

$$\nu n = 2\sigma^2 nn_1 \sqrt{n} \sqrt{\frac{m+m_1}{hmm_1}} \quad (74)$$

столкновений в единицу времени. Но для одного столкновения между двумя молекулами m всегда требуются две молекулы одного сорта; поэтому в единице объема за единицу времени происходит

$$\frac{\nu n}{2} = s^2 n^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}} \quad (75)$$

столкновений двух молекул m . Совершенно аналогичное выражение справедливо для столкновений молекул m_1 друг с другом.

§ 10. Средние длины пути

Пусть снова в единице объема содержится n молекул m ; пусть скорость первой из них равна c_1 , второй c_2 и т. д. Тогда $\bar{c}_s = (c_1 + c_2 + \dots)/n$ есть средняя скорость. Назовем ее здесь числовым средним. Поскольку все стационарно, $\bar{c}_s$ не меняется со временем. Поэтому, умножая

последнее уравнение на dt и интегрируя по очень большому времени T , получим:

$$nT \bar{c}_z = \int_0^T c_1 dt + \int_0^T c_2 dt + \dots$$

Так как в течение очень большого времени все молекулы ведут себя одинаково, то все слагаемые справа равны друг другу, откуда следует, что $\bar{c}_z = \bar{c}_t$, где

$$\bar{c}_t = \frac{1}{T} \int_0^T c dt$$

представляет временное среднее скорости молекулы. Выражение

$$\int_0^T c dt = T \bar{c}_t$$

равно сумме всех путей, которые молекула проходит за время T . Но так как за время T молекула сталкивается с другой молекулой $T(v+n)$ раз, средний путь, который она проходит между двумя последовательными столкновениями (арифметическое среднее всех путей между каждыми двумя последовательными столкновениями), равен

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{v+n} = \frac{1}{\pi \left(c^2 n_1 \sqrt{\frac{m+m_1}{m}} + s^2 n \sqrt{2} \right)}. \quad (76)$$

Мы можем не различать числовое и временное среднее, так как они равны друг другу. Такое же значение для λ мы, разумеется, получим, если возьмем среднее из всех путей, которые проходят за единицу времени все находящиеся в единице объема молекулы m между каждыми двумя соседними столкновениями. Для простого газа

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{n} = \frac{1}{\pi n s^2 \sqrt{2}} = \frac{\lambda_r}{\sqrt{2}}. \quad (77)$$

Это значение в $2\sqrt{2}/3$ раз больше вычисленного Клаузиусом значения $\lambda_{\text{Клауз}}$ (ср. формулы (60) и (67)).

Рассматривавшаяся ранее молекула, которая все время движется с одинаковой скоростью c в смеси газов, прошла бы за единицу времени путь c , и так как за это время она $(v_c + n_c)$ раз столкнется с другими молекулами, то от одного до другого столкновения она проходит в среднем путь

$$\lambda_c = \frac{c}{v_c + n_c} \quad (78)$$

Поскольку всякая молекула m , движущаяся в какой-либо определенный момент времени в смеси газов со скоростью c , находится в таких же условиях, λ_c есть также путь, который проходит в среднем такая молекула от этого момента до своего ближайшего столкновения. Если в какой-то определенный момент времени мы имеем очень много молекул m и все они движутся в смеси газов со скоростью c , то, взяв среднее из всех путей, которые проходит каждая из них с указанного момента до ближайшего столкновения, мы получим снова величину, равную λ_c . То же самое будет, конечно, также справедливо, если мы будем двигаться по времени в обратном направлении. Пусть в какой-то определенный момент t в смеси газов очень много молекул m имеют скорость c . Если мы теперь зададимся вопросом, каков отрезок, который в среднем они пройдут с момента их последнего столкновения до интересующего нас момента t , то мы опять-таки получим значение λ_c .

¹⁾ После подстановки значений v_c и n_c легко увидеть, что при возрастании c величина λ_c стремится к пределу λ_r (уравнение (60)). Действительно, если рассматриваемая молекула имеет очень большую скорость, то все остальные молекулы ведут себя почти так, как если бы они находились в покое. Средняя длина пути, конечно, не изменится, если все скорости увеличатся или уменьшатся в одинаковой степени, а все прочее останется неизменным. Таким образом, для простого газа при неизменной плотности λ не меняется с изменением температуры, если рассматривать молекулы как бесконечно мало деформируемые тела.

С этим связано заслуживающее упоминания ложное заключение, разъясненное Клаузиусом. Рассмотрим снова молекулу m , которая движется в смеси газов в течение очень большого промежутка времени с постоянной скоростью c . Пусть в какой-то момент времени t молекула находится в точке B . Отыщем расстояние точки B от места, где молекула испытала столкновение в последний раз до момента t , и возьмем среднее из этих расстояний для всех возможных положений точки B . Оно будет равно λ_c .

Точно так же мы можем отыскать расстояние точки B от места, где молекула столкнулась в первый раз после момента t . Среднее из этих расстояний будет снова равно λ_c . Но так как сумма расстояний точки B от мест ближайшего предшествующего и ближайшего последующего столкновений равна пути между этими столкновениями, то можно было бы подумать, что средний путь между всякими двумя соседними столкновениями равен $2\lambda_c$. Однако это заключение неправильно, так как вероятность того, что точка B лежит на более длинном отрезке, больше вероятности нахождения этой точки на более коротком отрезке. Поэтому если взять среднее из всех путей, лежащих между любыми двумя соседними столкновениями, то более короткие отрезки пути будут встречаться относительно чаще, чем в том случае, когда точке B придаются всевозможные положения на общем пути молекулы m и затем берется среднее из различных расстояний точки B от ближайших к ней мест столкновения вперед или назад.

Быть может, тривиальный пример проиллюстрирует это лучше, чем длинный вывод. Сделаем подряд много бросков правильной игральной костью. Между каждыми двумя бросками, при которых выпадает кверху единица, будет в среднем лежать пять других бросков. Рассмотрим какой-то интервал J между двумя бросками, следующими друг за другом. Между интервалом J и ближайшим следующим броском, при котором сверху оказывается единица, будет лежать в среднем, конечно, снова пять других бросков, а вовсе не $2^{1/2}$. Точно так же между интервалом

J и ближайшим предшествующим броском, дающим сверху единицу.

Тэт определил среднюю длину пути λ несколько иным способом. Мы только что видели, что в определенный момент t в единице объема находится dn_c молекул, скорость которых лежит между c и $c+dc$, и что все эти молекулы от этого момента до их ближайшего столкновения в среднем проходят путь λ_c . Поэтому, если мы рассмотрим вообще все n молекул m , которые в этот момент находятся в единице объема, и возьмем среднее из всех путей, которые проходит каждая из них от этого момента до своего ближайшего столкновения, то мы найдем значение

$$\lambda_T = \frac{1}{n} \int \lambda_c dn_c = \frac{1}{n} \int \frac{c dn_c}{c_c + n_c}. \quad (79)$$

Это дает после подстановки значений (70) и (71) и некоторых совсем простых преобразований:

$$\lambda_T = \frac{1}{\pi n s^2} \int_0^\infty \frac{4x^2 e^{-x^2} dx}{\psi(x) + \frac{n_1 s^2}{n s^2} \psi\left(x \sqrt{\frac{m_1}{m}}\right)}, \quad (80)$$

причем

$$\psi(x) = \frac{1}{x} e^{-x^2} + \left(2 + \right) \int_0^x e^{-x^2} dx. \quad (81)$$

Если имеется газ, состоящий лько из молекул m , то выражение (80) сводится к

$$\lambda_T = \frac{1}{\pi n s^2} \int_0^\infty \frac{4x^2 e^{-x^2} dx}{\psi(x)}.$$

Значение определенного интеграла я нашел равным 0,677464 ¹⁾.

¹⁾ Boltzmann, Wiener Sitzungsber. 96, 905, Oktober 1887.

Тэт получил значение, совпадающее в первых трех десятичных знаках ¹⁾).

Таким образом,

$$\lambda_T = \frac{0.677464}{\pi n s^2}. \quad (82)$$

Легко видеть, что величина λ_T должна быть несколько меньше среднего значения, обозначенного ранее через λ . Действительно, λ — это среднее значение всех путей, которые проходят все молекулы m , находящиеся в единице объема, за единицу времени. При этом арифметическое среднее охватывает столько путей каждой молекулы, сколько она испытывает столкновений за единицу времени. В методе же Тэта для каждой молекулы учитывается только один единственный путь. Но так как более быстрые молекулы соударяются чаще, а также проходят в среднем от одного столкновения до другого более длинные пути, чем молекулы медленные, то при первом методе более длинные пути учитываются относительно чаще. Поэтому среднее также должно получиться больше, чем при втором методе.

Наконец, Тэт указал на то, что средний путь можно было бы также определить как произведение времени, протекающего в среднем между двумя столкновениями, на среднюю скорость, что дало бы

$$\bar{c} \cdot \int \frac{dn_c}{c_c + n_c},$$

откуда для одного газа следует:

$$0,734/\pi n s^2.$$

Подобным же образом возможны и различные определения среднего времени между двумя столкновениями; однако мы, пожалуй, и без того слишком долго задержались на второстепенных вопросах, что можно оправдать только стремлением к возможно более полному выяснению основных понятий ^[14].

¹⁾ Tait, Edinb. Trans. 33, 74 (1886).

Если мы получили для средней длины пути различные значения, то, само собой разумеется, в этом вовсе не повинна неточность вычислений. Каждое значение является точным, если исходить из соответствующего определения. Если какое-то точно выполненное вычисление приводит к конечной формуле, содержащей среднюю длину пути, то из самого вычисления должно быть видно, какое из определений этой длины подразумевается в данном случае. Только если вычисление, которое привело к формуле, было неточным, это может оставаться под сомнением.

§ 11. Основное уравнение для переноса какой-либо величины молекулярным движением

Рассмотрим вертикальный цилиндрический столб простого газа, молекулы которого имеют массу m . Проведем вертикально вверх ось z и назовем плоскость $z = z_0$ основанием, а плоскость $z = z_1$ — крышкой газового столба. Мы будем обыкновенно считать, что расстояние между этими плоскостями мало по сравнению с поперечным сечением газового столба, чтобы можно было пренебречь влиянием стенок, ограничивающих газовый столб по бокам. Пусть Q будет произвольная величина, которой газовая молекула может обладать в различных количествах. Пусть, далее, крышка сосуда обладает тем свойством, что каждая молекула, в каком бы состоянии она ни находилась до столкновения, после отражения от крышки в среднем обладает количеством G_1 рассматриваемой величины Q . Точно так же пусть по отражении от основания каждая молекула обладает в среднем количеством G_0 этой величины.

Если бы, например, молекулы были шарами диаметра s , проводящими электричество, а крышка и основание были двумя металлическими пластинами, потенциалы которых постоянно поддерживаются равными единице и нулю, то каждая молекула отражалась бы от основания, будучи незаряженной, а от крышки — заряженной количеством электричества $s/2$. Следовательно, в этом случае величина Q была бы количеством электричества и мы имели бы про-

цесс электропроводности. Если бы основание находилось в покое, а крышка передвигалась в своей собственной плоскости в направлении оси абсцисс, то мы имели бы процесс внутреннего трения и Q было бы количеством движения в направлении оси абсцисс. Если бы крышка и основание постоянно поддерживались при двух различных температурах, то мы имели бы теплопроводность в газе.

Мы будем предполагать для определенности, что G_1 больше, чем G_0 . Пусть при каком-то z , т. е. в каком-то слое газа, лежащем между основанием и крышкой параллельно плоскости xu , который мы всегда будем называть слоем z , каждая молекула имеет в среднем количество $G(z)$ величины Q . Представим себе в этом слое участок AB , площадью равный единице. Молекулы, проходящие через AB сверху вниз, испытывают последнее столкновение перед своим переходом через AB в слое, расположенном выше. Мы будем говорить коротко, что молекулы приходят из этого более высокого слоя. Поэтому в среднем они будут обладать количеством величины Q большим, чем $G(z)$. Молекулы, которые проходят через AB в обратном направлении, снизу вверх, переносят в среднем меньшее количество этой величины, так что в целом за единицу времени сверху вниз будет переноситься на Γ большее количество величины Q , чем снизу вверх. Определение этого количества Γ и составляет нашу ближайшую задачу.

Рассмотрим из всех наших молекул газа только те, скорость которых лежит между c и $c + dc$. Пусть в единице объема содержится dn_c таких молекул. Согласно формуле (38),

$$dn_{c,\vartheta} = \frac{dn_c \sin \vartheta d\vartheta}{2}$$

из них будут двигаться таким образом, что направление их скорости образует с направлением отрицательной оси z угол, лежащий между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Каждая из этих молекул за время dt проходит путь длиной $c dt$, образующий с отрицательной осью z угол ϑ ,

Поэтому за время dt через AB пройдет как раз столько из рассматриваемых молекул, сколько их к началу времени dt находится в косом цилиндре с основанием AB и высотой (а следовательно, и объемом) $c \cos \vartheta dt$. Но это последнее число равно

$$\frac{dn_c}{2} c \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta dt$$

(ср. вывод формулы (3) в § 2).

Таким образом, в стационарном состоянии за единицу времени через элемент поверхности AB сверху вниз пройдет

$$d\mathcal{N} = \frac{1}{2} dn_c c \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$$

молекул, величина скорости которых лежит между c и $c + dc$, а угол между ее направлением и отрицательной осью z — между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Если мы рассмотрим какую-то из этих молекул, проходящую в момент t через AB , и обозначим через λ' путь, который она прошла от своего последнего столкновения до момента t , то очевидно, что она пришла из слоя, z -я координата которого равна $z + \lambda' \cos \vartheta$ и в котором каждая молекула обладает в среднем количеством $G(z + \lambda' \cos \vartheta)$ величины Q . Следовательно, это количество переносится через AB , и мы можем положить его равным

$$G(z) + \lambda' \cos \vartheta \frac{\partial G}{\partial z},$$

поскольку λ' мало.

Таким образом, все рассмотренные выше $d\mathcal{N}$ молекул переносят через AB сверху вниз количество

$$d\mathcal{N} \cdot G(z) + \frac{\partial G}{\partial z} \cos \vartheta \sum \lambda',$$

где $\sum \lambda'$ означает сумму путей всех $d\mathcal{N}$ молекул. Мы можем положить $\sum \lambda'$ равным произведению числа $d\mathcal{N}$ этих молекул на средний путь одной из них. Но согласно замечанию, которое следует в тексте непосредственно после вывода формулы (78), этот средний путь равен величине,

которую мы все время обозначали через λ_c . Следовательно, $\sum \lambda' = \lambda_c d\mathcal{N}$, и для количества величины Q , которое переносится сверху вниз за единицу времени $d\mathcal{N}$ молекулами через единицу площади, получается:

$$d\mathcal{N} \left[G(z) + \lambda_c \cos \vartheta \frac{\partial G}{\partial z} \right].$$

Подставив вместо $d\mathcal{N}$ его значение и учитывая, что dn_c , λ_c , G и $\partial G/\partial z$ не зависят от ϑ , проинтегрируем по ϑ от 0 до $\pi/2$. Тогда для общего количества величины Q , которое переносится сверху вниз через единицу площади за единицу времени молекулами, скорость которых лежит в пределах от c до $c + dc$, мы получим значение:

$$\frac{c}{4} dn_c G(z) + \frac{\lambda_c dn_c}{6} \frac{\partial G}{\partial z}. \quad (83)$$

Совершенно аналогично мы находим, что молекулы, скорости которых лежат в этих пределах, переносят снизу вверх через единицу площади в единицу времени количество

$$\frac{c}{4} dn_c G(z) - \frac{\lambda_c dn_c}{6} \frac{\partial G}{\partial z}. \quad (84)$$

Таким образом, все вообще молекулы, скорость которых лежит в пределах от c до $c + dc$, переносят за единицу времени через единицу площади сверху вниз на

$$d\Gamma = \frac{\lambda_c dn_c}{3} \frac{\partial G}{\partial z} \quad (85)$$

большее количество величины Q , чем в обратном направлении. Если предположить для упрощения, что все молекулы имеют одинаковую скорость c , то скорость всех вообще имеющихся молекул лежит между пределами c и $c + dc$. Поэтому вместо dn_c следует подставить число n молекул в единице объема, а вместо λ_c — просто среднюю длину пути каждой из этих молекул. Тогда $d\Gamma$ будет совпадать с суммарным переносом Γ величины Q , осуществляемым молекулами за единицу времени через единицу площади.

Мы получаем, таким образом,

$$\Gamma = \frac{n}{3} c \lambda \frac{\partial G}{\partial z} = \frac{c}{4\pi s^2} \frac{\partial G}{\partial z}, \quad (86)$$

так как здесь применяется выражение для средней длины пути, полученное Клаузиусом.

Если не предполагать для упрощения, что все молекулы имеют одинаковую скорость, то мы получим Γ , интегрируя полученное выше значение для $d\Gamma$ по всем возможным значениям c . Поскольку имеется газ одного только сорта, уравнение (78) дает:

$$\lambda_c = \frac{c}{n_c}.$$

Подставляя вместо n_c и dn_c их значения из уравнений (71) и (43), получим после некоторых легких преобразований:

$$\Gamma = \frac{1}{3\pi s^2} \frac{1}{\sqrt{hm}} \frac{\partial G}{\partial z} \int_0^\infty \frac{4x^3 e^{-x^2} dx}{\psi(x)}, \quad (87)$$

причем $\psi(x)$ — функция x , определяемая уравнением (81).

Для определенного интеграла я нашел при помощи механической квадратуры значение 0,838264¹⁾. Тэт вычислил его впоследствии еще раз с точностью до трех десятичных знаков, которые совпали с моим значением²⁾.

Из уравнений (44), (45) и (47) вытекает:

$$\frac{1}{\sqrt{hm}} = c_w = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \bar{c} = \sqrt{\frac{2}{3}} V \bar{c}^2.$$

Точно так же из уравнений (67), (77) и (82) вытекает:

$$\frac{1}{\pi s^2} = \lambda n \sqrt{2} = \frac{n \lambda_T}{0,677464} = \frac{4}{3} n \lambda_{\text{Клауз.}}$$

Если вместо $1/\sqrt{hm}$ и $1/\pi s^2$ подставить любое из этих значений, то каждый раз мы получим уравнение вида

$$\Gamma = kn c \lambda \frac{\partial G}{\partial z}, \quad (88)$$

¹⁾ L. Boltzmann, Wiener Sitzungsber. 84, 45, 17 Juni 1881.

²⁾ Tait, Edinb. Trans. 33, 260 (1887).

где c означает либо наиболее вероятную, либо среднюю скорость, либо корень квадратный из среднего квадрата скорости; λ означает среднюю длину пути по определению Максвелла, Тэта или Клаузиуса, а k — численный коэффициент, разный для каждого из этих случаев. Если под c понимать среднюю скорость и под λ — среднюю длину пути по определению Максвелла, то получается:

$$k = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} \frac{4x^3}{\psi(x)} e^{-x^2} dx = 0,350271. \quad (89)$$

Таким образом, коэффициент лишь немного отличается от коэффициента $\frac{1}{3}$ формулы (86).

§ 12. Электропроводность и внутреннее трение газов

Мы умышленно рассмотрим сперва случай, когда величина Q не является чисто механическим свойством молекул.

Пусть основание и крышка сосуда представляют собой две пластины, хорошо проводящие электричество и постоянно поддерживаемые при потенциалах 0 и 1. Пусть расстояние между основанием и крышкой равняется единице. Влиянием стенок, как всегда, пренебрегаем. Мы рассматриваем эту задачу просто как учебный пример и поэтому можем предположить, что молекулы газа шарообразные и являются хорошими проводниками электричества, а также что их электрический заряд не влияет на молекулярное движение, не утверждая при этом, конечно, что эти условия могут быть осуществлены в природе. Тогда G есть электричество, накопленное на одной молекуле. Для молекул, отраженных от основания, эта величина имеет значение $G_0 = 0$, для молекул же, отраженных от крышки, — значение $G_1 = s/2$. Действительно, для последних электрический потенциал внутри и на внешней поверхности должен быть равен единице. Но этот электрический потенциал равен количеству электричества G_1 , деленному на радиус $s/2$.

Для того чтобы состояние было стационарным, нужно, чтобы Γ имело одно и то же значение для каждого

поперечного сечения. Поскольку мы приняли, что электризация не искажает молекулярного движения, другие величины, встречающиеся в уравнении (88), также имеют для всех поперечных сечений одинаковое значение, и из этого уравнения следует, что $\partial G/\partial z$ не зависит от z . Если, к тому же, расстояние между крышкой и основанием равно единице, то имеем:

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{s}{2}.$$

Таким образом, согласно формуле (38) за единицу времени через единицу площади молекулы переносят сверху вниз на

$$\Gamma = \frac{k}{2} n c \lambda s \quad (90)$$

большее количество электричества, чем в обратном направлении. При наших (правда, не доказанных) предположениях это и была бы электропроводность газа [15].

Рассмотрим теперь другой пример.

Пусть основание находится в покое, а крышка передвигается с постоянной скоростью в своей собственной плоскости в направлении оси абсцисс. Тогда молекулы газа вблизи крышки будут увлекаться в направлении оси абсцисс, а вблизи основания — удерживаться на месте. Средняя составляющая скорости молекулы в направлении оси абсцисс, т. е. видимая скорость газа в этом направлении, будет, таким образом, возрастать с увеличением координаты z . Пусть для слоя z ее значение будет u . Под G мы будем теперь понимать среднее количество движения mu одной молекулы в направлении оси абсцисс и получим поэтому:

$$\frac{\partial G}{\partial z} = m \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \Gamma = k n c \lambda m \frac{\partial u}{\partial z} = k p c \lambda \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Обозначим всю массу газа между основанием и слоем z через M , а скорость ее центра тяжести в направлении оси абсцисс — через $\bar{x}$. Тогда

$$\bar{x} = \frac{\sum m \xi}{M},$$

где $\sum m\dot{x}$ означает сумму количеств движения всех материальных частиц в направлении оси абсцисс. За единицу времени через единицу площади молекулярным движением в газе переносится вниз на Γ большее количество движения, чем вверх. Поэтому за время dt величина $\sum m\dot{x}$ увеличится благодаря молекулярному движению на

$$\Gamma\omega dt,$$

в то время как M останется неизменным. Здесь ω означает площадь поперечного сечения рассматриваемого газового цилиндра. Тогда $\dot{x}$ увеличится вследствие молекулярного движения на

$$d\dot{x} = \frac{1}{M} \Gamma\omega dt.$$

Такое же увеличение получилось бы, если бы на газ действовала сила $Md\dot{x}/dt$. Для того чтобы состояние было стационарным, снаружи на массу газа M должна действовать равная по величине, но противоположно направленная сила. Эта сила может исходить только от основания, и, поскольку действие равно противодействию, газ будет обратно действовать на основание в направлении положительной оси абсцисс с силой

$$M \frac{d\dot{x}}{dt} = \Gamma\omega = k\rho c\lambda\omega \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Эта сила называется трением газа. Она пропорциональна площади ω и производной тангенциальной скорости u по нормали z .

Множитель пропорциональности называется коэффициентом трения. Его значение равно

$$\Re = k\rho c\lambda. \quad (91)$$

Эксперименты Максвелла ¹⁾, О. Е. Мейера ²⁾ и Кундта и Варбурга ³⁾ дали для воздуха при 15° С и нормальном

¹⁾ Maxwell, Phil. Trans. 156, 249 (1886); Scient. pap. II, 24,

²⁾ O. E. Meyer, Pogg. Ann. 148, 226 (1873).

³⁾ Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155, 539 (1875).

положении барометра почти согласованно значение

$$\mathfrak{N} = 0,00019 \frac{\text{грамм-масса}}{\text{см} \cdot \text{сек}}.$$

Поскольку кислород и азот ведут себя примерно одинаково, а, кроме того, формула только приближенно правильна, мы можем положить это значение также равным и коэффициенту трения азота. Мы нашли для него при 0°C $\sqrt{\bar{c}^2} = 492 \text{ м-сек}^{-1}$. Поскольку $\bar{c} = 2 \sqrt{2\bar{c}^2/3\pi}$ и так как $\bar{c}$ пропорционально корню из абсолютной температуры, для азота при 15° получается

$$\bar{c} = 467 \text{ м-сек}^{-1}.$$

Если в формуле (91) под c понимать среднюю скорость, то следует окончательно положить $k = 0,350271$, и получается приблизительно

$$\lambda = 0,00001 \text{ см.}$$

Для числа же столкновений, которые испытывает в секунду одна молекула азота, при 15°C и нормальном положении барометра получается

$$n = \frac{\bar{c}}{\lambda} = 4700 \text{ миллионов.}$$

Согласно формуле (77)

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n s^2};$$

следовательно, величины n и s не могут быть определены отсюда по отдельности. Это удастся, однако, если можно задать еще одно соотношение между этими величинами.

Согласно Лосмидту¹⁾ это соотношение можно получить при помощи следующих соображений, допустимость которых Лосмидт оправдывает, рассматривая молекулярные объемы самых различных веществ. Объем молекулы, рассматриваемой как сплошной шар, равен $\pi s^3/6$. Если не

¹⁾ Loschmidt, Wiener Sitzungsber. 52, 395 (1865).

представлять себе молекулы построенными таким простым образом, то это значение соответствует объему шара с диаметром, равным расстоянию, до которого сближаются в среднем центры тяжести двух молекул при столкновении. Таким образом, если каждую молекулу представлять себе шаром указанной величины, то $\pi n s^3/6$ представляет часть общего объема газа (принятого равным единице), заполненную молекулами, тогда как объем $1 - \pi n s^3/6$ остается между ними свободным.

Предположим, что газ может сжиматься и в жидком состоянии общий объем его в ε раз больше объема, заполненного шарообразными молекулами; тогда величина $\varepsilon \pi n s^3/6$ равна объему получающейся из газа жидкости, и так как объем газа был равен единице, то

$$\frac{\varepsilon \pi n s^3}{6} = \frac{v_f}{v_g},$$

где v_g означает объем произвольного количества газа при той плотности, при которой в единице объема содержится n молекул, а v_f — объем того же количества газа в капельно-жидком состоянии. Перемножая последнее уравнение с уравнением (77), получаем:

$$s = \frac{6 \sqrt{2}}{\varepsilon} \frac{v_f}{v_g} \lambda.$$

Но объем капельной жидкости не меняется сколько-либо существенно ни с изменением давления, ни с изменением температуры; кроме того, силы, с которыми две молекулы газа действуют друг на друга при столкновении, по всей вероятности, больше, чем те силы давления, которые действуют на капельные жидкости в наших лабораториях¹⁾. Поэтому мы вполне можем принять, что объем капельной жидкости не более чем в десять раз больше и, во всяком случае, не меньше того объема, каким он был бы, если бы соседние молекулы находились на том расстоянии, какое

¹⁾ См. Wiener Sitzungsber. 66, 218, Juli 1872.

при столкновении в газе является в среднем минимальным расстоянием между ними. Следовательно, мы можем принять, что ϵ лежит между 1 и 10.

Вроблевский нашел, что плотность жидкого азота мало отличается от плотности воды. Из атомного объема также следует, что различие обеих плотностей не может быть настолько велико, чтобы его стоило принимать во внимание при этих приближенных вычислениях. Если поэтому считать обе плотности равными, то для азота при 15° и нормальном положении барометра мы найдем $(v_g/v_l) = 813$ и, положив $\epsilon = 1$, получим $s = 0,0000001 \text{ см} = 1 \text{ мм}/1 \text{ миллион}$. Таким образом, мы можем считать вероятным, что среднее расстояние между центрами тяжести двух соседних молекул в жидком азоте, так же как минимальное расстояние, до которого в среднем доходят две соударяющиеся молекулы газообразного азота, лежит между этим значением и его десятой частью.

Для числа $n = 1/\sqrt{2}\pi s^2\lambda$ молекул в 1 см^3 азота при 25°C и нормальном положении барометра получается число, которое во всяком случае лежит между $2^{1/2}$ и 250 триллионами.

Подстановка этого значения в выражение (90) дает: $\Gamma = 23 \cdot 10^9/\text{сек}$. Это была бы абсолютная электропроводность, измеренная в электростатических единицах. Следовательно, удельное сопротивление, измеренное в электромагнитных единицах, было бы: $9 \cdot 10^{20} \text{ см}^2/\Gamma \cdot \text{сек}^2 = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{сек}$. Сопротивление кубика азота с ребром в 1 см равнялось бы $4 \cdot 10^{10} \text{ см}/\text{сек} = 40 \text{ ом}$, в то время как сопротивление такого же кубика ртути равно $1/10600 \text{ ом}$. Поскольку азот проводит во всяком случае много хуже, чем ртуть, гипотеза о том, что молекулы являются проводящими шарами, не оправдывается.

Порядок величины диаметра молекулы позже определялся Лотаром Мейером¹⁾, Стони²⁾, лордом Кельвином³⁾,

1) L. Meyer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 5, Suppl. Bd., 129 (1867).

2) Stoney, Phil. Mag. (4) 34, 132 (1868).

3) Lord Kelvin, Nature 31, march 1870; Sill. j. 50, 38, 258.

Максвеллом¹⁾ и ван-дер-Ваальсом²⁾ и впоследствии еще неоднократно и совершенно различными способами, причем всегда получалось число, примерно совпадающее с этим.

Для того чтобы найти зависимость коэффициента трения от природы и состояния рассматриваемого газа, мы снова заменим ρ на ρm и λ на ее значение из уравнения (77). Тогда получается:

$$\eta = \frac{k\bar{m}\bar{c}}{\sqrt{2}\pi s^2}$$

и согласно уравнениям (46) и (51 а):

$$\eta = \frac{2k}{s^2} \sqrt{\frac{RMTm}{\pi^3}}.$$

Таким образом, коэффициент трения не зависит от плотности газа и пропорционален квадратному корню из абсолютной температуры. Независимость от плотности, имеющая место, разумеется, только пока выполняется сделанное в наших вычислениях предположение о том, что средняя длина пути мала по сравнению с расстоянием между основанием и крышкой, была подтверждена экспериментально, в особенности опытами Кундта и Варбурга. Что касается зависимости от температуры, то опыты Максвелла дали коэффициент трения, пропорциональный ее первой степени (цит. выше), что подтвердилось только для легко сжимаемых газов, в особенности для углекислоты. У наименее сжимаемых газов некоторые более поздние исследователи получили для температурного коэффициента постоянной трения близкое совпадение с выведенной здесь формулой; большей частью получалось значение, лежащее примерно посередине между вычисленным здесь и экспериментально найденным Максвеллом³⁾.

Здесь следует прежде всего заметить, что возрастание коэффициента трения с повышением температуры, более

¹⁾ Maxwell, Phil. Mag (4) 46, 463 (1873); Scient. pap. II, 372.

²⁾ Van der Waals, Contln. des gasf. u. flüss. Zustandes, глава 10.

³⁾ Ср. О. Е. Мейер, Theorie der Gase, Breslau, 1877, стр. 157 и далее.

быстрое, чем корень квадратный из абсолютной температуры, не может объясняться неточностью нашего вычисления, так как сразу ясно следующее: если при неизменной плотности повышается температура, то в предположении упругих, бесконечно мало деформируемых молекул молекулярное движение остается в среднем без всякого изменения и только скорость молекул увеличивается пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры. Таким образом, получается, что лишь в таком соотношении сокращаются промежутки времени, а отсюда сразу следует, что в таком же отношении должно увеличиться количество движения, которое переносится за единицу времени. Однако согласно Стефану¹⁾ s может уменьшаться с повышением температуры. Это могло бы иметь следующее значение. Молекулы не абсолютно жестки и при соударении несколько сплюсчиваются, благодаря чему их диаметр оказывается уменьшенным, причем тем больше, чем выше температура газа. Максвелл предполагал даже, что молекулы представляют собой силовые центры, которые на большом расстоянии действуют друг на друга незначительно, но при очень большом сближении отталкиваются с силой, быстро возрастающей по мере сближения. Эта сила является, таким образом, функцией расстояния, которую следует надлежащим образом подбирать. Для того чтобы объяснить полученные им температурные коэффициенты внутреннего трения, он положил эту функцию обратно пропорциональной пятой степени расстояния. Я уже отметил однажды, что все основные свойства газов получаются также, если вместо этой силы отталкивания предположить чисто притягивающую силу, соответствующим образом зависящую от расстояния, причем тогда можно объяснить также явления диссоциации и известный опыт Джоуля-Томсона.

Поскольку мы незнакомы с природой молекулы, все эти воззрения следует, конечно, рассматривать только как механические аналогии, которые нужно считать равноправными до тех пор, пока вопрос не разрешен экспериментально^[17]. Но во всяком случае диаметр молекулы, вероятно, не

1) Stefan, Wiener Sitzungsber. 65, (2), 339 (1872).

является точно определенной величиной. Тем не менее в жидком состоянии соседние молекулы должны постоянно находиться на таких расстояниях, когда они уже сильно действуют друг на друга, так что взаимодействие более чем двух молекул уже не является исключительным случаем, т. е. они должны находиться на расстояниях такого же порядка, как те, на которых для молекул газа уже появляются значительные отклонения от прямолинейного пути. При таком способе рассмогрения величины, обозначенные в предыдущем через s и σ , представляют не что иное, как порядок величины этих расстояний. Для того чтобы оставаться последовательными в вычислениях, мы сейчас опять вернемся к предположению, что молекулы представляют собой почти недеформируемые упругие шары. Тогда из последней формулы для коэффициента трения вытекает, что для различных газов при одинаковой температуре он прямо пропорционален квадратному корню из массы молекулы и обратно пропорционален квадрату ее диаметра.

§ 13. Теплопроводность и диффузия газов

Для того чтобы по формуле (88) вычислить теплопроводность, нужно предположить, что плоскости, названные основанием и крышкой, поддерживаются при двух различных постоянных температурах. Тогда G означает количество тепла, содержащееся в среднем в одной молекуле. Средняя живая сила поступательного движения молекулы равна

$$\frac{m}{2} \overline{c^2}.$$

Положим общую энергию внутреннего движения молекулы в среднем равной

$$\beta \frac{m}{2} \overline{c^2}.$$

Следовательно, общая энергия молекулярного движения одной молекулы равна в среднем

$$\frac{1+\beta}{2} m \overline{c^2}$$

или, согласно уравнению (57),

$$\frac{1}{3(\kappa - 1)} m \bar{c^2}.$$

Поскольку согласно нашей гипотезе тепло есть не что иное, как общая энергия молекулярного движения, это выражение представляет количество тепла G , приходящееся на одну молекулу, измеренное в механических единицах. Если предположить, что отношение κ теплоемкостей постоянно, что, повидимому, имеет место по крайней мере для наименее сжимаемых газов, то, следовательно,

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{1}{3(\kappa - 1)} m \frac{\partial \bar{c^2}}{\partial z}.$$

Далее, согласно уравнению (51a)

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

где, как и прежде, $\mu = m/M$ означает молекулярный вес газа. Мы получаем, таким образом,

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{Rm}{(\kappa - 1)\mu} \frac{\partial T}{\partial z},$$

откуда, согласно формуле (88),

$$\Gamma = \frac{kR\rho\bar{c}\bar{\lambda}}{(\kappa - 1)\mu} \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Коэффициент при $\partial T/\partial z$ представляет то, что называют теплопроводностью $\mathfrak{Q}$ газа. Мы имеем, следовательно,

$$\mathfrak{Q} = \frac{R\mathfrak{R}}{(\kappa - 1)\mu} = \frac{2k}{(\kappa - 1)s^2} \sqrt{\frac{R^3 M^3 T}{\pi^3 m}}. \quad (92)$$

Таким образом, до тех пор, пока κ постоянно, зависимость теплопроводности от плотности и температуры такая же, как и коэффициента трения. Действительно, поскольку для плохо сжимаемых газов κ при постоянной температуре во всяком случае лишь очень мало зависит от плотности, теплопроводность также независима от плотности, что было подтверждено опытами Стефана и Кундта

и Варбурга. Опыты по исследованию зависимости теплопроводности от температуры еще не дали надежного результата.

Для различных газов, для которых κ имеет примерно одинаковое значение, постоянная теплопроводности при постоянной температуре пропорциональна частному от деления коэффициента трения на молекулярный вес или, как показывает последнее выражение в формуле (92), обратно пропорциональна квадрату диаметра молекулы и квадратному корню из молекулярного веса. Следовательно, для меньших и более легких молекул она значительно больше, чем для больших. Это подтверждается опытом.

Если через γ_p и γ_v обозначить отнесенные к единице массы теплоемкости газа при постоянном давлении и постоянном объеме, причем тепло должно снова измеряться в механических единицах, то мы имеем (формула (55a)):

$$\frac{R}{\mu} = \gamma_p - \gamma_v = \gamma_v (\kappa - 1) = \frac{\gamma_p}{\kappa} (\kappa - 1),$$

откуда

$$\mathfrak{L} = \gamma_v \mathfrak{R} = \frac{1}{\kappa} \gamma_p \mathfrak{R}. \quad (93)$$

В последней формуле единица тепла произвольна. Если положить для воздуха при 0°C и нормальном положении барометра

$$\kappa = 1,4, \quad \gamma_p = 0,2376 \frac{\text{г-кал}}{(\text{грамм-масса}) \times (1^\circ\text{C})}$$

и для $\mathfrak{R}$ принятое только что значение, то

$$\mathfrak{L} = 0,000032 \frac{\text{г-кал}}{\text{см/сек} \cdot 1^\circ\text{C}}.$$

Различные наблюдатели получили для теплопроводности воздуха значения, выраженные в таких единицах, лежащие между 0,000048 и 0,000058¹⁾. Принимая во

¹⁾ О. Е. Meyer, *Theorie der Gase*, стр. 194. Кутта нашел из опытов Винкельмана по улучшенной приближенной формуле значение 0,000058 (*Münch. Dissert.* (1894); *Wied. Ann.* 54, 104 (1895)).

внимание, что наше вычисление также является только приближенным, это согласие удовлетворительно.

Для расчета диффузии двух газов мы вернемся снова к газовому цилиндру, рассмотренному в § 11. Но газ пусть является смесью двух простых газов. Пусть молекула первого сорта газа имеет массу m и диаметр s , молекула второго сорта — массу m_1 и диаметр s_1 . Пусть в слое z на единицу объема приходится n молекул первого сорта и n_1 молекул второго сорта газа, причем n и n_1 должны быть функциями z . Следовательно, число dn_c приходящихся на единицу объема молекул первого сорта, для которых величина скорости лежит между c и $c + dc$, также должно быть функцией z . Тогда с помощью рассуждений, подобных приведенным в § 11, мы найдем, что за единицу времени через единицу поверхности сверху вниз пройдет

$$dN_{c, \vartheta} = \frac{dn_c}{2} c \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$$

молекул первого сорта таким образом, что величина их скорости лежит между c и $c + dc$, а угол между направлением их скорости и отрицательной осью z — между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Эти молекулы приходят в среднем из слоя со значением z -й координаты, равным $z + \lambda_c \cos \vartheta$, для которого, следовательно, вместо dn_c можно написать:

$$dn_c + \lambda_c \cos \vartheta \frac{\partial dn_c}{\partial z}.$$

Интегрируя по ϑ от 0 до $\pi/2$, получим для числа молекул газа первого сорта, проходящих за единицу времени через единицу поверхности сверху вниз под любыми углами, но со скоростью, лежащей между c и $c + dc$, значение

$$\frac{c dn_c}{4} + \frac{c \lambda_c}{6} \frac{\partial dn_c}{\partial z};$$

точно так же для числа молекул, проходящих снизу вверх, получается значение

$$\frac{c dn_c}{4} - \frac{c \lambda_c}{6} \frac{\partial dn_c}{\partial z}.$$

Таким образом, за единицу времени через единицу поверхности сверху вниз проходит на

$$d\mathfrak{N}_c = \frac{c\lambda_c}{3} \frac{\partial dn_c}{\partial z} \quad (94)$$

большее число молекул первого сорта, чем снизу вверх. При упрощающем предположении, что скорости всех молекул равны, вместо $d\mathfrak{N}_c$ должно было бы стоять просто общее число $\mathfrak{N}$, на которое в единицу времени через единицу поверхности сверху вниз проходит больше молекул первого сорта, чем в обратном направлении, а вместо dn_c — просто общее число n молекул первого сорта, приходящихся на единицу объема в слое z . Мы имели бы, следовательно,

$$\mathfrak{N} = \frac{c\lambda}{3} \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (95)$$

Мы примем во внимание существование различных скоростей среди молекул каждого из сортов только в том простейшем случае, когда у обоих сортов газа как масса, так и диаметр молекулы одинаковы. В этом случае, который Максвелл назвал самодиффузией, мы будем предполагать, что и во время диффузии среди молекул каждого сорта газа в каждом слое имеется максвелловское распределение скоростей, т. е. что формула (43)

$$dn_c = 4n \sqrt{\frac{\hbar^3 m^3}{\pi}} c^2 e^{-\hbar m c^2} dc$$

остается без изменений с той только разницей, что n является функцией z , благодаря чему получается:

$$\frac{\partial dn_c}{\partial z} = \frac{4 \partial n}{\partial z} \sqrt{\frac{\hbar^3 m^3}{\pi}} c^2 e^{-\hbar m c^2} dc.$$

Далее, λ_c имеет такое же значение, как если бы имелся один единственный сорт газа, в котором, однако, содержатся $n + n_1$ молекул в единице объема. Следовательно, λ_c дается уравнением (78), в котором $v_c = 0$, а n_c дается уравнением (71). Кроме того, в последнем уравнении вместо n следует подставить $n + n_1$ и s означает равный для

обоих сортов газа диаметр молекулы. Подстановка всех этих значений в формулу (94) и интегрирование по s от 0 до ∞ дает для общего числа молекул первого сорта, на которое в единицу времени через единицу поверхности их проходит сверху вниз больше, чем в обратном направлении, значение

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{3\pi s^2 \sqrt{hm} (n + n_1)} \frac{\partial n}{\partial z} \int_0^\infty \frac{4x^3}{\psi(x)} e^{-x^2} dx. \quad (96)$$

Эту формулу можно было бы получить и непосредственно из уравнения (87) заменой Γ и G на $\mathfrak{N}$ и $n/(n + n_1)$. Действительно, вероятность принадлежать к первому сорту газа можно рассматривать точно так же, как относящуюся к одной молекуле величину Q , введенную в § 11, и тогда Γ означает число молекул первого сорта, на которое в единицу времени через единицу поверхности их проходит сверху вниз больше, чем в обратном направлении.

Таким образом, согласно нашим приближенным формулам, самодиффузия происходит точно так же, как мы представляли себе электропроводность в § 12, только теперь вместо электрического заряда появляется свойство молекулы принадлежать тому или другому сорту газа. Правда, при этом имеется существенное различие, если считать, что при столкновении электрический заряд обеих соударяющихся молекул выравнивается. Так как, однако, наши формулы построены так, как будто после столкновения все направления пространства для каждой молекулы равновероятны, процесс электропроводности должен был бы, согласно этим формулам, происходить столь же быстро, если бы молекулы при столкновении друг с другом вели себя как идеальные непроводники и только при ударе о крышку или основание — как идеальные проводники. Тогда электропроводность была бы совершенно аналогична самодиффузии. Если в уравнение (96) ввести величину k , которая определяется уравнением (89), то получается:

$$\mathfrak{N} = k\lambda c \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{\mathfrak{N}}{\rho} \frac{\partial n}{\partial z}.$$

Умножая обе части на постоянную m , получим:

$$\Re m = k\lambda c \frac{\partial (nm)}{\partial z} = \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial (nm)}{\partial z}.$$

$\Re m$ показывает, на сколько масса первого газа, переходящая за единицу времени через единицу поверхности сверху вниз, больше, чем масса того же газа, переходящая в обратном направлении; nm означает массу первого газа, приходящуюся на единицу объема слоя z ; следовательно, $\partial (nm)/\partial z$ равно перепаду этой величины в направлении оси z . Таким образом, множитель при этом выражении в последнем уравнении является тем, что называют коэффициентом диффузии.

Если исходить из указанных выше значений для $\Re$, то для воздуха при 15°C и нормальном положении барометра он получается равным $0,155 \text{ см}^2/\text{сек}$. Лошмидт¹⁾ при подобных же условиях получил для различных комбинаций газов, ведущих себя приблизительно как воздух, значения, лежащие между $0,142$ и $0,180$.

Если учесть зависимость величины ρ от температуры и давления, то получается, что коэффициент диффузии прямо пропорционален степени $3/2$ от абсолютной температуры и обратно пропорционален общему давлению обоих газов. При одинаковой температуре и одинаковом полном давлении постоянная диффузии для самодиффузии, точно так же как и постоянная теплопроводности, обратно пропорциональна величине $s^2 \sqrt{m}$, как это получается из формулы (96), так как тогда h и $n + n_1$ постоянны.

В этом простейшем случае диффузии, когда масса и диаметр молекулы одинаковы для обоих газов, совокупность обоих газов ведет себя заведомо так, как один походящийся газ. Поэтому, если обозначить через $dN_{c, \text{в}}$, $dn_{c, \text{в}}$ и $dn'_{c, \text{в}}$ общее количество молекул обоих газов и количества молекул первого и второго сортов газа, для которых скорость лежит между c и $c + dc$ и ее направление образует с положительной осью z угол, лежащий между

¹⁾ Loschmidt, Wiener Sitzungsber. 61, 367 (1870); 62, 468.

ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, то несомненно, в соответствии с формулой (38),

$$dN_{c, \vartheta} = 2 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} (n + n_1) c^2 e^{-hmc^2} dc \sin \vartheta d\vartheta.$$

Можно было бы полагать поэтому, что наши вычисления были совершенно точными, по крайней мере в этом простом случае. Мы увидим, однако, что если молекулы являются упругими шарами, то более быстрые молекулы диффундируют быстрее, более медленные — медленнее¹⁾. Таким образом, там, где n мало, т. е. где преобладают молекулы, которые только что продиффундировали через другой сорт газа, там для больших значений c величина $dN_{c, \vartheta}$ будет больше, чем

$$\frac{n}{n + n_1} dN_{c, \vartheta},$$

а для меньших значений c — меньше этой величины. Для другого газа в том же месте будет справедливо обратное. Поэтому точность принятого нами равенства

$$dn_{c, \vartheta} = \frac{n}{n + n_1} dN_{c, \vartheta}$$

сомнительна. Точно так же сомнительно, что для молекул, испытавших столкновение в каком-то слое (по Клаузиусу — испускаемых этим слоем), все направления скоростей в пространстве одинаково вероятны.

§ 14. Пренебрежения двоякого рода. Диффузия двух различных газов

Исходя из изложенного до сих пор, можно было бы вообще считать, что формула (87) и выведенная из нее формула (88) с коэффициентом (89) строго правильны; это

¹⁾ Это связано с тем, как g входит в интеграл $\int_0^\infty g b db \cos^2 \vartheta$
(ср. §§ 18 и 21).

было бы, однако, заблуждением. Дело в том, что при выводе формулы (88) мы предположили, что сообщаемой молекулам величиной Q распределение скоростей не изменяется. Правда, во многих случаях, как, например, при внутреннем трении, когда видимая скорость мала по сравнению со средней скоростью молекулы, распределение скоростей изменяется лишь незначительно. Тем не менее, значение величины dn_c в формуле (83) всегда отличается от значения dn'_c этой величины в формуле (84). Таким образом, к выражению (85) добавляется еще член вида

$$\frac{c}{4} G(z) (dn_c - dn'_c)$$

такого же порядка величины, как само выражение (85). Кроме того, сомнительно также сделанное нами предположение о равновероятности всех направлений пространства для направления скорости молекулы.

Мы предполагали, наконец, что каждая молекула переносит через площадку AB то же самое количество $G(z + \lambda' \cos \vartheta)$ величины Q , которое приходится в среднем на одну молекулу в слое, в котором она испытала столкновение в последний раз. Это предположение также произвольно. В самом деле, это количество может быть различным для молекул, выходящих из слоя в различных направлениях и с различными скоростями, т. е. оно может быть какой-то функцией Φ от c и ϑ , вследствие чего dG/dz при последующих интегрированиях по ϑ и c нельзя выносить за знак интеграла. Тогда на количество величины Q , которое молекула переносит через AB , оказывали бы влияние не только слой, где молекула столкнулась в последний раз, то также и места, где имело место предпоследнее, а, может быть, также и предшествующие столкновения.

С этим связано одно обстоятельство, о котором мы уже говорили, сравнивая диффузию с электропроводностью. При столкновении каждая из соударяющихся молекул может сохранять то же количество величины Q , которое она имела до столкновения; но при этом может также иметь место и выравнивание. Если под Q понимать электричество, то

первый случай имел бы место, если бы каждая молекула, будучи проводящей, была, однако, окружена непроводящим слоем, который прорывается при ударах о крышку и основание, но не при столкновении двух молекул друг с другом; второй случай имел бы место, если бы молекулы вплоть до наружной поверхности состояли из проводящего вещества.

В этих случаях обозначенная только что через Φ функция s и $\frac{1}{2}$ могла бы быть другой, а следовательно, и перенос величины Q также мог бы быть неодинаковым, несмотря на то, что в обоих случаях среднее значение количества G в каждом слое z было бы одно и то же, а именно:

$$G_0 + \frac{(G_1 - G_0)(z - z_0)}{z_1 - z_0}.$$

В действительности более вероятно, что после столкновения молекула продолжает двигаться приблизительно в том же направлении, а не в противоположном. Мы найдем это позже из формул (201) и (203). Поэтому перенос величины Q будет происходить медленнее, если ее количество выравнивается между двумя соударяющимися молекулами, чем в случае, когда это не имеет места.

Делались многочисленные попытки частично учесть члены, которыми мы пренебрегли в результате всех этих предположений, в особенности Клаузиусом, О. Е. Мейером и Тэтом. Однако при сохранении предположения, что молекулы должны быть упругими шарами, до сих пор не удалось точно вычислить изменение распределения скоростей вследствие внутреннего трения, диффузии и теплопроводности; благодаря этому во всех соответствующих формулах не учитываются члены того же порядка величины, что и основные члены, так что нельзя считать, что эти результаты существенно лучше, чем полученные здесь более простым способом^[18].

Следует тщательно различать (как уже разъяснялось в конце § 6) такие пренебрежения, вследствие которых полученные результаты становятся математически неточными и не являются более логическим следствием сделанных предположений, и физические, лишь приближенно

правильные предположения, например, что продолжительность одного столкновения мала по сравнению с промежутком между двумя столкновениями, и т. д. Правда, предположения второго рода также приводят к физически неточным результатам, т. е. не следует ожидать их точного подтверждения опытом. Однако математически эти результаты остаются правильными, и они с логической необходимостью представляют предельный случай, к которому тем больше должны приближаться законы, чем точнее реализуются эти предположения.

Мы разберем здесь еще диффузию двух газов в случае, когда масса и диаметр молекулы для обоих газов различны, но при упрощающем вычислении предположении, что скорости c всех молекул первого сорта газа равны между собой, так же как и скорости c_1 всех молекул второго сорта газа.

Тогда для первого сорта газа справедлива формула (95). Последовательнее было бы, конечно, вычислять средние длины пути по формуле (68). Но, поскольку и без того все вычисление является лишь приближенным, мы не будем здесь учитывать наличие различных скоростей, так как это упростит вычисление. Пользуясь поэтому формулой (76), мы получаем, что молекул первого сорта проходит за единицу времени через единицу поверхности сверху вниз больше, чем в обратном направлении, на число

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{D}_1 \frac{\partial n}{\partial z},$$

где

$$\mathfrak{D}_1 = \frac{c}{3\pi \left[s^2 n \sqrt{2} + \left(\frac{s+s_1}{2} \right)^2 n_1 \sqrt{\frac{m+m_1}{m}} \right]}.$$

Аналогично для числа $\mathfrak{N}_1$ молекул второго сорта, на которое за единицу времени через единицу поверхности их проходит снизу вверх больше, чем в обратном направлении, мы получаем значение

$$\mathfrak{N}_1 = - \mathfrak{D}_2 \frac{\partial n_1}{\partial z} = + \mathfrak{D}_2 \frac{\partial n}{\partial z},$$

поскольку во всем газе $(n + n_1)$ постоянно. Здесь

$$\mathfrak{D}_2 = \frac{c_1}{3\pi \left[s_1^2 n_1 \sqrt{2} + \left(\frac{s + s_1}{2} \right)^2 n \sqrt{\frac{m + m_1}{m_1}} \right]}.$$

Здесь появляется трудность, состоящая в том, что постоянная диффузии $\mathfrak{D}$ не получается одинаковой для обоих газов, т. е. согласно формулам через каждое поперечное сечение в одном направлении проходит в целом больше молекул газа, чем в другом. Это действительно имеет место при диффузии через очень узкий канал или через пористую стенку. Однако в нашем случае, когда мы предполагаем, что смесь первоначально находилась в покое, и пренебрегаем влиянием боковой стенки, давление всегда должно тотчас выравниваться. Следовательно, по закону Авогадро в том и в другом направлении всегда должно двигаться одинаковое количество молекул.

Наша формула дает неправильный результат. Подобно этому формулы для теплопроводности, первоначально установленные Максвеллом, давали видимое движение массы теплопроводящего газа. Клаузиус и О. Е. Мейер установили для теплопроводности другие формулы, где это видимое движение массы выпадает, но зато давление получается разным в различных местах теплопроводящего газа. Несмотря на то, что это в самом деле подтверждается для сильно разреженных газов, как в полном согласии показывают вычисления и опыты с радиометром, все же такие большие различия в давлении, какие получаются из этих формул, недопустимы¹⁾. В этом заключаются, таким образом, единственные доказательства неточности всех этих вычислений.

В интересующем нас сейчас случае диффузии О. Е. Мейер устранил противоречие тем, что на вычисленное здесь движение молекул, при котором в единицу времени через единицу поверхности сверху вниз движется на $\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_1$ моле-

¹⁾ Kirchhoff, Vorlesungen über Theorie d. Wärme, herausgegeben von Max Planck, Leipzig, 1894, стр. 210.

кул обоих газов больше, чем в обратном направлении, наложил равный, но противоположно направленный поток смеси газов. Поскольку на $n + n_1$ молекул смеси приходится n молекул первого сорта газа и n_1 молекул второго сорта, нужно представлять поток смеси таким, что в единицу времени сверху вниз движется больше, чем в обратном направлении, на $n(N_1 - N)/(n + n_1)$ молекул первого сорта и на $n_1(N_1 - N)/(n + n_1)$ молекул второго сорта. Таким образом, в результате этого наложения сверху вниз движется на

$$N + \frac{n(N_1 - N)}{n + n_1} = \frac{n_1 N + n N_1}{n + n_1} = \frac{n D_1 + n_1 D_2}{n + n_1} \frac{\partial n}{\partial z}$$

молекул первого сорта больше, чем в обратном направлении, и такое же количество молекул второго сорта движется в противоположном направлении. Следовательно, коэффициент диффузии равен теперь

$$\frac{n_1 D_1 + n D_2}{n + n_1},$$

где D_1 и D_2 имеют только что найденные значения. Согласно этим формулам коэффициент диффузии должен был бы зависеть от состава смеси, т. е. иметь в различных слоях смеси газов неодинаковые значения, так что в стационарном состоянии n и n_1 были бы нелинейными функциями z . Стефан ¹⁾, пользуясь другим методом, развил также приближенно правильную теорию диффузии, согласно которой коэффициент диффузии не должен зависеть от состава смеси. Экспериментально это еще вопрос открытый. Но, повидимому, такие сильные изменения коэффициента диффузии, какие дает написанная выше формула, исключены.

Я не могу здесь входить более подробно в различные, частично очень обстоятельные переработки, которые

¹⁾ Stefan, Wiener Sitzungsber. 65, 323 (1872).

претерпели все эти теории внутреннего трения, диффузии и теплопроводности, в сравнение их с опытами, поставленными над различными сортами газа, так же как и в извлекаемые из них заключения относительно молекулярных свойств различных газов. Из более поздних работ следует упомянуть работу Тэта ¹⁾).

¹⁾ Tait, Edinb. Trans. XXXIII, стр. 65, 251; XXXVI, стр. 257 (1886—1891).





ГЛАВА II

МОЛЕКУЛЫ ЯВЛЯЮТСЯ СИЛОВЫМИ ЦЕНТРАМИ. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ СИЛ И ВИДИМЫХ ДВИЖЕНИЙ ГАЗА

§ 15. Вывод дифференциального уравнения с частными производными для f и F

Перейдем теперь к рассмотрению случая, когда действуют внешние силы и взаимодействие во время столкновения произвольно. Для того чтобы впоследствии нам не пришлось обобщать формулы, мы сразу же рассмотрим снова смесь двух газов, молекулы которых имеют массу m и m_1 . Назовем их опять коротко молекулами m и m_1 . Пусть опять каждая молекула в течение большей части своего движения почти не подвергается влиянию других молекул; только тогда, когда две молекулы одного и того же или разных сортов встречаются необыкновенно близко, величина и направление их скорости значительно изменяются. Случай, когда три молекулы одновременно заметно действуют друг на друга, должен встречаться настолько редко, что его можно не принимать во внимание. Для получения точных представлений будем рассматривать молекулы как материальные точки.

До тех пор, пока расстояние r между молекулой m и молекулой m_1 больше какой-то очень малой длины σ , никакое действие не должно иметь места. Когда же r становится меньше σ , обе молекулы должны действовать друг

на друга с произвольной силой, величина $\psi(r)$ которой является функцией расстояния r между ними и достаточно велика, чтобы они значительно отклонились от своего прямолинейного пути. Как только расстояние r между молекулой m и молекулой m_1 становится равным σ , мы говорим, что между ними начинается столкновение. Мы исключаем здесь, простоты ради, такие законы действия сил, при которых молекулы могут оставаться вместе в течение продолжительного времени, несмотря на то, что такие законы особенно интересны, так как они позволяют подойти к объяснению явлений диссоциации. После короткого времени расстояние r снова станет тогда равным σ , и в этот момент, который мы называем окончанием столкновения, взаимодействие снова прекращается. При столкновениях молекул m или m_1 между собой, вместо σ и $\psi(r)$ должны появиться величины s и $\Psi(r)$ или s_1 и $\Psi_1(r)$. Случай, когда молекулы представляют собой упругие шары, является только частным случаем, который мы получим, если предположим, что функции ψ , Ψ и Ψ_1 изображают силы отталкивания, величина которых тотчас же возрастает до бесконечности, как только r становится чуть меньше σ (или же s или s_1). Таким образом, все сказанное до сих пор содержится как частный случай в уравнениях, которые мы должны сейчас вывести.

Кроме этих молекулярных сил на молекулы должны действовать еще какие-то силы, происходящие от причин, лежащих вне газа; мы будем коротко называть их внешними силами. Выберем в газе произвольную неподвижную систему координат. Составляющие mX , mY , mZ результирующей внешней силы, действующей на какую-то молекулу m , должны быть одинаковыми для всех молекул m функциями координат x , y , z рассматриваемых молекул, не зависящими от времени и составляющих скорости. Тогда X , Y , Z представляют собой так называемые ускоряющие силы. Соответствующие величины для молекул второго сорта будут снабжаться значком 1. Хотя внешние силы в различных местах газа могут быть различны, все же они не должны заметно изменяться на расстояниях порядка радиуса действия молекулы (обозначенных только что

через σ , s и s_1). Наконец, мы не исключаем также случай, когда газ находится в видимом движении. Тогда нельзя предполагать заранее ни того, что все направления скоростей одинаково вероятны, ни того, что распределение скоростей или число молекул в единице объема во всех местах газа одинаковы или не зависят от времени.

Рассмотрим параллелепипед, представляющий собой совокупность всех точек, координаты которых лежат в пределах

$$x \text{ и } x+dx, \quad y \text{ и } y+dy, \quad z \text{ и } z+dz. \quad (97)$$

Положим $d\omega = dx dy dz$ и будем всегда называть этот параллелепипед параллелепипедом $d\omega$.

Согласно ранее упомянутым принципам мы будем считать, что этот параллелепипед, хотя он и бесконечно мал, содержит все еще очень много молекул. Будем откладывать от начала координат скорость каждой молекулы m , находящейся в этом параллелепипеде в момент t , и другой конец C соответствующей прямой будем опять называть точкой скорости рассматриваемой молекулы. Прямоугольные координаты этой точки равны составляющим ξ , η , ζ скорости рассматриваемой молекулы в координатных направлениях.

Построим теперь второй прямоугольный параллелепипед, содержащий все точки с координатами, лежащими в пределах

$$\xi \text{ и } \xi+d\xi, \quad \eta \text{ и } \eta+d\eta, \quad \zeta \text{ и } \zeta+d\zeta. \quad (98)$$

Положим его объем равным

$$d\xi d\eta d\zeta = d\omega$$

и назовем его параллелепипедом $d\omega$. Молекулы m , лежащие в момент t в параллелепипеде $d\omega$, точки скорости которых в то же время лежат в параллелепипеде $d\omega$, т. е. молекулы m , координаты которых лежат в пределах (97), а составляющие скорости — в пределах (98), мы будем снова коротко называть выделенными молекулами, или, еще характернее, «молекулами $d\eta$ ». Их число, очевидно, пропорционально произведению $d\omega \cdot d\omega$. Действительно, все элементы

объема, непосредственно прилегающие к параллелепипеду $d\omega$, находятся в приблизительно одинаковых условиях, так что во вдвое большем параллелепипеде должно было бы находиться также вдвое больше молекул. Мы можем, таким образом, положить это число равным

$$dn = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) d\omega = f d\omega \quad (99)$$

Аналогично число молекул m_1 второго сорта газа, удовлетворяющих в момент t тем же условиям (97) и (98), пусть будет равно

$$dN = F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) d\omega = F d\omega. \quad (100)$$

Обе функции f и F полностью характеризуют состояние движения, состав смеси и распределение скоростей во всех местах смеси газов. Если они заданы для начального момента $t=0$, т. е. если заданы значения функций $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, 0)$ и $F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, 0)$ для всех значений переменных и, кроме того, еще внешние силы, молекулярные силы и граничные условия, то задача полностью определена, и она будет полностью решена, если значения функций f и F будут найдены для всех значений t . При этом всегда предполагается, что состояние молекулярно-неупорядоченно. Здесь речь будет идти, естественно, прежде всего о том, чтобы получить дифференциальное уравнение в частных производных для изменения функции f в течение очень малого промежутка времени.

Дадим, таким образом, протечь очень малому времени dt и сохраним в течение этого времени величину и положение параллелепипедов $d\omega$ и $d\omega$ совершенно неизменными. Согласно формуле (99) число молекул m , которые в момент $t+dt$ удовлетворяют условиям (97) и (98), равно

$$dn' = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t+dt) d\omega,$$

и общий прирост числа dn в течение времени dt равен

$$dn' - dn = \frac{\partial f}{\partial t} d\omega dt. \quad (101)$$

Прирост числа dn происходит вследствие четырех различных причин.

1. Все молекулы m , точка скорости которых лежит в параллелепипеде $d\omega$, что было названо условием (98), движутся в направлении x со скоростью ξ , в направлении y — со скоростью η и в направлении z — со скоростью ζ . Поэтому через левую, обращенную к отрицательной оси абсцисс, боковую поверхность параллелепипеда $d\omega$ за время dt входит столько молекул m , удовлетворяющих условию (98), сколько их находится в начале промежутка dt в параллелепипеде с основанием $dy dz$ и высотой ξdt , т. е.

$$\xi = \xi \cdot f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) dy dz d\omega dt$$

молекул (ср. стр. 34 и 104). Действительно, так как этот параллелепипед бесконечно мал и находится бесконечно близко от параллелепипеда $d\omega$, отношение чисел ξ и $f d\omega d\omega$ молекул выделенного рода, находящихся в обоих параллелепипедах, равно отношению объемов $\xi dy dz dt$ и $d\omega$ этих параллелепипедов. Точно так же для числа молекул m , удовлетворяющих условию (98), которые выходят за время dt через противоположную боковую поверхность параллелепипеда $d\omega$, получается значение

$$\xi f(x + dx, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) dy dz d\omega dt.$$

Рассматривая аналогичным образом остальные четыре боковые поверхности параллелепипеда $d\omega$, получим, что всего за время dt в параллелепипед $d\omega$ войдет на

$$-\left(\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z}\right) d\omega d\omega dt$$

большее число молекул m , удовлетворяющих условию (98), чем выйдет из него. Это выражение представляет собой, таким образом, увеличение V_1 числа dn за время dt вследствие перемещения молекул.

2. Вследствие действия внешних сил составляющие скоростей всех молекул будут изменяться с течением времени и, следовательно, точки скорости молекул, находящихся в параллелепипеде $d\omega$, которые мы только и наносили, будут перемещаться. Некоторые точки скорости будут выходить из параллелепипеда $d\omega$, другие входить в него, и так как к числу dn мы всегда относим только

те молекулы, точка скорости которых лежит в параллелепипеде $d\omega$, число dn будет изменяться также и по этой причине.

ξ, η, ζ являются прямоугольными координатами точек скорости. Хотя это только воображаемые точки, они все же будут передвигаться в пространстве подобно самим молекулам. Поскольку X, Y, Z являются компонентами ускоряющей силы, мы имеем:

$$\frac{d\xi}{dt} = X, \quad \frac{d\eta}{dt} = Y, \quad \frac{d\zeta}{dt} = Z.$$

Таким образом, все точки скорости передвигаются в направлении оси x со скоростью X , в направлении оси y со скоростью Y и в направлении оси z со скоростью Z , и перемещение точек скорости через параллелепипед $d\omega$ можно рассматривать совершенно так же, как перемещение самих молекул через параллелепипед $d\omega$. Таким образом, из точек скорости, принадлежащих молекулам m , лежащим в параллелепипеде $d\omega$,

$$X \cdot f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) d\omega d\eta d\zeta dt$$

за время dt войдут в параллелепипед $d\omega$ через его левую параллельную плоскости yz боковую поверхность, тогда как

$$X \cdot f(x, y, z, \xi + d\xi, \eta, \zeta, t) d\omega d\eta d\zeta dt$$

выйдут из него через противоположную поверхность. Рассуждая снова аналогичным образом для остальных четырех боковых поверхностей параллелепипеда $d\omega$, мы получаем, что всего в параллелепипед $d\omega$ входит на

$$V_2 = - \left(X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) d\omega d\omega dt$$

точек скорости молекул m (находящихся в параллелепипеде $d\omega$) больше, чем выходит из него.

Поскольку, как мы уже заметили, молекула причисляется к числу dn всегда только в том случае, когда помимо

того, что она сама находится в $d\omega$, также и ее точка скорости лежит в $d\omega$, последнее выражение представляет прирост числа dn вследствие перемещения точек скорости. При этом не учтены те молекулы, которые входят за время dt в параллелепипед $d\omega$ и у которых за это же время dt точка скорости также входит в параллелепипед $d\omega$, так же как и те, для которых за время dt происходит и попадание в $d\omega$ и выход точек скорости из $d\omega$. Но зато те молекулы, которые в течение этого элемента времени сами выходят из $d\omega$, а их точки скорости за это же время либо входят в $d\omega$, либо выходят из него, учитываются как в V_1 , так и в V_2 , т. е. всего засчитываются дважды. Все это, однако, не приводит к ошибке, так как число всех этих молекул является бесконечно малой порядка dt^2 .

§ 16. Продолжение. Влияние столкновений

3. Все те из рассматриваемых dn молекул, которые за время dt испытывают столкновение, после столкновения будут, очевидно, иметь, вообще говоря, совершенно другие составляющие скорости. Поэтому их точка скорости как бы перебрасывается столкновением из параллелепипеда $d\omega$ в совершенно другой параллелепипед. Следовательно, этим также уменьшается число dn . Зато точки скорости других молекул m , находящихся в параллелепипеде $d\omega$, перебрасываются в результате столкновений в параллелепипед $d\omega$, и тем самым число dn увеличивается. Речь сейчас идет о том, чтобы найти общее увеличение V_3 числа dn за время dt в результате столкновений между молекулами m и молекулами m_1 .

С этой целью из общего числа γ_1 столкновений с молекулами m_1 , которые вообще испытывают наши dn молекул в течение времени dt , мы выделим опять лишь небольшую часть. Построим еще третий параллелепипед, охватывающий все точки, координаты которых лежат в пределах

$$\xi_1 \text{ и } \xi_1 + d\xi_1, \quad \eta_1 \text{ и } \eta_1 + d\eta_1, \quad \zeta_1 \text{ и } \zeta_1 + d\zeta_1. \quad (102)$$

Объем его $d\omega_1 = d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$; мы назовем его параллелепипедом $d\omega_1$. Аналогично формуле (100) число находящихся

в параллелепипеде $d\omega$ молекул m_1 , точки скорости которых в момент t лежат внутри параллелепипеда $d\omega_1$, равно

$$dN_1 = F_1 d\omega d\omega_1. \quad (103)$$

Здесь F_1 сокращенно обозначает $F(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$.

Мы будем искать прежде всего число ν_2 столкновений, которые происходят за промежуток времени dt между одной из наших dn молекул m и одной из молекул m_1 таким образом, что точка скорости C_1 молекулы m_1 до столкновения лежит в параллелепипеде $d\omega_1$. Обозначим снова точки скорости обеих молекул перед столкновением через C и C_1 , так что прямые OC и OC_1 , проведенные из начала координат к точкам C и C_1 , представляют по величине и направлению скорости обеих молекул до столкновения. Следовательно, прямая $C_1C = g$ дает по величине и направлению скорость молекулы m относительно молекулы m_1 . Число столкновений зависит, очевидно, только от относительного движения. Мы примем, далее, что между молекулой m и молекулой m_1 всегда происходит столкновение, как только расстояние между ними становится меньше σ . Поэтому отыскание числа ν_2 сводится к следующей чисто геометрической задаче.

В параллелепипеде $d\omega$ покоятся $dN_1 = F_1 d\omega d\omega_1$ точек. Назовем их снова точками m_1 . Кроме того, в нем движется $f d\omega d\omega$ точек (точки m) со скоростью g в направлении C_1C , которое мы назовем коротко направлением g . Число, обозначенное выше через ν_2 , показывает, как часто в течение времени dt точка m подходит к точке m_1 настолько близко, что расстояние между ними становится меньше σ . При этом, конечно, снова предполагается молекулярно-неупорядоченное, т. е. совершенно беспорядочное, распределение точек m и m_1 . Для того чтобы не быть вынужденными учитывать такие пары молекул, которые сталкиваются, т. е. взаимодействуют как раз в момент начала или окончания промежутка dt , мы предположим еще, что промежуток dt , хотя и очень мал, но все же велик по сравнению с длительностью одного столкновения, точно так же как $d\omega$, хотя и очень мало, но все-таки содержит очень много молекул.

Решая только что сформулированную чисто геометрическую задачу, можно совершенно не учитывать взаимодействия молекул. От закона этого взаимодействия зависит, конечно, движение этих молекул во время столкновения и после него. Однако частота столкновений могла бы измениться вследствие этого взаимодействия лишь в том случае, когда молекула, после того как она уже столкнулась однажды в течение времени dt , испытала бы еще одно столкновение в течение того же промежутка времени dt со своей измененной уже скоростью, но это дало бы, несомненно, бесконечно малую порядка dt^2 .

Мы определим как прохождение точки m мимо точки m_1 тот момент времени, когда расстояние между рассматриваемыми точками имеет минимальное значение, т. е. m пересекало бы плоскость, проходящую через m_1 перпендикулярно к направлению g , если бы взаимодействие между молекулами вообще отсутствовало. Тогда v_2 равно числу прохождений точки m мимо точки m_1 , происходящих за промежуток времени dt таким образом, что при этом минимальное расстояние между обеими молекулами меньше σ . Для того чтобы найти число всех прохождений точек m мимо точек m_1 , проведем через каждую точку m_1 перпендикулярно к направлению g плоскость E , передвигающуюся вместе с точкой m_1 , и прямую G параллельно этому направлению. В тот момент, когда точка m пересекает плоскость E , происходит ее прохождение мимо точки m_1 . Проведем еще через каждую точку m_1 прямую m_1X , параллельную положительной оси абсцисс и одинаково с ней направленную. Пусть ограниченная прямой G полуплоскость, содержащая и прямую m_1X , пересекает плоскость E по прямой m_1H , которая, конечно, повторяется в каждой точке m_1 . Проводим, далее, из каждой точки m_1 в каждой из плоскостей E прямую длины b , образующую с прямой m_1H угол ε . Все точки плоскости E , для которых b и ε лежат между пределами

$$b \text{ и } b + db, \quad \varepsilon \text{ и } \varepsilon + d\varepsilon, \quad (104)$$

образуют прямоугольник, площадь которого $R = b db d\varepsilon$. На рис. 6 нанесены точки пересечения всех этих прямых

с шаром, построенным вокруг точки m_1 . Большой круг, изображенный в виде целого эллипса, лежит в плоскости E , дуга GXH большого круга лежит в определенной выше полуплоскости. Во всех плоскостях E находятся одинаковые и одинаково расположенные прямоугольники R . Мы рассмотрим пока только те прохождения точки m мимо

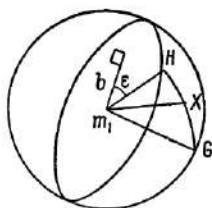


Рис. 6.

точки m_1 , при которых первая из этих точек пересекает один из прямоугольников R ¹⁾. Поскольку каждая из точек m за время dt проходит в своем движении относительно m_1 путь $g dt$, перпендикулярный к плоскости всех этих прямоугольников, в течение времени dt через плоскость какого-то из этих прямоугольников будут проходить все те точки m , которые к началу промежутка dt находились в каком-то

из параллелепипедов, основанием которого является один из этих прямоугольников, а высота равна $g dt$ (ср. стр. 34, 104 и 133. Состояние снова должно быть молекулярно-неупорядоченным). Таким образом, объем каждого из этих параллелепипедов равен

$$\Pi = b db d\epsilon g dt,$$

и так как число точек m_1 , а следовательно, также и параллелепипедов, равно $F_1 d\omega d\omega_1$, общий объем всех этих параллелепипедов равен

$$\sum \Pi = F_1 d\omega d\omega_1 g b db d\epsilon dt.$$

1) b является наименьшим расстоянием, которого достигли бы соударяющиеся молекулы в их абсолютном движении в пространстве, если бы они, не вступая во взаимодействие, двигались прямолинейно и равномерно со своими скоростями до столкновения. Иными словами, b — это прямая P_1P , если через P_1 и P обозначить точки, в которых находились бы m_1 и m в момент их наименьшего расстояния друг от друга, при условии отсутствия взаимодействия между ними. Следовательно, ϵ — это угол между двумя проходящими через направление относительной скорости плоскостями, одна из которых параллельна прямой P_1P , а другая параллельна оси абсцисс,

Так как этот объем бесконечно мал и бесконечно близок к точке с координатами x, y, z , мы находим аналогично формуле (99), что число точек m (т. е. молекул m , точка скорости которых лежит в $d\omega$), которые к началу промежутка времени dt находятся в объеме $\sum \Pi$, равно

$$v_3 = f d\omega \sum \Pi = f F_1 d\omega d\omega_1 g b db d\varepsilon dt. \quad (105)$$

В то же время это равно числу точек m , проходящих за время dt мимо точки m_1 на расстоянии, лежащем между b и $b + db$, таким образом, что при этом угол ε лежит между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$.

Под v_2 мы понимаем общее число всех точек m , которые в течение промежутка dt проходят мимо точки m_1 на расстоянии, меньшем чем σ . Поэтому мы найдем v_2 , проинтегрировав дифференциальное выражение v_3 по ε от 0 до 2π и по b от 0 до σ . Хотя интегрирование можно было бы легко выполнить, для дальнейшего будет все же лучше только обозначить его. Напишем поэтому:

$$v_2 = d\omega d\omega_1 dt \int_0^\sigma \int_0^{2\pi} g b f F_1 db d\varepsilon. \quad (106)$$

Как мы видели, v_2 является одновременно числом столкновений, которые за время dt испытывают наши dn молекул с такими молекулами m_1 , точка скорости которых лежит в параллелепипеде $d\omega_1$. Следовательно, мы найдем число всех вообще столкновений с молекулами m_1 , которые испытывают наши dn молекул за время dt , уже обозначенное нами ранее через v_1 , если проинтегрируем выражение v_2 по всем элементам объема $d\omega_1$, т. е. по трем переменным ξ_1, η_1, ζ_1 , дифференциалы которых входят в $d\omega_1$, от $-\infty$ до $+\infty$. Если обозначить это с помощью только одного знака интеграла, то мы получим, следовательно,

$$v_1 = d\omega dt \int \int \int_0^\sigma \int_0^{2\pi} f F_1 g b d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (107)$$

При каждом из этих столкновений, если только оно не является совершенно скользящим, точка скорости рассматриваемой молекулы m выбрасывается из параллелепипеда $d\omega$, и поэтому число, которое мы всегда обозначали через dn , уменьшается на единицу.

Для того чтобы найти, для какого количества молекул m после окончания столкновения с одной из молекул m_1 точка скорости лежит в параллелепипеде $d\omega$, нужно только узнать, сколько столкновений происходит как раз противоположным образом по сравнению с рассмотренным только что.

Рассмотрим в таком случае еще раз те столкновения между молекулами m и m_1 , число которых было обозначено через v_3 и дается выражением (105). Это такие столкновения молекулы m с молекулой m_1 , которые происходят за единицу времени в элементе объема $d\omega$ таким образом, что выполняются следующие условия:

1) Составляющие скорости молекул m и m_1 до начала взаимодействия лежат в пределах (98) и (102).

2) Мы обозначим через b наименьшее расстояние, которого достигли бы молекулы, если бы, не вступая во взаимодействие, они сохранили бы скорость и ее направление, которые они имели до взаимодействия; через P и P_1 обозначим точки, в которых тогда находились бы эти молекулы в момент наименьшего расстояния между ними, и через g — относительную скорость перед взаимодействием. Тогда b и угол между двумя плоскостями, проходящими через g и параллельными одна P_1P , а другая — оси абсцисс, лежат в пределах (104) (ср. примечание на стр. 138).

Мы коротко назовем все эти столкновения прямыми столкновениями рассматриваемого типа. Для них составляющие скоростей обеих молекул после соударения должны лежать в пределах:

$$\left. \begin{aligned} \xi' \text{ и } \xi' + d\xi', \quad \eta' \text{ и } \eta' + d\eta', \quad \zeta' \text{ и } \zeta' + d\zeta', \\ \xi'_1 \text{ и } \xi'_1 + d\xi'_1, \quad \eta'_1 \text{ и } \eta'_1 + d\eta'_1, \quad \zeta'_1 \text{ и } \zeta'_1 + d\zeta'_1. \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

Если обозначить, далее, через P_1P' наименьшее расстояние, которого достигли бы молекулы, если бы они

всегда обладали скоростями и направлениями скоростей, с которыми они расходятся после соударения, и через g' — относительную скорость после соударения, то для всех столкновений, названных нами прямыми столкновениями рассматриваемого типа, длина отрезка P_1P' и угол между плоскостями, проходящими через g' и параллельными одна P_1P' , а другая оси абсцисс, должны лежать в пределах

$$b' \text{ и } b' + db', \quad \varepsilon' \text{ и } \varepsilon' + d\varepsilon'. \quad (109)$$

Назовем теперь обратными столкновениями все столкновения, которые происходят за время dt в элементе объема $d\omega$ таким образом, что значения переменных до столкновения лежат в пределах (108) и (109). При этом и направление g' следует изменить на обратное. Ход этих столкновений, очевидно, должен быть как раз противоположным ходу прямых столкновений выделенного типа, и для них, наоборот, значения переменных после столкновения должны лежать в пределах (98), (102) и (104).

Поскольку мы считаем закон действующих во время столкновения сил заданным, значения $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, p'$ и ε' всех переменных после столкновения можно вычислить как функции значений тех же переменных $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, p$ и ε до столкновения. Совершенно аналогично тому, как мы нашли формулу (105) для числа прямых столкновений, для числа обратных столкновений получается значение

$$i_3 = d\omega d\omega' d\omega'_1 dt f' F'_1 g' b' db' d\varepsilon'.$$

Здесь $d\omega'$ написано вместо $d\xi' d\eta' d\zeta'$, $d\omega'_1$ — вместо $d\xi'_1 d\eta'_1 d\zeta'_1$, f' и F'_1 — вместо $f(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t)$ и $F(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t)$. Для того чтобы можно было выполнить интегрирование, все переменные нужно выразить как функции $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, b$ и ε .

Позже (в § 21) мы подробно исследуем движение во время взаимодействия. Здесь следовало бы заметить только следующее. Движение m относительно m_1 (т. е. относительно тех трех координатных осей, всегда параллельных неподвижным осям, но неизменно проходящих через m_1 , от кото-

рых только и зависят величины $g, g', b, b', \varepsilon$ и ε') мы назовем относительным центральным движением. Это как раз такое центральное движение, какое получилось бы при таком же законе действующих сил, если бы точка m_1 удерживалась неподвижно, а m двигалась первоначально с относительной скоростью g по прямой, находящейся от m_1 на перпендикулярном расстоянии b . Кроме того, вторая материальная точка должна была бы иметь массу $mm_1/(m + m_1)$ вместо своей действительной массы. g' представляет собой не что иное, как скорость точки m в конце относительного центрального движения, b' — перпендикулярное расстояние между m_1 и прямой, которую описывает m в конце относительного центрального движения. Из полной симметрии всякого центрального движения непосредственно следует, что $g' = g, b' = b$ (ср. рис. 7 § 21). Линия, соединяющая m_1 с той точкой, в которой m во всем своем относительном центральном движении находится ближе всего к m_1 , является осью симметрии траектории точки m в ее относительном центральном движении; мы назовем ее линией апсид. Она играет ту же роль в центральном движении, как линия центров при упругом соударении. Плоскость относительного центрального движения мы называем плоскостью траектории. Она содержит четыре прямые: g, g', b и b' . Если вместо $d\varepsilon$ ввести поворот $d\vartheta$ линии апсид, затем $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$ преобразовать в $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ и вместо $d\vartheta$ снова ввести $d\varepsilon'$, то очевидно, что $d\varepsilon = d\varepsilon'$. Действительно, выражение $d\varepsilon$ через $d\vartheta$ и значения переменных до столкновения должно быть в точности равно выражению $d\varepsilon'$ через $d\vartheta$ и значения переменных после столкновения.

Мы уже доказали, что для упругих шаров $d\omega = d\omega', d\omega_1 = d\omega'_1$. Поскольку для доказательства мы использовали тогда только закон живой силы и законы движения центра тяжести, а эти законы остаются сейчас в силе без изменений, наше доказательство остается применимым и здесь; вместо линии центров при столкновении появляется, конечно, снова линия апсид. Принимая во внимание все эти уравнения, можно также написать:

$$i_3 = f' F'_1 d\varepsilon d\omega d\omega_1 dt gb db d\varepsilon. \quad (110)$$

Впрочем, равенство

$$d\omega' d\omega'_1 g' b' db' d\varepsilon' = d\omega d\omega_1 g b db d\varepsilon \quad (110a)$$

является только частным случаем общей теоремы, которую мы докажем во второй части. Здесь мы лишь вкратце наметили доказательство этой несомненно правильной теоремы, чтобы для частного случая не прибегать к бесполезным и многословным повторениям всего, что будет там вычислено в общем виде.

В результате каждого из столкновений, обозначенных нами как обратные, число dn молекул m , лежащих в параллелепипеде $d\omega$ с точками скорости, лежащими в параллелепипеде $d\omega$, увеличивается на единицу. Общее увеличение i_1 числа dn в результате всех вообще столкновений молекул m с молекулами m_1 мы снова найдем путем интегрирования по ε от 0 до 2π , по b от 0 до σ и по ξ_1, η_1, ζ_1 от $-\infty$ до $+\infty$. Напишем результат этого интегрирования просто в виде

$$i_1 = d\omega d\omega_1 dt \int_0^\sigma \int_0^{2\pi} \int f' F'_1 g b d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (111)$$

Здесь интегрирование по b и ε нельзя, конечно, непосредственно выполнить; поскольку переменные ξ', η', ζ' , и $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$, входящие в f' и F'_1 , являются функциями $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, b$ и ε , которые можно вычислить только тогда, когда задан закон действующих во время столкновения сил. Разность $i_1 - \nu_1$ показывает, насколько увеличение числа dn за время dt в результате столкновений молекул m с молекулами m_1 превышает соответствующее уменьшение этого числа. Она равна, следовательно, общему увеличению V_3 числа dn за время dt в результате столкновений молекул m с молекулами m_1 , и мы имеем:

$$V_3 = i_1 - \nu_1 = d\omega d\omega_1 dt \int_0^\sigma \int_0^{2\pi} (f' F'_1 - f F_1) g b d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (112)$$

Следует заметить, что при абсолютно скользящих столкновениях может случиться, что как перед столкновением, так и после него точка скорости молекулы m лежит в параллелепипеде $d\omega$. Число таких скользящих столкновений входит в дифференциальное выражение (105), а следовательно, также в интеграл ν_1 , т. е. оно вычитается из V_3 , хотя в результате этих столкновений точка скорости молекулы m не выбрасывается из параллелепипеда $d\omega$, а только перемещается в нем с одного места на другое. Однако это не дает ошибки. Действительно, так как точка скорости молекулы m после столкновения также лежит внутри $d\omega$, число этих столкновений содержится также и в выражении (110) для i_3 , а следовательно, и в i_1 , т. е. оно снова прибавляется к V_3 .

Эти столкновения рассматриваются просто как такие, при которых точка скорости молекулы m , хотя и выбрасывается в начале столкновения из параллелепипеда $d\omega$, но в конце его снова попадает в тот же самый параллелепипед. В интеграле (112) интегрирование по b мы можем распространить даже на значения, большие чем σ . Этим мы добавили бы к ν_1 и, следовательно, вычли бы из V_3 еще некоторое число прохождений, при которых уже не происходит никакого изменения скоростей молекул и их направлений. Но как раз тем же самым мы присчитали бы те же столкновения также и к выражению i_1 и снова прибавили бы их к V_3 .

Разумеется, пределы интегрирования в выражении (107) для ν_1 и в выражении (111) для i_1 не следует выбирать различными. Напротив, в формуле (112), где $i_1 = \nu_1$ объединены в один интеграл, пределы интегрирования по b можно раздвинуть сколь угодно далеко, так как если b больше, чем σ , то переменные $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ становятся тождественными с $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$; следовательно, $f'F'_1 = fF_1$, и величина под знаком интеграла в формуле (112) обращается в нуль. Это замечание имеет значение для всех случаев, когда взаимодействие молекул лишь очень медленно ослабевает с увеличением расстояния и поэтому нельзя указать резкую границу для сферы действия. В таких

случаях в формуле (112) можно интегрировать по b просто от 0 до ∞ , а так как эти пределы интегрирования допустимы также во всех прочих случаях, мы в дальнейшем будем их придерживаться. Если даже нельзя указать расстояние, на котором взаимодействие двух молекул падает в точности до нуля, мы, конечно, все же предполагаем, что с увеличением расстояния это взаимодействие уменьшается так быстро, что случаями, когда более двух молекул одновременно вступают в заметное взаимодействие, можно пренебрегать.

Число молекул, которые за время dt испытывают столкновение и в то же время движутся таким образом, что за время dt они и сами без столкновения вышли бы из $d\omega$ или их точка скорости вышла бы из $d\omega$, будет, конечно, снова бесконечно малой порядка dt^2 .

4. Увеличение V_4 числа, обозначенного нами через dn , за время dt вследствие столкновений молекул m между собой находится из формулы (112) простой подстановкой. Действительно, теперь в этой формуле под ξ_1 , η_1 , ζ_1 и ξ'_1 , η'_1 , ζ'_1 мы понимаем составляющие скорости другой молекулы m до и после столкновения и пишем f_1 и f'_1 вместо

$$f(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$$

и

$$f(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t).$$

Тогда

$$V_4 = d\omega d\omega dt \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (f'f'_1 - ff_1) gb d\omega_1 db d\epsilon. \quad (113)$$

Но так как $V_1 + V_2 + V_3 + V_4$ равно приросту $dn' - dn$ числа dn в течение времени dt , а этот прирост по формуле (101) в свою очередь равен $(\partial f / \partial t) d\omega d\omega dt$, мы получаем после подстановки всех значений и деления на $d\omega d\omega dt$ следующее дифференциальное уравнение с частными

производными для функции f :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} = \\ = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int (f' F'_1 - f F_1) g b d\omega_1 db d\varepsilon + \\ + \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int (f' f'_1 - f f_1) g b d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (114) \end{aligned}$$

Аналогично для функции F получается дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} + \xi_1 \frac{\partial F_1}{\partial x} + \eta_1 \frac{\partial F_1}{\partial y} + \zeta_1 \frac{\partial F_1}{\partial z} + X_1 \frac{\partial F_1}{\partial \xi} + Y_1 \frac{\partial F_1}{\partial \eta} + Z_1 \frac{\partial F_1}{\partial \zeta} = \\ = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int (f' F'_1 - f F_1) g b d\omega db d\varepsilon + \\ + \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int (F' F'_1 - F F_1) g b d\omega db d\varepsilon. \quad (115) \end{aligned}$$

При этом, по аналогии с нашими прежними сокращениями, F' поставлено вместо $F(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t)$ [19].

§ 17. Производные по времени от сумм, простирающихся на все молекулы области

Прежде чем идти дальше, мы выведем некоторые общие формулы, нужные для теории газов.

Пусть φ — совершенно произвольная функция переменных $x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t$. Значение, которое мы получим, если подставим в нее вместо $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ координаты и составляющие скорости какой-то молекулы в момент t , мы обозначим как значение φ , соответствующее этой молекуле в момент t . Мы получим сумму всех значений φ , соответствующих всем молекулам m , которые в момент t находятся в параллелепипеде $d\omega$, а их точки скорости —

в параллелепипеде $d\omega$, если умножим φ на число $f d\omega d\omega$ этих молекул. Обозначим ее через

$$\sum_{d\omega, d\omega} \varphi = \varphi f d\omega d\omega. \quad (116)$$

Аналогично выберем и для второго газа другую произвольную функцию Φ переменных $x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t$ и обозначим через

$$\sum_{d\omega_1, d\omega} \Phi_1 = \Phi_1 F_1 d\omega d\omega_1 \quad (117)$$

сумму значений Φ , соответствующих всем находящимся в $d\omega$ молекулам m_1 , точки скорости которых лежат в $d\omega_1$. Φ_1 сокращенно обозначает $\Phi(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$.

Оставляя в этих выражениях $d\omega$ постоянным и интегрируя по всем возможным значениям $d\omega$ или $d\omega_1$, мы получим выражения

$$\sum_{\omega, d\omega} \varphi = d\omega \int \varphi f d\omega$$

и

$$\sum_{\omega_1, d\omega} \Phi_1 = d\omega \int \Phi_1 F_1 d\omega_1, \quad (118)$$

представляющие собой суммы всех значений φ и Φ для первого и второго газа, соответствующих всем молекулам, находящимся в $d\omega$ в момент t , без каких-либо ограничений для скоростей.

Интегрируя также по $d\omega$ по всем элементам объема рассматриваемого газа, получим для суммы всех значений φ и Φ , соответствующих всем вообще молекулам газа первого и второго сорта, выражения

$$\sum_{\omega, \omega} \varphi = \int \int \varphi f d\omega d\omega$$

и

$$\sum_{\omega_1, \omega} \Phi_1 = \int \int \Phi_1 F_1 d\omega d\omega_1. \quad (119)$$

Теперь вычислим сначала прирост $(\partial \sum_{d\omega, d\omega} \varphi / \partial t) dt$, испытываемый суммой $\sum_{d\omega, d\omega} \varphi$ в течение бесконечно малого промежутка времени dt , без изменения при этом величины,

формы и положения элементов объема $d\omega$ и $d\omega$. Благодаря последнему условию, которое выражается применением знака $\partial/\partial t$, нужно дифференцировать только по времени, а так как за время dt функция φ возрастает на $(\partial\varphi/\partial t) dt$ и f на $(\partial f/\partial t) dt$, мы получаем из формулы (116):

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{d\omega, d\omega} \varphi = \left(f \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \varphi \frac{\partial f}{\partial t} \right) d\omega d\omega.$$

Если подставить сюда вместо $\partial f/\partial t$ его значение из уравнения (114), то последнее выражение становится суммой пяти членов, каждый из которых имеет самостоятельный физический смысл. Если, следовательно, положить:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{d\omega, d\omega} \varphi = [A_1(\varphi) + A_2(\varphi) + A_3(\varphi) + \\ + A_4(\varphi) + A_5(\varphi)] d\omega d\omega, \end{aligned} \quad (120)$$

то

$$A_1(\varphi) = \frac{\partial \varphi}{\partial t} f \quad (121)$$

соответствует приросту, связанному с явной зависимостью от t функции φ ;

$$A_2(\varphi) = -\varphi \left(\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} \right) \quad (122)$$

— приросту, связанному с перемещением молекул;

$$A_3(\varphi) = -\varphi \left(X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) \quad (123)$$

— приросту, связанному с наличием внешних сил;

$$A_4(\varphi) = \varphi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\infty (f' F'_1 - f F_1) g b d\omega_1 db d\varepsilon \quad (124)$$

— приросту, связанному со столкновениями молекул m с молекулами m_1 , и

$$A_5(\varphi) = \varphi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\infty (f' f'_1 - f f_1) g b d\omega_1 db d\varepsilon \quad (125)$$

соответствует приросту, связанному со столкновениями молекул m между собой.

Для того чтобы найти $(\partial/\partial t) \sum_{\omega, d\omega} \varphi$, нужно просто проинтегрировать $(\partial/\partial t) \sum_{d\omega, d\omega} \varphi$ по всем возможным значениям $d\omega$. Мы напишем опять:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{\omega, d\omega} \varphi = [B_1(\varphi) + B_2(\varphi) + B_3(\varphi) + B_4(\varphi) + B_5(\varphi)] d\omega. \quad (126)$$

Каждое B мы получим, если умножим A , снабженное тем же значком, на $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$ и проинтегрируем по всем этим переменным от $-\infty$ до $+\infty$. Мы выразим это с помощью только одного знака интеграла; тогда

$$B_1(\varphi) = \int \frac{\partial \varphi}{\partial t} f d\omega, \quad (127)$$

$$B_2(\varphi) = - \int \left(\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} \right) d\omega. \quad (128)$$

Третий член, B_3 , соответствующий приросту, связанному с действием внешних сил, можно вычислить также другим путем. Так как мы должны рассматривать все элементы $d\omega$, мы не будем сравнивать $f d\omega$ молекул, точки скорости которых к началу элемента времени dt находились в $d\omega$, непосредственно с теми; точка скорости которых в момент окончания промежутка dt снова лежит в том же самом элементе объема $d\omega$. Мы просто проследим за первыми $f d\omega$ молекулами в их движении в течение времени dt . Составляющие скорости ξ , η , ζ каждой из этих молекул возрастают за это время на $X dt$, $Y dt$, $Z dt$. Поэтому значение φ , соответствующее каждой молекуле, вследствие действия внешних сил возрастет на

$$\left(X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) dt. \quad (129)$$

Таким образом, влияние внешних сил состоит только в том, что каждая из этих молекул добавляет еще такое слабое к сумме $\sum_{\omega, d\omega} \varphi$. Общий прирост $B_3(\varphi) d\omega dt$ этой

суммы вследствие действия внешних сил мы найдем, следовательно, если умножим выражение (129) на $f d\omega$ и проинтегрируем по всем значениям $d\omega$, после чего получается:

$$B_3(\varphi) = \int \left(X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) f d\omega. \quad (130)$$

Тем же методом, которым были найдены выражения (127) и (128), т. е. путем умножения выражения (123) на $d\omega$ и интегрирования по всем значениям этих дифференциалов, для этой же величины получается значение

$$B_3(\varphi) = - \int \left(X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) \varphi d\omega. \quad (131)$$

Поскольку X , Y , Z не содержат переменных ξ , η , ζ , поскольку, далее, $d\omega$ является только сокращенным обозначением $d\xi d\eta d\zeta$ и знак интеграла формул (130) и (131) означает интегрирование по ξ , η , ζ от $-\infty$ до $+\infty$, тождественность выражений (130) и (131) легко доказать путем интегрирования по частям первого члена справа по ξ , второго — по η и третьего — по ζ . Действительно, при бесконечных значениях ξ , η , ζ функция f должна обращаться в нуль, а также должно стремиться к нулю произведение $f\varphi$, если только сумма $\sum_{\omega} d\omega \varphi$ должна вообще иметь какой-либо смысл.

Мы вычислим непосредственно также прирост $B_4(\varphi) d\omega dt$ величины $\sum_{\omega} d\omega \varphi$, связанный со столкновениями молекулы m с молекулой m_1 .

Назовем опять прямыми столкновениями рассматриваемого типа все столкновения между молекулой m и молекулой m_1 , которые происходят за время dt в элементе объема $d\omega$ таким образом, что до столкновения переменные лежат в пределах (98), (102) и (104). Общее действие каждого из этих столкновений состоит в том, что молекула m теряет составляющие скорости ξ , η , ζ и вместо них получает составляющие скорости ξ' , η' , ζ' . Следовательно, если до столкновения она давала член φ в сумме $\sum_{\omega} d\omega \varphi$, то после столкновения она дает член φ' , причем φ' означает сокращенно $\varphi(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t)$.

Таким образом, в результате каждого из таких столкновений эта сумма получает прирост $\varphi' - \varphi$, и, поскольку число этих, названных прямыми, столкновений равно величине ν_3 , которую дает формула (105), мы получим общий прирост $B_4(\varphi) d\omega dt$ суммы $\sum_{\omega, d\omega, \varphi}$, связанный вообще со столкновениями молекулы m с молекулой m_1 , если проинтегрируем произведение $(\varphi' - \varphi)\nu_3$ при постоянных $d\omega$ и dt по всем значениям всех других дифференциалов. Мы получаем, таким образом,

$$B_4(\varphi) = \int \int \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\varphi' - \varphi) f F_1 g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (132)$$

Но при вычислении $B_4(\varphi)$ можно было бы с таким же успехом исходить из рассмотрения столкновений, которые происходят за время dt в $d\omega$ между молекулой m и молекулой m_1 таким образом, что до столкновения переменные лежат в пределах (108) и (109), и которые мы снова обозначим как обратные столкновения. При каждом таком столкновении молекуле m до столкновения соответствовало значение функции φ' , а после столкновения — значение φ . Таким образом, каждое из них увеличивает сумму $\sum_{\omega, d\omega, \varphi}$ на $\varphi - \varphi'$, а следовательно, все они вместе увеличивают ее на $(\varphi - \varphi')i_3$, где i_3 — число обратных столкновений, которое дает формула (110).

Если проинтегрировать при неизменных $d\omega$ и dt по всем прочим дифференциалам, то мы снова должны получить величину, обозначенную через $B_4(\varphi) d\omega dt$:

$$B_4(\varphi) = \int \int \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\varphi - \varphi') f' F'_1 g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (133)$$

Поэтому мы можем также положить $B_4(\varphi)$ равным арифметическому среднему обоих найденных только что значений и тогда получим:

$$B_4(\varphi) = \frac{1}{2} \int \int \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\varphi - \varphi') (f' F'_1 - f F_1) g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (134)$$

Интегрирование же формулы (124) дало бы:

$$B_4(\varphi) = \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \varphi(f'F'_1 - fF_1) gb \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon. \quad (134a)$$

Легко видеть, что возможность всех этих отличающихся друг от друга выражений для $B_4(\varphi)$ следует из уравнений

$$\begin{aligned} \sum \varphi' v_3 &= \sum \varphi i_3, \\ \sum \varphi' i_3 &= \sum \varphi v_3, \end{aligned}$$

где знак суммы означает интегрирование по всем содержащимся в i_3 или v_3 дифференциалам, кроме $d\omega$ и dt . Но оба эти уравнения получаются непосредственно. Действительно, при суммировании как по всем v_3 , так и по всем i_3 учитываются все столкновения, если же вместо первой суммы мы ставим вторую, или наоборот, то φ и φ' меняются местами.

Если считать в формуле (132) или (133) обе молекулы одинаковыми, то получим:

$$B_5(\varphi) = \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi' - \varphi) ff_1 gb \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon = \quad (135)$$

$$= \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi - \varphi') f' f'_1 gb \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon. \quad (136)$$

При этом следует еще обратить внимание на то, что обе соударяющиеся молекулы играют одинаковую роль, и следовательно, в каждой из двух последних формул буквы со значком 1 снизу и буквы без значка можно менять местами, не изменяя при этом значения $B_5(\varphi)$. Если каждый раз брать арифметическое среднее из первоначального значения $B_5(\varphi)$ и значения, полученного после

перестановки, то из (135) следует:

$$B_5(\varphi) = \frac{1}{2} \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1) \times \\ \times ff_1 gb d\omega d\omega_1 db d\varepsilon, \quad (137)$$

а из (136):

$$B_5(\varphi) = \frac{1}{2} \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\varphi + \varphi_1 - \varphi' - \varphi'_1) \times \\ \times f'f'_1 gb d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (138)$$

Арифметическое среднее этих двух значений дает снова:

$$B_5(\varphi) = \frac{1}{4} \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\varphi + \varphi_1 - \varphi' - \varphi'_1) \times \\ \times (f'f'_1 - ff_1) gb d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (139)$$

Такой же результат получится, если принять во внимание, что в результате каждого столкновения, удовлетворяющего условиям (98), (102) и (104), значение φ для одной из соударяющихся молекул переходит из φ в φ' , а для другой — из φ_1 в φ'_1 , т. е. что при каждом столкновении такого типа $\sum_{\omega, \omega_1} \dot{\varphi}$ возрастает на $\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1$. Здесь φ_1 и φ'_1 означают сокращенно $\varphi(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$ и $\varphi(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t)$. Но в течение времени dt происходит $ff_1 gb d\omega d\omega_1 db d\varepsilon dt$ таких столкновений. В результате всех этих столкновений $\sum_{\omega, \omega_1} \dot{\varphi}$ увеличивается на $(\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1) ff_1 gb d\omega d\omega_1 db d\varepsilon dt$. Интегрируя по $d\omega, d\omega_1, db$ и $d\varepsilon$, мы получим прирост суммы $\sum_{\omega, \omega_1} \dot{\varphi}$, связанный со столкновениями молекул m между собой, т. е. величину $B_5(\varphi) d\omega dt$. Ее нужно еще, однако, поделить на 2, поскольку каждое столкновение мы считали дважды, и тогда получим сразу формулу (137). Если рассматривать только обратные столкновения, то мы точно так же получили бы формулу (138).

Тот частный случай уравнения (126), который получается, если считать функцию φ независимой от времени и координат x, y, z , мы будем еще рассматривать в § 20.

Положим сейчас еще

$$\frac{d}{dt} \sum_{\omega, o} \varphi = C_1(\varphi) + C_2(\varphi) + C_3(\varphi) + C_4(\varphi) + C_5(\varphi). \quad (140)$$

Так как в $\sum_{\omega, o} \varphi$ производится интегрирование по всем значениям, входящим в $d\omega$ и $d\omega$, эта величина является только функцией времени. Поэтому применение знака $\partial/\partial t$ излишне и дифференцирование можно выражать обычным латинским d .

Каждое C получается опять, если умножить B с таким же значком на $d\omega$ и проинтегрировать по всем элементам объема пространства, наполненного газом, или также если умножить A с тем же значком на $d\omega d\omega$ и проинтегрировать по всем $d\omega$ и $d\omega$.

Поскольку теперь и общее число молекул также остается неизменным (оно просто равно числу молекул рассматриваемого нами газа), мы можем вычислить сумму $[C_1(\varphi) + C_2(\varphi) + C_3(\varphi)] dt$ приростов за время dt , связанных с явной зависимостью φ от t , с перемещением молекул и с действием внешних сил, т. е. сумму всех приростов за исключением тех, которые связаны со столкновениями. Для этого нужно просто проследить в течение времени dt за путями $f d\omega d\omega$ молекул, находящихся в момент t в $d\omega$ с точками скорости, лежащими в $d\omega$. В течение этого промежутка времени координаты этих молекул возрастают на $\xi dt, \eta dt, \zeta dt$, а составляющие их скоростей — на $X dt, Y dt, Z dt$. Таким образом, каждая из этих молекул дает в момент t в сумме $\sum_{\omega, o} \varphi$ слагаемое

$$\varphi(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t),$$

а в момент $t + dt$ — слагаемое, большее, чем это, на

$$dt \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \xi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \eta \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \zeta \frac{\partial \varphi}{\partial z} + X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right).$$

Но так как число этих молекул равно $f d\omega d\omega$, то следует еще умножить на это число и проинтегрировать при по-

стоянном dt по всем возможным значениям всех других дифференциалов. Таким образом, после деления на dt получается:

$$C_1(\varphi) + C_2(\varphi) + C_3(\varphi) = \int \int f d\omega d\omega \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \xi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \eta \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \right. \\ \left. + \zeta \frac{\partial \varphi}{\partial z} + X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right). \quad (141)$$

Это значение, которое представляет поделенный на dt прирост суммы $\sum_{\omega, \omega} \varphi$, связанный с тремя рассмотренными причинами, остается справедливым и тогда, когда стенки сосуда, заключающего в себе газ, находятся в движении. Если бы, напротив, в качестве $C_3(\varphi)$ мы написали просто интеграл величины $B_3(\varphi) d\omega$, то мы должны были бы считать положение всех элементов объема $d\omega$ неизменным. Следовательно, если бы стенки были подвижны, мы должны были бы добавить специальные члены, учитывающие новые части объема, прибавившиеся к объему газа за время dt или отошедшие от него за это время. Эти члены соответствуют поверхностным интегралам, которые появляются при интегрировании по частям выражения (141) по координатам.

Для получения величин $C_4(\varphi)$ и $C_5(\varphi)$ нужно умножить выражения $B_4(\varphi)$ и $B_5(\varphi)$ на $d\omega$ и проинтегрировать по всем элементам объема, наполненного газом, что дает:

$$\left. \begin{aligned} C_4(\varphi) &= \frac{1}{2} \int \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi - \varphi') (f' F'_1 - f F_1) \times \\ &\quad \times g b d\omega d\omega d\omega_1 db dz, \\ C_5(\varphi) &= \frac{1}{4} \int \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi + \varphi_1 - \varphi' - \varphi'_1) \times \\ &\quad \times (f' f'_1 - f f_1) g b d\omega d\omega d\omega_1 db dz. \end{aligned} \right\} \quad (142)$$

Здесь нет надобности учитывать возможный прирост новых элементов объема, связанный с движением стенок, окружающих газ, так как молекулы, которые испытали

столкновение в таких возросших элементах объема, дадут только члены порядка dt^2 . Поскольку выражения для производных по времени от величин, которые мы обозначали через $\sum_{d\omega_1, d\omega} \Phi_1$, $\sum_{\omega_1, d\omega} \Phi_1$ и $\sum_{\omega_1, \omega} \Phi_1$, построены совершенно аналогично, мы не будем их здесь выписывать.

A , B , C представляют собой только приросты определенных величин, связанные с известными причинами; поэтому большинство авторов обозначает их, ставя знак дифференцирования перед этими величинами. Вместо $B_b(\varphi)$ Максвелл пишет $(\partial/\partial t) \sum_{\omega, d\omega} \varphi$, Кирхгоф $(D/Dt) \sum_{\omega, d\omega} \varphi$ и т. д. Поэтому, как у всех дифференциалов, значение A для суммы двух функций равно сумме значений A для каждого из слагаемых, т. е.

$$\left. \begin{aligned} A_k(\varphi + \psi) &= A_k(\varphi) + A_k(\psi), \\ B_k(\varphi + \psi) &= B_k(\varphi) + B_k(\psi), \\ C_k(\varphi + \psi) &= C_k(\varphi) + C_k(\psi) \end{aligned} \right\} \quad (143)$$

для каждого значка k . Впрочем, эти уравнения также вытекают непосредственно из того обстоятельства, что φ входит во все интегралы A , B и C только линейно.

§ 18. Более общее доказательство закона энтропии.

Решение уравнений, соответствующих стационарному состоянию

Рассмотрим сейчас частный случай, когда $\varphi = lf$ и $\Phi = lF$, где l означает натуральный логарифм. Тогда

$$\begin{aligned} \sum_{\omega, \omega} \varphi &= \sum_{\omega, \omega} lf = \iint f lf d\omega d\omega, \\ \sum_{\omega_1, \omega} \Phi_1 &= \sum_{\omega_1, \omega} lF_1 = \iint F_1 lF_1 d\omega d\omega_1, \end{aligned}$$

и мы положим:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\omega, \omega} lf + \sum_{\omega_1, \omega} lF_1 = \\ &= \iint f lf d\omega d\omega + \iint F_1 lF_1 d\omega d\omega_1. \end{aligned} \quad (144)$$

Согласно уравнению (141), мы имеем:

$$C_1(lf) + C_2(lf) + C_3(lf) = \\ = \int \int d\omega d\omega \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + \right. \\ \left. + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right). \quad (145)$$

Если проинтегрировать пятый член выражения в скобках по ξ , шестой — по η и последний — по ζ , то каждый раз мы получим нуль, так как X , Y , Z не являются функциями ξ , η , ζ и f обращается в нуль на пределах ($-\infty$, $+\infty$). Если проинтегрировать второй, третий и четвертый члены соответственно по x , y , z , то получим интеграл I , распространяющийся по всей поверхности газа. Если dS — элемент этой поверхности, а N — скорость молекулы m , направленная наружу нормально к dS , то $I = \int \int dS d\omega Nf$.

Легко увидеть, что $I dt$ представляет общее количество K молекул, на которое через всю поверхность S их выходит больше, чем входит, в то время как помноженный на dt первый член правой части уравнения (145)

$$dt \int \int \frac{\partial f}{\partial t} d\omega d\omega$$

представляет общее увеличение L числа молекул m , лежащих внутри этой поверхности S , в течение промежутка времени dt .

При этом следует учитывать, что мы не считали элементы объема $d\omega$ неподвижными, а предоставляли им двигаться вместе с молекулами. Если поэтому газ окружен вакуумом, то поверхность S будет всегда двигаться вместе с молекулами, причем различным образом для молекул с различной скоростью или с различными ее направлениями. Поэтому молекулы нигде не будут выходить или входить через S , и $L = K = 0$. Если газ окружен покоящимися стенками, от которых молекулы отражаются подобно упругим шарам¹⁾,

¹⁾ Сразу видно, что при этом предположении на идеально гладкой, движущейся параллельно самой себе стенке газ не должен был бы испытывать трения.

то вместо каждого элемента объема $d\omega$, исчезающего у стенки вследствие направленного к ней движения молекул, появляется такой же элемент объема, наполненный такими же молекулами, у которых только знак скорости N , нормальной к стенке, изменяется на обратный. Следовательно, здесь также $L = K = 0$.

Если стенка покоится, то благодаря симметрии и одинаковой вероятности противоположных движений это остается справедливым и при других свойствах стенки, но только если она находится в покое и не сообщает газу и не отнимает от него живой силы¹⁾. Таким образом, во всех этих случаях $(d/dt) \sum_{\omega, \circ} l f$ сводится к членам $C_4(lf) + C_5(lf)$, связанным со столкновениями, и уравнения (140) и (142) дают:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{\omega, \circ} l f &= \frac{1}{4} \int \int \int \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} [l(ff_1) - l(f'f'_1)] (f'f'_1 - ff_1) \times \\ &\times g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon + \frac{1}{2} \int \int \int \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (lf - lf') \times \\ &\times (f'F'_1 - fF_1) g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \end{aligned}$$

1) Впрочем, если под S подразумевать произвольную замкнутую поверхность, целиком находящуюся в газе, которую можно также везде принять сколь угодно близкой к стенкам, и интеграл по $d\omega$ распространять только на все элементы объема внутри этой поверхности, а интеграл по dS — на все элементы этой поверхности и обозначить через $K'dt$ количество молекул, на которое их выходит за время dt через поверхность S больше, чем входит, а через $L'dt$ — увеличение числа молекул, лежащих внутри поверхности S , то всегда $K' + L' = 0$. Но K' и L' не тождественны с величинами, которые мы в тексте обозначали через K и L , так как при вычислении $(d/dt) \sum_{\omega, \circ} l f$ мы следовали за каждой молекулой на ее пути за время dt ; следовательно, сумма в начале и в конце элемента времени dt всегда распространялась на одни и те же молекулы и разность этих двух сумм делилась на dt . Мы предполагаем, таким образом, что элементы объема $d\omega$ перемещаются вместе с рассматриваемыми молекулами, так что внутри поверхности S остаются всегда одни и те же молекулы. Это не имеет места, если поверхность S не движется вместе с молекулами. Если мы хотим, чтобы сумма в начале и в конце

Аналогично

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{\omega_1, 0} l F_1 = & \frac{1}{4} \int \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} [l(F F_1) - l(F' F'_1) \times \\ & \times (F' F'_1 - F F_1)] g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon + \frac{1}{2} \int \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \times \\ & \times (l F_1 - l F'_1) (f' F'_1 - f F_1) g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \end{aligned}$$

Следовательно, согласно уравнению (144)

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & -\frac{1}{4} \int \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} [l(ff_1) - l(f' f'_1)] (ff_1 - f' f'_1) \times \\ & \times g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon - \frac{1}{4} \int \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} [l(F F_1) - l(F' F'_1)] \times \\ & \times (F F_1 - F' F'_1) g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon - \frac{1}{2} \int \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \times \\ & \times [l(f F_1) - l(f' F'_1)] (f F_1 - f' F'_1) g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon. \quad (146) \end{aligned}$$

элемента времени dt распространялась всегда на одни и те же элементы объема, то $(d/dt) \sum_{\omega, 0} l f$ является просто интегралом по $d\omega$ и $d\omega$ выражения, даваемого уравнением (120), в котором, конечно, следует поставить lf вместо φ . Тогда после подстановки значений (121) — (125) получается

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{\omega, 0} l f = & \int \int d\omega d\omega \left[\frac{\partial f}{\partial t} - l f \left(\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + \right. \right. \\ & \left. \left. + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) \right] + C_4(lf) + C_5(lf). \quad (145a) \end{aligned}$$

$C_4(lf)$ и $C_5(lf)$ — те же величины, что и прежде. Первый член в двойном интеграле тоже тот же, что в формуле (145), т. е. равен K . Последние три члена также можно посредством интегрирования по частям по ξ, η, ζ привести к виду, который имеют соответствующие члены уравнения (145). Прямым интегрированием пятого члена по ξ , шестого — по η и седьмого — по

Как и интегралы формулы (33), эти интегралы являются суммами членов, ни один из которых не может быть отрицательным. Следовательно, H никогда не может возрастать.

Мы могли бы провести доказательство таким же образом, предположив наличие произвольного количества газов с произвольным молекулярно-неупорядоченным первоначальным распределением, находящихся под действием произвольных внешних сил. Таким образом, только намеченное в конце § 8 доказательство закона Клаузиуса-Гиббса, гласящего, что при постоянном объеме и при отсутствии притока энергии величина H может только уменьшаться, для одноатомных газов проведено полностью.

Величина dH/dt может обращаться в нуль только тогда, когда во всех интегралах подинтегральное выражение равно нулю. Но при стационарном конечном состоянии, к которому приходит смесь газов при совершенно покоящихся стенках сосуда, H не может все время уменьшаться, так как в конце концов все становится постоянным. Поэтому величина под знаком интеграла в формуле (146) должна обращаться в нуль при всех значениях переменных, т. е. при всех возможных столкновениях должны выполняться следующие три уравнения:

$$ff_1 = f'f'_1, \quad FF_1 = F'F'_1, \quad fF_1 = f'F'_1. \quad (147)$$

ξ их также можно сразу свести к нулю, так как для бесконечных ξ, η или ζ, f/f должно обращаться в нуль, поскольку $\int_{-\infty}^{+\infty} f d\xi$

конечно. Сумма второго, третьего и четвертого членов двойного интеграла (145 а), благодаря тому что $d(f/f - f) = f/f df$, дает после интегрирования по x , y и z два поверхностных интеграла $\iint d\sigma dS fN - \iint d\sigma dS N f/f$, распространяющихся по поверхности S , которая теперь считается неподвижной. Первый есть величина, обозначенная ранее через K , второй же после умножения на dt представляет, согласно определяющему величине H уравнению (144), то количество величины H , на которое ее вносится за время dt внутрь поверхности S движением молекул m больше, чем выносится из нее. Следовательно, так же как и в рассмотренном в тексте случае, внутри газа величина H создаваться не может. Общее количество величины H , содержа-

При равновесном состоянии переменная t уже, конечно, не может более содержаться в функциях; мы, однако, введем это условие позже и сначала будем искать все решения уравнений (147), включая и те, которые содержат время.

Займемся сначала последним из этих уравнений, считая в нем x, y, z, t постоянными, и найдем пока только зависимость функций f и F от переменных ξ, η и ζ . Положим снова

$\varphi = If(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$, $\varphi' = If(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t)$,
 $\Phi_1 = IF(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$, $\Phi'_1 = IF(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t)$;
 тогда последнее из уравнений (147) переходит в

$$\varphi + \Phi_1 - \varphi' - \Phi'_1 = 0. \quad (148)$$

В результате столкновений во всяком случае не должны нарушаться уравнения живой силы и три уравнения для центра тяжести. Следовательно, во всяком случае мы имеем:

$$\left. \begin{aligned} m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + m_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) - \\ - m(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2) - m_1(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) = 0, \\ m\xi + m_1\xi_1 - m\xi' - m_1\xi'_1 = 0, \\ m\eta + m_1\eta_1 - m\eta' - m_1\eta'_1 = 0, \\ m\zeta + m_1\zeta_1 - m\zeta' - m_1\zeta'_1 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

Щея внутри поверхности S , может увеличиваться только на величину, меньшую или, в крайнем случае, равную тому количеству ее, которое вносится внутрь поверхности S извне.

Величина — H , пропорциональная энтропии, никогда не изменяется, если видимые движения создаются под влиянием внешних сил или если изменяется направление видимых движений, или они переносятся на другие массы, до тех пор пока в результате столкновений из них не возникает молекулярное движение. Даже если первоначально одну половину сосуда занимал один газ, а другую — второй, то при смешивании газа, происходящем вследствие поступательного движения, энтропия не изменяется. Смешивание дает, правда, более вероятное состояние, но зато распределение скоростей становится менее вероятным, так как каждый газ приобретает в среднем движение в одном определенном направлении. Только если это среднее движение уничтожается столкновениями (превращается в неупорядоченное молекулярное движение), H уменьшается, а следовательно, энтропия увеличивается.

Каждая из восьми переменных ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 , b и ε может, очевидно, независимо от остальных принимать бесконечное количество значений: это так называемые независимые переменные. Шесть величин ξ' , η' , ζ' , ξ'_1 , η'_1 и ζ'_1 выражаются как их функции при помощи шести уравнений.

Все уравнения, существующие между двенадцатью переменными

$$\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, \quad (150)$$

можно получить, только исключая b и ε из этих шести уравнений. Но таким путем можно получить только четыре уравнения. Отсюда следует, что четыре уравнения (149) являются единственными уравнениями, связывающими между собой эти двенадцать переменных. Следовательно, уравнения (147) и (148) должны иметь место для всех значений этих двенадцати переменных, удовлетворяющих четырем условиям (149). Заметим еще, что эти уравнения совершенно симметричны относительно трех координатных осей, т. е. что в каждом уравнении, которое из них вытекает, можно циклически переставлять координаты, не нарушая справедливости уравнения.

С помощью известного метода неопределенных множителей можно сделать все двенадцать дифференциалов двенадцати величин (150) независимыми друг от друга, если к полному дифференциалу уравнения (148) прибавить полные дифференциалы четырех уравнений (149), умноженные на четыре различных множителя A, B, C, D . Тогда эти множители всегда можно выбрать таким образом, чтобы коэффициенты при всех дифференциалах обращались в нуль. Мы получим, таким образом:

$$\begin{aligned} d\xi \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} + 2mA\xi + mB \right] + d\eta \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} + 2mA\eta + mC \right] + \dots + \\ + d\xi_1 \left[\frac{\partial \Phi_1}{\partial \xi_1} + 2m_1A\xi_1 + m_1B \right] + \dots - \\ - d\xi' \left[\frac{\partial \Phi'}{\partial \xi'} + 2mA\xi' + mB \right] - \dots - \\ - d\xi'_1 \left[\frac{\partial \Phi'_1}{\partial \xi'_1} + 2m_1A\xi'_1 + m_1B \right] - \dots = 0. \end{aligned}$$

При надлежащем выборе четырех множителей коэффициенты при всех двенадцати дифференциалах обращаются в нуль, откуда вытекает:

$$\frac{1}{m} \frac{d\varphi}{d\xi} + 2A\xi + B = \frac{1}{m_1} \frac{d\Phi_1}{d\xi_1} + 2A\xi_1 + B = 0$$

или

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} - \frac{1}{m_1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \xi_1} = 2A(\xi_1 - \xi).$$

Точно так же получим:

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} - \frac{1}{m_1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \eta_1} = 2A(\eta_1 - \eta).$$

Исключение A , которое, как неопределенный множитель, во всяком случае не может быть тождественно равно нулю, дает:

$$\left(\frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} - \frac{1}{m_1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \xi_1} \right) (\eta_1 - \eta) = \left(\frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} - \frac{1}{m_1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \eta_1} \right) (\xi_1 - \xi). \quad (151)$$

Кроме переменных x, y, z, t , которые мы все время считаем постоянными, это уравнение содержит еще шесть совершенно независимых переменных $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$. Дифференцируя его частным образом по ζ , мы получим:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \zeta} (\eta_1 - \eta) = \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \eta_1 \partial \zeta} (\xi_1 - \xi).$$

Дальнейшее частное дифференцирование этого уравнения по η_1 дает:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \zeta} = 0,$$

дифференцирование же по ξ_1 дает:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta_1 \partial \zeta} = 0;$$

после циклической перестановки получаем:

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

Эти три уравнения показывают, как известно, что φ должно распадаться на три слагаемых, первое из которых содержит только ξ , второе — только η и третье — только ζ .

Совершенно аналогично для функции Φ получилось бы также

$$\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \xi_1 \partial \eta_1} = \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \xi_1 \partial \zeta_1} = \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \eta_1 \partial \zeta_1} = 0. \quad (152)$$

Далее, дифференцирование уравнения (151) по ξ дает:

$$\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} (\eta_1 - \eta) = -\frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + \frac{1}{m_1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \eta_1}, \quad (153)$$

так как

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

Последующее дифференцирование уравнения (153) по η_1 дает, однако,

$$\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \eta_1^2}.$$

Поскольку здесь в выражения справа и слева входят совершенно различные переменные, эти выражения могут быть равны друг другу только в том случае, если оба они не зависят от всех переменных, т. е. равны какой-то величине, не зависящей от ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 .

Так как в уравнения, которые мы должны решить, направления y и z входят совершенно одинаковым образом, мы могли бы точно так же получить уравнение

$$\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \zeta_1^2}$$

или также доказать, что последнее выражение опять-таки должно быть равно

$$\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta^2}.$$

Таким образом, все эти вторые производные равны одной и той же величине — $2h$, не зависящей от ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 и ζ_1 . Из всех этих уравнений легко сделать вывод, что φ должно отличаться от $-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ на линейную

функцию от ξ , η , ζ . Коэффициенты этой функции можно, не ограничивая общности, написать в таком виде, что получается:

$$\varphi = -hm [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2] + f_0,$$

где u , v , w и f_0 — новые постоянные, которые, так же как и h , конечно, могут быть еще функциями x , y , z , t . Отсюда, следовательно, вытекает далее:

$$f = f_0 e^{-hm [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2]}, \quad (154)$$

и точно так же мы получаем:

$$F = F_0 e^{-hm [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2]}. \quad (155)$$

Функции f и F должны во всяком случае иметь такой вид, если три уравнения (147) должны выполняться при всех значениях переменных. Легко видеть, что и наоборот, если f и F имеют такой вид, то уравнения (147) в самом деле должны выполняться, если только $u_1 = u$, $v_1 = v$, $w_1 = w$. В остальном величины f_0 , F_0 , u , v , w , h могут быть произвольными функциями x , y , z и t .

Эти функции нужно еще определить так, чтобы выполнялись два уравнения:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} = 0 \quad (156)$$

и

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \xi \frac{\partial F}{\partial x} + \eta \frac{\partial F}{\partial y} + \zeta \frac{\partial F}{\partial z} + X_1 \frac{\partial F}{\partial \xi} + Y_1 \frac{\partial F}{\partial \eta} + Z_1 \frac{\partial F}{\partial \zeta} = 0. \quad (157)$$

Действительно, к этому сводятся уравнения (114) и (115), так как их правые части обращаются тождественно в нуль.

Число молекул m , которые в момент t находятся в $d\omega$, а их точки скорости — в $d\omega$, равно

$$f d\omega d\omega = f_0 d\omega e^{-hm [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2]} d\xi d\eta d\zeta.$$

Если положить

$$\xi = \xi + u, \quad \eta = \eta + v, \quad \zeta = \zeta + w, \quad (158)$$

то мы получим в точности формулу (36), только с ξ , η , ζ , стоящими вместо ξ , η , ζ .

Отсюда сразу видно, что все рассуждения, связанные с формулой (36), остаются без изменений, но только кроме движения, представленного этой формулой, все молекулы газа имеют совместное поступательное движение в пространстве с составляющими скорости u , v , w . Если $u = u_1$, $v = v_1$, $w = w_1$, то это — составляющие видимой скорости, с которой движется вся масса газа, находящаяся в $d\omega$. Если бы u отличалось от u_1 , v от v_1 или w от w_1 , то u , v , w были бы составляющими скорости, с которой вся масса газа первого сорта, находящаяся в $d\omega$, представляется движущейся через массу газа второго сорта.

Все это можно видеть также следующим образом. Число молекул m , лежащих в $d\omega$ в момент t , равно

$$dn = d\omega \int f d\omega = d\omega f_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm[(\xi-u)^2 + (\eta-v)^2 + (\zeta-w)^2]} d\xi d\eta d\zeta.$$

После подстановки (158) имеем:

$$dn = d\omega f_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta = d\omega f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}}. \quad (159)$$

Умножая это на m и деля на $d\omega$, мы получим парциальную плотность первого сорта газа равной

$$\rho = f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}}. \quad (160)$$

Среднее значение $\bar{\xi}$ направленных вдоль оси абсцисс составляющих скорости всех молекул m , лежащих в $d\omega$, равно

$$\bar{\xi} = \frac{\int \xi f d\omega}{\int f d\omega}. \quad (161)$$

Это, очевидно, также x -я составляющая скорости центра тяжести находящейся в $d\omega$ массы газа первого сорта. Если бы элемент поверхности, параллельный плоскости yz , двигался с этой скоростью в направлении оси абсцисс, то, как непосредственно следует из понятия средней скорости,

через этот элемент проходило бы как с одной, так и с другой стороны одинаковое количество молекул. Таким образом, $\bar{\xi}$ можно рассматривать как скорость, с которой движется в направлении оси абсцисс находящаяся в do масса первого газа.

С помощью подстановки (158) числитель выражения (161) превращается в

$$f_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta + \\ + f_0 u \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta.$$

Мы видим сразу, что первый член обращается в нуль, а второй сводится к $u dn$. Следовательно,

$$u = \bar{\xi}. \quad (162)$$

Поскольку χ есть скорость молекулы газа относительно элемента поверхности, движущегося со скоростью u , и f — четная функция χ , мы видим сразу, что если этот элемент поверхности перпендикулярен к оси x , то через него в среднем входит и выходит одинаковое количество первого газа.

§ 19. Аэростатика. Энтропия тяжелого газа, движущегося без нарушения уравнений (147)

После подстановки значения (154) уравнение (156) допускает еще много решений; одно из них должно, во всяком случае, давать состояние смеси газов, которая покоится под влиянием внешних сил, по прекращении всех явлений теплопроводности и диффузии, в сосуде, стенки которого удовлетворяют предположениям, сделанным при выводе уравнения (146), т. е. длительное время не отнимают у газа и не сообщают ему тепла.

Отыщем сначала это решение. Очевидно, что ни одна из входящих в него величин не может быть функцией

времени. Кроме того, должно быть $u = v = w = u_1 = v_1 = w_1 = 0$. Поэтому, согласно уравнениям (154) и (155),

$$f = f_0 e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad F = F_0 e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad (163)$$

причем f_0 , F_0 и h могут еще быть функциями координат. Подставляя это в уравнение (156), получим:

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

Поскольку это уравнение должно быть справедливо для всех значений ξ , η , ζ , мы имеем:

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial h}{\partial y} = \frac{\partial h}{\partial z} = 0,$$

т. е. h должно быть постоянной величиной во всем объеме.

Далее, коэффициенты при ξ , η , ζ в последующих членах должны по отдельности обращаться в нуль. Это может иметь место только в том случае, когда X , Y и Z являются частными производными по координатам одной и той же функции — χ . Если это условие не выполнено, то газ не может вообще прийти в состояние покоя. Если оно удовлетворяется, то

$$f_0 = a e^{-2hm\chi}, \quad (164)$$

где a — постоянная. Так как в каждом элементе объема do величина f_0 постоянна, формула (163) построена совершенно так же, как формула (36). Следовательно, распределение скоростей в каждом элементе объема точно такое, каким оно было бы, если бы имелся только один сорт газа и если бы при таком же парциальном давлении этого газа внешние силы отсутствовали. В самом деле, несмотря на действие внешних сил, все направления в пространстве остаются одинаково вероятными для направления движения молекулы. Так как задача, к которой относятся

уравнения, рассмотренные в начале § 7, является лишь частным случаем разбираемых здесь вопросов, сделанное там без доказательства предположение, что для направления движения молекулы любое направление в пространстве должно быть одинаково вероятным, теперь доказано задним числом. Вследствие совпадения вида уравнений выведенные в § 7 уравнения и связанные с ними заключения применимы без изменения ко всякому элементу объема. Следовательно, в соответствии с формулой (44), средний квадрат скорости молекулы m снова равен

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2hm},$$

т. е. и при действии внешних сил средняя живая сила каждой молекулы остается прежней; действительно, для второго сорта газа тоже

$$\overline{c_1^2} = \frac{3}{2hm_1},$$

и постоянная h должна иметь одно и то же значение для обоих сортов газа. Если ρ — парциальная плотность первого сорта газа в элементе объема $d\phi$, p — парциальное давление, которое оказывал бы этот сорт газа на единицу поверхности стенки, если бы он был в том же состоянии, в каком он задан в элементе объема $d\phi$, то, согласно формулам (160) и (164),

$$\rho = a \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m}} e^{-2hmy}. \quad (165)$$

Так как, далее, $dn/d\phi$ есть число молекул в единице объема, имеем, согласно формуле (6):

$$p = \frac{m\overline{c^2}}{3} \frac{dn}{d\phi} = \frac{\rho\overline{c^2}}{3} = \frac{\rho}{2hm}. \quad (166)$$

Поэтому p/ρ имеет одно и то же значение во всех местах газа. Но так как в каждом элементе объема газ у нас находится точно в таком же состоянии, в каком он был бы, если бы при таком же парциальном давлении и такой же энергии на него не действовали никакие внешние силы, то, как и в последнем случае, $p/\rho = RT$. Газовая

постоянная r , как и раньше (стр. 86), равна $1/2hmT$. Так как, далее, p/ρ имеет во всех местах одинаковое значение и равно rT , температура также везде одна и та же, несмотря на действие внешних сил.

Для второго газа мы находим совершенно независимо от наличия первого:

$$F_0 = Ae^{-2hm_1\chi_1},$$

где

$$\chi_1 = - \int (X_1 dx + Y_1 dy + Z_1 dz).$$

Следовательно, в случае равновесия оба газа не возмущают друг друга. Таким образом, в случае совершенного покоя и полного теплового равновесия каждая из составных частей воздуха образовала бы сама по себе атмосферу совершенно по таким же законам, как при отсутствии остальных; только h , а следовательно, температура, должна была бы иметь одно и то же значение для всех составных частей. Согласно формуле (165),

$$\rho = \rho_0 e^{-2hm(\chi - \chi_0)} = \rho_0 e^{\frac{\chi_0 - \chi}{rT}}; \quad (167)$$

точно так же, согласно формуле (166),

$$p = p_0 e^{\frac{\chi_0 - \chi}{rT}}. \quad (168)$$

При этом p , ρ и χ — значения этих величин в произвольной точке с координатами x , y , z , а p_0 , ρ_0 , χ_0 — значения тех же величин в какой-то другой точке с координатами x_0 , y_0 , z_0 . Это — известные формулы аэростатики (барометрическое измерение высоты).

Рассмотрим теперь еще один случай, хотя и не встречающийся в природе, но теоретически интересный, который рассматривал Брайен. Разделим сосуд, содержащий оба газа, произвольной воображаемой поверхностью S_1 на две части, левую (T_1) и правую. Пусть справа от поверхности S_1 , всюду очень близко к ней, проходит другая поверхность S_2 . Пространство сосуда между S_1 и S_2 назовем τ , пространство справа от S_2 назовем T_2 . Пусть теперь χ

во всем пространстве T_1 постоянно равно нулю, а между S_1 и S_2 принимает положительные значения, которые при достаточном приближении к S_2 возрастают до бесконечности. Это означает не что иное, как то, что во всем пространстве T_1 на молекулы m не действуют никакие силы, но внутри τ появляются силы, которые гонят их от поверхности S_2 к S_1 и при достаточном приближении к S_2 безгранично возрастают. Напротив, в T_2 никакие силы не действуют на молекулы m_1 ; когда же они попадают в пространство τ , должны появиться силы, которые гонят их от S_1 к S_2 и которые опять-таки становятся бесконечными при достаточном приближении к S_1 , т. е. χ_1 должно быть в T_2 равно нулю, в τ положительно, а бесконечно близко к S_1 должно обращаться в бесконечность.

Если сначала в T_2 не было молекул m , то туда никогда не попадет ни одна из них. Если бы первоначально молекулы m находились в T_2 , где на них не должны действовать внешние силы, то каждая молекула, достигая поверхности S_2 , была бы переброшена в T_1 и не смогла бы более попасть обратно. Мы можем поэтому принять во всяком случае, что в пространстве T_2 отсутствуют молекулы m и, точно так же, в пространстве T_1 нет молекул m_1 . Это видно также из формулы, так как мы имеем:

$$f = ae^{-hm(c^2 + 2\chi)}, \quad F = Ae^{-hm_1(c_1^2 + 2\chi_1)}.$$

В пространстве T_1 $\chi_1 = \infty$, и следовательно, $F = 0$; в пространстве T_2 $\chi = \infty$, следовательно, $f = 0$. Формула (167) при бесконечном χ также дает для парциальной плотности значение нуль. Таким образом, в обоих пространствах T_1 и T_2 в чистом виде находится по одному из газов; только в пространстве τ , где χ и χ_1 конечны, оба газа смешаны.

Наша формула дает тепловое равновесие только тогда, когда значение постоянной h для обоих газов одинаково, что означает, согласно формуле (44), что средняя живая сила одной молекулы должна иметь одно и то же значение для обоих газов. Это — то самое условие, которое мы получили для теплового равновесия смеси двух газов,

Механические условия, разобранные нами только что, конечно, совсем еще не те, в каких находятся два газа, разделенные твердой стенкой, осуществляющей теплообмен; они, однако, имеют уже известное сходство с ними. Можно было бы провести справа от S_2 и всюду близко к ней еще третью воображаемую поверхность S_3 . Можно было бы выбрать χ для трех различных сортов газа таким образом, чтобы молекулы первого сорта находились только слева от S_2 , второго сорта — только справа от S_2 и третьего сорта — только между S_1 и S_3 . Тогда слева от S_1 будет находиться только газ первого сорта, а справа от S_3 — второго сорта в чистом виде, третий же сорт газа осуществляет теплообмен. Здесь также равенство средних живых сил всех трех сортов газа является условием теплового равновесия. Поскольку же, как известно из опыта, условие теплового равновесия двух тел не зависит от природы тела, осуществляющего теплообмен, сделанное в § 7 предположение, что равенство средних живых сил молекул является условием теплового равновесия, может считаться весьма вероятным также и тогда, когда теплообмен осуществляется как-либо иначе, например через твердую стенку, разделяющую газы.

Если

$$u = v = w = u_1 = v_1 = w_1 = 0$$

и от времени ничего не зависит, то найденное в настоящем параграфе решение уравнений (156) и (157) является единственно возможным. Если, однако, считать эти величины отличными от нуля, то указанные уравнения допускают еще многочисленные решения; все они представляют собой движения, при которых H не убывает, а следовательно, общая энтропия не возрастает. Простейшее из них получается, если положить $u = u_1$, $v = v_1$, $w = w_1$, т. е. приравнять трем произвольным постоянным. Тогда мы получаем смесь газов, которая передвигается в пространстве с постоянной скоростью в постоянном направлении. Существует, однако, много других решений. Так, если стенка сосуда является абсолютно гладкой поверхностью вращения, от которой молекулы отражаются как совершенно упругие

шары, то сразу видно, что

$$\frac{d}{dt} \sum_{\omega, o} If$$

также сводится к $C_4(If) + C_5(If)$. Тогда, следовательно, энтропия также не выходит из газа и не входит в него. Для стационарного состояния должно быть $dH/dt = 0$; следовательно, должны иметь место уравнения (147), а также уравнения (156) и (157). Такое стационарное состояние может, однако, заключаться в том, что вся смесь газа целиком как жесткое тело вращается с равномерной скоростью вокруг оси вращения сосуда. Следовательно, это состояние также должно быть представлено формулами (154) и (155). Если осью вращения является ось z , то при этом

$$u = u_1 = -by, \quad v = v_1 = +bx, \quad w = w_1 = 0.$$

Тогда можно удовлетворить уравнениям (156) и (157); f_0 и F_0 будут функциями $\sqrt{x^2 + y^2}$ и, следовательно, будут выражать различия в плотности газа, создаваемые центробежной силой.

О других решениях этих уравнений, в которые может также явно входить t , см. Sitzungsber. d. Wien. Akad. (II) 74 531 (1876). Замечательно, например, решение, при котором газ равномерно растекается из центра во всех направлениях таким образом, что, во-первых, нигде нет трения и, во-вторых, температура, хотя и понижается все время вследствие расширения, но во всех точках пространства на одинаковую величину, так что теплопроводность также отсутствует. Мы не будем далее вдаваться в этот предмет и отыщем только значения, которые принимает величина H во всех этих случаях.

Если в выражении для H , которое дает уравнение (144), обозначить через H' член, происходящий от первого сорта газа, то

$$H' = \int \int d\omega df If.$$

Во всех случаях, при которых не нарушаются уравнения (147), f дается уравнением (154). Если подставить в него, в соответствии с уравнением (160),

$$\rho = f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m}},$$

то

$$f = \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}} \rho e^{-\hbar m [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2]}.$$

Интегрирование по $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$ можно выполнить непосредственно; оно распространяется по ξ , η и ζ от $-\infty$ до $+\infty$, и после него получаем:

$$H' = \int d\omega f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}} \left[l \left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}} \right) - \frac{3}{2} \right],$$

или, согласно уравнению (159),

$$H' = \int dn \left[l \left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}} \right) - \frac{3}{2} \right]. \quad (169)$$

Величина $m \, dn = dm$ представляет общую массу первого газа, содержащуюся в элементе объема. Поэтому, если умножить уравнение (169) на массу M одной молекулы стандартного газа (водорода), далее на газовую постоянную R этого газа и еще на -1 и снова обозначить через $\mu = m/M$ молекулярный вес нашего газа, отнесенный к стандартному газу, то получим:

$$-MRH' = - \int \frac{R \, dm}{\mu} \left[l \left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}} \right) - \frac{3}{2} \right].$$

Так как, согласно уравнениям (44) и (51a),

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2\hbar m} = \frac{3R}{\mu} T,$$

то

$$l \left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}} \right) = l \left(\rho T^{-\frac{3}{2}} \right) + l \sqrt{\frac{m}{8\pi^3 M^3 R^3}},$$

но последний логарифм является постоянной величиной. Далее, величина

$$\int \frac{R dm}{\mu} = \frac{Rm}{\mu}$$

также является постоянной. Если объединить все постоянные, то получим:

$$-MRH' = \int \frac{R dm}{\mu} l(p^{-1} T^{\frac{3}{2}}) + \text{const.} \quad (170)$$

Но согласно формуле (58) это в точности равно сумме энтропий всех масс dm , содержащихся во всех элементах объема, т. е. общей энтропии первого сорта газа, и из формулы (144) видно, что в смеси газов энтропии обеих составных частей просто складываются. Ни поступательное движение газа, ни действие внешних сил не влияют на энтропию до тех пор, пока имеют место уравнения (147), т. е. пока распределение скоростей в каждом элементе объема определяется формулами (154) и (155).

Таким образом, мы дополнили приведенное в § 8 недостаточно полное доказательство того, что введенная нами величина H , которая никогда не может увеличиваться, тождественна энтропии с точностью до постоянного множителя — RM , одинакового для всех сортов газа, и постоянного слагаемого.

§ 20. Общий вид гидродинамических уравнений

Прежде чем приступить к рассмотрению дальнейших частных случаев, мы выведем еще некоторые общие формулы. Поскольку u , v , w — составляющие скорости, с которой перемещается, как целое, масса газа первого сорта, легко увидеть обычным образом, что в течение времени dt через обе перпендикулярные к оси абсцисс боковые поверхности элементарного параллелепипеда $dx dy dz$ втекает масса газа $\rho u dy dz dt$ и соответственно

$$-\left[\rho u + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} dx\right] dy dz dt.$$

Сумма этих величин, увеличенная на общую массу газа, втекающую через другие четыре боковые поверхности, представляет общий прирост

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} dx dy dz dt$$

массы газа первого сорта, содержащейся в параллелепипеде, откуда следует известное так называемое уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} = 0. \quad (171)$$

Если представить себе такой же параллелепипед $d\sigma = dx dy dz$, передвигающийся в пространстве со скоростью, составляющие которой равны u , v , w , то за время dt координаты находящихся в нем молекул возрастут в среднем на $u dt$, $v dt$, $w dt$. Таким образом, ускорение этих молекул равно в среднем

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Следовательно, если

$$\sum m = \rho dx dy dz$$

есть общая масса этих молекул, то их общее количество движения в направлении оси абсцисс возрастает на

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) \rho dx dy dz. \quad (172)$$

Это увеличение количества движения создается отчасти внешними силами, действующими на общую массу $\sum m$ газа, составляющие которых равны

$$X \sum m, \quad Y \sum m, \quad Z \sum m.$$

Если имеется только один сорт газа, то общее количество движения не будет изменяться при столкновениях вследствие сохранения количества движения центра тяжести во время столкновений; однако оно будет изменяться при входе молекул в $d\sigma$ и выходе их из него. Если обо-

значить снова через ξ , η , ζ составляющие скорости какой-то молекулы и опять положить (см. уравнения (158)) $\xi = u + x$, $\eta = v + y$, $\zeta = w + z$, то x , y , z будут составляющими скорости молекулы относительно элемента объема $d\omega$. Если, далее, на единицу объема приходится $f d\omega$ молекул с точками скорости, лежащими в $d\omega$, то за время dt через левую, обращенную к отрицательной оси абсцисс боковую поверхность параллелепипеда $d\omega$ входит

$$xf d\omega dt dy dz$$

молекул с точкой скорости, лежащей внутри $d\omega$. Эти молекулы вносят в параллелепипед количество движения

$$mx(u+x)f d\omega dt dy dz.$$

Поскольку $\xi = \bar{\xi} + x$,

$$\bar{x} = \frac{\int x f d\omega}{\int f d\omega} = 0,$$

и поэтому общее количество движения, которое вносится в параллелепипед $d\omega$ через его левую боковую поверхность, равно

$$m dy dz dt \int x^2 f d\omega = P,$$

где интегрирование должно распространяться на все элементы объема $d\omega$.

Величина $\int f d\omega$ представляет общее число молекул, приходящихся на единицу объема; следовательно,

$$m \int f d\omega = \rho$$

является плотностью газа. Назовем величину

$$\frac{\int x^2 f d\omega}{\int f d\omega}$$

средним значением $\overline{x^2}$ всех x^2 . Тогда

$$P = \rho \overline{x^2} dy dz dt.$$

Через противоположную боковую поверхность do вносится количество движения

$$- \left[\rho \overline{x^2} + \frac{\partial (\rho \overline{x^2})}{\partial x} dx \right] dy dz dt.$$

Аналогично находим, что через обе боковые поверхности параллелепипеда do , перпендикулярные к оси y , вносится количество движения в направлении оси абсцисс

$$\rho \overline{xy} dx dz dt$$

и соответственно

$$- \left[\rho \overline{xy} + \frac{\partial (\rho \overline{xy})}{\partial y} dy \right] dx dz dt.$$

Если провести такие же рассуждения и для двух последних боковых поверхностей и, наконец, положить общий прирост (172) количества движения в направлении оси абсцисс равным сумме всего вносимого количества движения и его прироста, связанного с внешними силами, то получим:

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \\ = \rho X - \frac{\partial (\rho \overline{x^2})}{\partial x} - \frac{\partial (\rho \overline{xy})}{\partial y} - \frac{\partial (\rho \overline{xz})}{\partial z} \end{aligned} \quad (173)$$

и еще два аналогичных уравнения для осей y и z . Эти уравнения, как и уравнение (171), являются лишь совершенно частными случаями общего уравнения (126); они также были выведены из него Максвеллом и затем Кирхгофом. Это можно показать следующим образом.

Пусть ψ будет произвольная функция x, y, z, ξ, η, t , которая может быть равна функции, обозначенной нее через φ , или отличаться от нее. Тогда среднее всех

значений, принимаемых величиной ψ для всех молекул, содержащихся в момент t в элементе объема $d\omega$, равно

$$\bar{\psi} = \frac{\int \psi f d\omega}{\int f d\omega}. \quad (174)$$

Далее, величина

$$m d\omega \int f d\omega = \rho d\omega$$

является общей массой первого газа, содержащейся в элементе объема $d\omega$, так что мы имеем:

$$m \int \psi f d\omega = \rho \bar{\psi} d\omega. \quad (175)$$

С этими обозначениями имеем:

$$m \sum_{\omega, d\omega} \varphi = m d\omega \int \varphi f d\omega = \rho \bar{\varphi} d\omega. \quad (176)$$

Если обозначить еще через $\bar{\bar{\psi}}$ среднее значение величины ψ во всех элементах объема газа и через m общую массу первого газа, то

$$\bar{\bar{\psi}} = \frac{\int \int \psi f d\omega d\omega}{\int \int f d\omega d\omega},$$

$$m = m \int \int f d\omega d\omega;$$

отсюда

$$\bar{\bar{\psi}} = \frac{m}{m} \int \int \psi f d\omega d\omega.$$

Мы можем, следовательно, написать:

$$H = \frac{m}{m} \bar{\bar{I}}f + \frac{m_1}{m_1} \bar{\bar{I}}F = 3\bar{\bar{I}}f + 3_1\bar{\bar{I}}F,$$

где $\mathfrak{Z}$ и $\mathfrak{Z}_1$ означают полные числа молекул первого и второго газа.

Пусть в дальнейшем ψ будет функцией только ξ, η, ζ ; тогда, согласно уравнению (127),

$$B_1(\varphi) = 0.$$

Так как, далее, ψ также не содержит координат, имеем, согласно уравнениям (128) и (175):

$$\begin{aligned} mB_2(\varphi) = & -m \left[\frac{\partial}{\partial x} \int \xi \varphi f d\omega + \frac{\partial}{\partial y} \int \eta \varphi f d\omega + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial z} \int \zeta \varphi f d\omega \right] = -\frac{\partial (\rho \bar{\xi} \varphi)}{\partial x} - \frac{\partial (\rho \bar{\eta} \varphi)}{\partial y} - \frac{\partial (\rho \bar{\zeta} \varphi)}{\partial z}. \end{aligned}$$

Так как X, Y, Z не являются функциями ξ, η, ζ , из уравнения (130) следует:

$$mB_3(\varphi) = \rho \left[X \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \zeta} \right].$$

Если собрать все это вместе, то уравнение (126) переходит для этого частного случая в

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho \bar{\varphi})}{\partial t} + \frac{\partial (\rho \bar{\xi} \varphi)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho \bar{\eta} \varphi)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho \bar{\zeta} \varphi)}{\partial z} - \\ - \rho \left[X \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \zeta} \right] = m [B_4(\varphi) + B_5(\varphi)]. \end{aligned} \quad (177)$$

При помощи этого уравнения Максвелл рассчитывал трение, диффузию и теплопроводность, и поэтому Кирхгоф называет его основным уравнением этой теории.

Если положить сначала $\varphi = 1$, то мы получаем сразу уравнение непрерывности (171). Действительно, из уравнений (134) и (137) следует, что $B_4(1) = B_5(1) = 0$. Вычитая из (177) умноженное на $\bar{\varphi}$ уравнение непрерывности,

получим, применяя подстановки (158):

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial y} + \rho w \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial z} + \frac{\partial (\rho \bar{x} \bar{t})}{\partial x} + \\ + \frac{\partial (\rho \bar{y} \bar{\varphi})}{\partial y} + \frac{\partial (\rho \bar{z} \bar{\varphi})}{\partial z} - \rho \left(X \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \zeta} \right) = \\ = m [B_4(\varphi) + B_5(\varphi)]^1. \end{aligned} \quad (178)$$

Если имеется только один сорт газа, то $B_4(\varphi)$ всегда обращается в нуль. Если к тому же положить в последнем уравнении

$$\varphi = \xi = u + x,$$

то, вследствие закона центра тяжести,

$$\varphi + \varphi_1 = \varphi' + \varphi'_1.$$

Поэтому $B_5(\varphi)$ также обращается в нуль. Далее,

$$\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0, \quad \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} = 1, \quad \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \eta} = \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \zeta} = 0,$$

и получается в точности уравнение (173).

¹⁾ Для лучшего понимания § 3 пятнадцатой лекции Кирхгофа по теории тепла здесь следует заметить следующее.

Поскольку φ является функцией только ξ , η , ζ , она при подстановке (158) превращается в функцию переменных $x + u$, $y + v$ и $z + w$, и тогда

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

если в двух последних производных φ рассматривать как функцию $u + x$, $v + y$, $w + z$. Таким образом,

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} = \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial u} + \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x}.$$

Кирхгоф обозначает через $(\partial \varphi) / \partial u$ производную, которая получается, если в $\varphi(u + x, v + y, w + z)$ оставить в явном виде.

Если обозначить шесть величин через

$$\left. \begin{array}{l} \overline{\rho \xi^2}, \quad \overline{\rho \eta^2}, \quad \overline{\rho \xi^2}, \quad \overline{\rho \eta \xi}, \quad \overline{\rho \xi \xi}, \quad \overline{\rho \xi \eta}, \\ X_x, \quad Y_y, \quad Z_z, \quad Y_z = Z_y, \quad Z_x = X_z, \quad X_y = Y_x, \end{array} \right\} \quad (179)$$

то уравнение (173) переходит в

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \\ + \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = \rho X. \quad (180)$$

Два аналогичных уравнения получаются, конечно, для двух других координатных осей.

Точно такие же уравнения получаются в случае, соответствующем механическим условиям, совершенно отличным от рассмотренных здесь. Пусть молекулы, содержащиеся в каждом элементе объема, движутся только с составляющими скорости u , v , w и всякое другое движение их отсутствует; но при этом пусть, как это принимается для твердого упругого тела, молекулы, лежащие слева от элемента поверхности dS , построенного в газе перпендикулярно к оси абсцисс (обращенного к отрицательной оси абсцисс), будут действовать на молекулы, лежащие справа от него, с силой, составляющие которой равны $X_x dS$, $X_y dS$, $X_z dS$. То же самое должно быть, конечно, спра-

величины u , v , w и, сохраняя постоянными средние значения коэффициентов, содержащих ξ , η и ξ , продифференцировать их частным образом по u . Сами эти коэффициенты не следует снова рассматривать как функции u , v , w или их производных по координатам. Точно так же не следует рассматривать u , v , w как функции от x , y , z . Тогда

$$\frac{\partial \overline{\varphi}}{\partial u} = \frac{\partial \overline{\varphi}}{\partial u},$$

отсюда также

$$\frac{\partial \overline{\varphi}}{\partial \xi} = \frac{\partial \overline{\varphi}}{\partial \xi}.$$

То же самое, конечно, справедливо и для двух других координат.

ведливо и для элемента поверхности, перпендикулярного к любой другой координатной оси.

Приняв во внимание такие молекулярные силы, мы получили бы обычным способом опять уравнение движения (180) вместе с двумя аналогичными уравнениями для осей y и z . Следовательно, каждый элемент объема в газе ведет себя как раз так, как если бы действовали эти силы между молекулами, лежащими слева и справа от любого элемента поверхности. Молекулярным движением создается иллюзия таких сил; как говорят, эти силы динамически объясняются молекулярным движением в газе. Если, например, молекулы слева от dS обладают большей скоростью, а молекулы справа от него — меньшей, то влево диффундируют более медленные молекулы, а вправо — более быстрые. Средняя скорость молекул в элементе объема справа от dS будет увеличиваться, а слева — уменьшаться, и эффект будет такой же, как если бы лежащие слева молекулы действовали на лежащие справа с силой, направленной положительно, а лежащие справа на лежащие слева — с противоположной силой.

Молекулярное движение создает, таким образом, иллюзию таких молекулярных сил, и в движущемся газе давление уже не совсем одинаково во всех направлениях, а также не совсем нормально к поверхности, находящейся под давлением.

Представим себе теперь, что газ окружен непроницаемой для молекул поверхностью, и найдем силы, с которыми газ действует на элемент этой поверхности. Пусть dS — такой элемент поверхности, плоскость которого перпендикулярна к оси x , и пусть он движется с составляющими скорости u , v , w газа в соответствующей точке. Для того чтобы движение газа в этой точке не испытывало внезапных возмущений, в течение времени dt как раз $\chi f d\omega dt$ молекул с точкой скорости, лежащей в $d\omega$, должны удариться о dS , если χ положительно, или отразиться от него, если χ отрицательно.

Полное количество движения в направлении оси абсцисс, сообщенное за время dt всем отраженным молекулам и полученное от всех ударившихся молекул, равно, следова-

тельно, $m dS dt \int \bar{x}^2 f d\omega = \overline{\rho \bar{x}^2} dt dS$; точно так же в направлении двух других координатных осей оно равно $\overline{\rho \bar{y}^2} dt dS$ и $\overline{\rho \bar{z}^2} dt dS$. Таким образом, X_x , Y_x и Z_x являются также составляющими приходящейся на единицу поверхности силы, с которой площадка dS стенки действует на газ, а следовательно, и наоборот, газ действует на dS , если в этой точке не появляется разрыва непрерывности движения.

Подобным образом из кинетической теории можно также найти известное выражение для силы, действующей на произвольно направленный элемент поверхности стенки. В частности, для случая, когда газ покоится в покоящемся сосуде, законы давления вытекают непосредственно из закона сохранения центра тяжести. Если, например, применить этот закон к массе газа, находящейся между двумя произвольными сечениями цилиндрического сосуда, ось которого параллельна направлению оси абсцисс, то окажется, что давление на боковую поверхность не имеет составляющей в направлении оси абсцисс. Применяя его к массе газа, заключенной между внешней поперечной поверхностью и произвольным поперечным сечением, получаем, что нормальное давление, приходящееся на единицу внешней поперечной поверхности, должно быть равно количеству движения, переносимому в этом же направлении через единицу поперечного сечения, т. е. равно $\rho \bar{\xi}^2$, или также равно $\rho (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2)/3$, так как в этом случае $\bar{\xi}^2 = \bar{\eta}^2 = \bar{\zeta}^2$.

Во всех случаях, при которых уравнения (147) выполняются при всех значениях переменных, число молекул в элементе объема $d\omega$, для которых составляющие скорости относительно общего движения газа в том же элементе объема лежат в пределах $\bar{x}$ и $\bar{x} + d\bar{x}$, $\bar{y}$ и $\bar{y} + d\bar{y}$, $\bar{z}$ и $\bar{z} + d\bar{z}$, равно

$$d\omega f_0 e^{-hm(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2)} d\bar{x} d\bar{y} d\bar{z},$$

причем f_0 является функцией только x , y и z . Следовательно, вероятность этого относительного движения опре-

деляется точно теми же формулами, что и вероятность абсолютных скоростей в покоящемся газе. При этом еще добавляется видимая скорость с составляющими u , v , w . Эта поступательная скорость газа как целого, очевидно, не влияет на внутреннее состояние, т. е. на температуру и давление газа, которые выражаются через ξ , η , ζ таким же образом, как в покоящемся газе через ξ , η , ζ . Следовательно, в соответствии с нашими прежними формулами,

$$p = \overline{\rho \xi^2} = \overline{\rho \eta^2} = \overline{\rho \zeta^2}, \quad \overline{\xi \eta} = \overline{\xi \zeta} = \overline{\eta \zeta} = 0. \quad (181)$$

Как мы увидим позже, всякий раз, когда внешние влияния отсутствуют, величины

$$\overline{\xi^2} - \overline{\eta^2}, \quad \overline{\xi^2} - \overline{\zeta^2}, \quad \overline{\eta^2} - \overline{\zeta^2}, \quad \overline{\xi \eta}, \quad \overline{\xi \zeta}, \quad \overline{\eta \zeta} \quad (182)$$

под действием столкновений очень быстро приближаются к нулю. Если внешние влияния препятствуют этому, то, если только они не действуют чересчур внезапно и сильно, эти величины все-таки не могут никогда значительно отличаться от нуля.

Примем пока как опытный факт, что нормальное давление в газах всегда почти одинаково во всех направлениях, а тангенциальные упругие силы очень малы; тогда уравнения (181) приближенно справедливы. Подстановка в уравнение (173) значений, получаемых из (181), даст

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial x} - \rho X = 0 \quad (183)$$

и еще два аналогичных уравнения для осей y и z . Это — известные гидродинамические уравнения без учета внутреннего трения и теплопроводности. Их следует поэтому рассматривать как первое приближение.

Обозначим теперь через Φ какую-либо функцию x , y , z и t . $(\partial \Phi / \partial t) dt$ представляет прирост, который испытывает за время dt значение этой функции в неизменной точке A пространства. Пусть теперь точка A передвигается со скоростью, которая имеет составляющие u , v , w и, следовательно, равна общей скорости первого сорта газа в элементе объема $d\omega$. Предположим, за время dt эта точка

перешла из A в A' . Если теперь из значения, которое имеет функция Φ в точке A' в момент $t + dt$, вычесть ее значение в точке A в момент t и поделить разность на протекшее время, то получим:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + u \frac{\partial \Phi}{\partial x} + v \frac{\partial \Phi}{\partial y} + w \frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

Эту величину обозначим коротко через $d\Phi/dt$. Тогда уравнение непрерывности и первое из гидродинамических уравнений можно написать в следующем виде:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0, \quad (184)$$

$$\rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial(\rho \bar{x}^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{x} \eta)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{x} \delta)}{\partial z} - \rho X = 0. \quad (185)$$

Последнее уравнение гласит в первом приближении:

$$\rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \rho X = 0. \quad (186)$$

Но совершенно точное уравнение (178) можно написать в виде

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{d\bar{\varphi}}{dt} + \frac{\partial(\rho \bar{x} \bar{\varphi})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{y} \bar{\varphi})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{z} \bar{\varphi})}{\partial z} - \\ - \rho \left(X \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \zeta} \right) = m [B_4(\varphi) + B_5(\varphi)]^1. \end{aligned} \right\} \quad (187)$$

1) Как заметил Пуанкаре (Poincaré, C. R. 116, 1017 (1893)), в соответствии с выводом этого уравнения в нем φ может быть функцией только ξ, η, ζ или $u + \bar{x}, v + \bar{y}, w + \bar{z}$, но не может быть произвольной функцией $u, v, w, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$. В следующих далее уравнениях, напротив, $\bar{f}$ является функцией $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ и $B_5(\bar{f})$ представляет выражение, которое получится, если в выражении (137) вместо $\varphi, \varphi_1, \varphi'$ и φ'_1 подставить $\bar{f} = \varphi(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, $\bar{f}_1 = \varphi_1(\bar{x}_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1)$ и т. д. Поскольку $\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}', \bar{x}'_1, \bar{y}'_1, \bar{z}'_1$ являются заданными функциями $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1, b$ и ϵ , интегрирование по последним восьми переменным можно выполнить непосредственно.

Пусть теперь снова имеется только один сорт газа. Тогда

$$B_4(\varphi) = 0. \quad (187a)$$

Предположим, что φ — целая функция от ξ, η, ζ . Тогда

$$\varphi(\xi, \eta, \zeta) = \bar{f} + u \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi} + v \frac{\partial \bar{f}}{\partial \eta} + w \frac{\partial \bar{f}}{\partial \zeta} + Q_2, \quad (187б)$$

где $\bar{f}$ является сокращенным обозначением $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$ и Q_2 означает целую функцию u, v, w , которая не содержит членов со степенью u, v и w ниже n . Коэффициенты Q_2 являются функциями ξ, η, ζ . В силу уравнения (143) имеем:

$$B_5(\varphi) = B_5(\bar{f}) + u B_5\left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi}\right) + \dots \quad (187в)$$

Далее,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi} + \frac{\partial Q_2}{\partial u},$$

отсюда

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi} + Q_1 \text{ и т. д.} \quad (187г)$$

Коэффициенты Q_1 являются средними значениями функций от ξ, η и ζ . Аналогичные уравнения получаются для $\frac{\partial \varphi}{\partial \eta}$ и $\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$. Подставляя в уравнение (187) вместо φ , $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial \eta}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$, $B_4(\varphi)$ и $B_5(\varphi)$ значения (187а)—(187г), получим:

$$\begin{aligned} & \rho \frac{d\bar{f}}{dt} + \frac{\partial(\rho \bar{f})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{v} \bar{f})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{z} \bar{f})}{\partial z} - m B_5(\bar{f}) + \\ & + \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi} \rho \left(\frac{du}{dt} - X \right) + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} \bar{\xi} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial y} \bar{\eta} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial z} \bar{\zeta} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi} \right) + \\ & + \frac{\partial \bar{f}}{\partial \eta} \rho \left(\frac{dv}{dt} - Y \right) + \rho \left(\frac{\partial v}{\partial x} \bar{\xi} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial y} \bar{\eta} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial z} \bar{\zeta} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \eta} \right) + \\ & + \frac{\partial \bar{f}}{\partial \zeta} \rho \left(\frac{dw}{dt} - Z \right) + \rho \left(\frac{\partial w}{\partial x} \bar{\xi} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \zeta} + \frac{\partial w}{\partial y} \bar{\eta} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \zeta} + \frac{\partial w}{\partial z} \bar{\zeta} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \zeta} \right) = 0. \end{aligned}$$

Правда, сюда входят еще члены, содержащие первую и более высокие степени u, v и w . Однако они должны

тождественно обратиться в нуль, так как внутреннее состояние остается неизменным, если сообщить газу, как целому, еще постоянную скорость в пространстве. Последнюю всегда можно выбрать так, чтобы $u = v = w = 0$. Принимая во внимание (185), последнее уравнение можно написать также в виде

$$mB_5(\bar{f}) = \rho \frac{d\bar{f}}{dt} + \frac{\partial(\rho \bar{x}\bar{f})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{y}\bar{f})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{z}\bar{f})}{\partial z} +$$

$$\left. \begin{aligned} &+ \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} \bar{x} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial u}{\partial y} \bar{y} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial u}{\partial z} \bar{z} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{x}} \right) - \\ &- \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{x}} \left(\frac{\partial(\rho \bar{x}^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{x}\bar{y})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{x}\bar{z})}{\partial z} \right) + \\ &+ \rho \left(\frac{\partial v}{\partial x} \bar{x} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{y}} + \frac{\partial v}{\partial y} \bar{y} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{y}} + \frac{\partial v}{\partial z} \bar{z} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{y}} \right) - \\ &- \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{y}} \left(\frac{\partial(\rho \bar{x}\bar{y})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{y}^2)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{y}\bar{z})}{\partial z} \right) + \\ &+ \rho \left(\frac{\partial w}{\partial x} \bar{x} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial w}{\partial y} \bar{y} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial w}{\partial z} \bar{z} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{z}} \right) - \\ &- \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{z}} \left(\frac{\partial(\rho \bar{x}\bar{z})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{y}\bar{z})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{z}^2)}{\partial z} \right). \end{aligned} \right\} \quad (188)$$

Если положить здесь $\bar{f} = \bar{x}^2$, то, поскольку $\bar{x} = 0$,

$$mB_5(\bar{x}^2) = \rho \frac{d\bar{x}^2}{dt} + \frac{\partial(\rho \bar{x}^3)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{x}^2\bar{y})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{x}^2\bar{z})}{\partial z} +$$

$$+ 2\rho \left(\bar{x}^2 \frac{\partial u}{\partial x} + \bar{x}\bar{y} \frac{\partial u}{\partial y} + \bar{x}\bar{z} \frac{\partial u}{\partial z} \right). \quad (189)$$

Если, далее, положить $\bar{f} = \bar{x}\bar{y}$, то получим:

$$mB_5(\bar{x}\bar{y}) = \rho \frac{d(\bar{x}\bar{y})}{dt} + \frac{\partial(\rho \bar{x}^2\bar{y})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{x}\bar{y}^2)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{x}\bar{y}\bar{z})}{\partial z} +$$

$$+ \rho \left(\bar{x}\bar{y} \frac{\partial u}{\partial x} + \bar{y}^2 \frac{\partial u}{\partial y} + \bar{y}\bar{z} \frac{\partial u}{\partial z} + \bar{x}^2 \frac{\partial v}{\partial x} + \bar{x}\bar{y} \frac{\partial v}{\partial y} + \bar{x}\bar{z} \frac{\partial v}{\partial z} \right). \quad (190)$$

Это уравнение является точным,

Сделаем теперь снова предположение, что распределение состояний приближенно соответствует закону Максвелла, т. е. что уравнения (181) приближенно справедливы. При этом, кроме того, $\overline{x^3} = \overline{x^2 y} = \overline{x^2 z} = \dots = 0$, так как вследствие столкновений распределение состояний всегда быстро стремится к максвелловскому. Поэтому всякое среднее значение, которое обращается в нуль согласно этому закону, может быть только малым; к этому мы еще вернемся в следующем параграфе, рассматривая действие столкновений. В этом приближении уравнение (189), с учетом уравнения (186), превращается в

$$mB_5(x^2) = \rho \frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} + 2p \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (191)$$

Составим теперь аналогичные уравнения для осей y и z , сложим все три уравнения и примем во внимание, что

$$B_5(x^2) + B_5(y^2) + B_5(z^2) = B_5(x^2 + y^2 + z^2) = 0,$$

так как общая живая сила обеих молекул не изменяется при столкновении. Тогда получим:

$$3\rho \frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} + 2p \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0,$$

или, принимая во внимание уравнение непрерывности (184),

$$3\rho \frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} - \frac{2p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 3 \frac{dp}{dt} - \frac{5p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 0.$$

Если проследить за траекторией массы газа, находящейся в данном элементе объема, то интегрирование дает:

$$p\rho^{-5/3} = \text{const},$$

т. е. известное соотношение Пуассона между давлением и плотностью. При этом мы пренебрегаем теплопровод-

ностью. Теплового излучения мы, конечно, вообще не знаем. Отношение теплоемкостей в рассматриваемом нами случае равно $5/3$. Поскольку внутреннее состояние газа близко к состоянию находящегося в равновесии газа, равномерно движущегося с составляющими скорости u , v , w , имеет место закон Бойля-Шарля. Он гласит: $p = \rho p T$, а следовательно, $T\rho^{-2/3} = \text{const}$. Всякое повышение плотности связано с адиабатическим повышением температуры, всякое разрежение — с ее понижением.





ГЛАВА III

МОЛЕКУЛЫ ОТТАЛКИВАЮТСЯ С СИЛОЙ, ОБРАТНО ПРОПОРЦИОНАЛЬНОЙ ПЯТОЙ СТЕПЕНИ РАССТОЯНИЯ

§ 21. Выполнение интегрирования в членах, связанных со столкновениями

Мы переходим к расчету случаев, при которых уравнения (147) не выполняются. Для того чтобы выразить значения переменных ξ' , η' , ζ' после столкновения как функции переменных, определяющих столкновение, мы должны рассмотреть процесс столкновения более подробно.

Представим себе молекулу с массой m (молекулу m), сталкивающуюся, т. е. находящуюся во взаимодействии, с другой молекулой с массой m_1 (молекулой m_1). В какой-то момент t координаты первой молекулы пусть будут x , y , z , координаты второй молекулы x_1 , y_1 , z_1 . Пусть сила, с которой обе молекулы действуют друг на друга, будет силой отталкивания в направлении соединяющей их линии r ; величина $\psi(r)$ этой силы является какой-то функцией r . Уравнения движения тогда, как известно, гласят:

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = \psi(r) \frac{x_1 - x}{r}, \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = \psi(r) \frac{x - x_1}{r}, \quad (191a)$$

и еще четыре аналогичных уравнения для остальных осей координат.

Для того чтобы найти относительное движение обеих молекул, проведем через m_1 систему координат, оси которой все время остаются параллельными неподвижным осям, но передвигаются параллельно самим себе таким образом, что всегда проходят через молекулу m_1 , которая, следовательно, в каждый момент является началом второй системы координат. Координаты молекулы m относительно этой второй системы координат, т. е. ее координаты относительно молекулы m_1 , будут:

$$a = x - x_1, \quad b = y - y_1, \quad c = z - z_1.$$

Если положить

$$\mathfrak{M} = \frac{mm_1}{m + m_1}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{1}{\mathfrak{M}} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m_1},$$

то из уравнений (191a) легко найти:

$$\mathfrak{M} \frac{d^2 a}{dt^2} = \psi(r) \frac{a}{r}$$

и еще два аналогичных равенства для двух других осей координат. Поскольку $r^2 = a^2 + b^2 + c^2$, эти уравнения в точности представляют центральное движение, которое

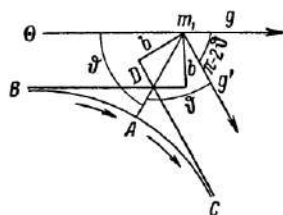


Рис. 7.

совершала бы молекула m , если бы ее масса равнялась $\mathfrak{M}$ и если бы она отталкивалась от остающейся все время неподвижной молекулы m_1 с такой же силой $\psi(r)$. Следовательно, нам нужно исследовать только это центральное движение, которое мы назовем относительным центральным движением или центральным движением Z . Оно во

всяком случае происходит в плоскости, проходящей через m_1 и начальную скорость молекулы m , которую мы в § 16 (стр. 142) уже назвали плоскостью траектории. В качестве начальной скорости молекулы m здесь следует рассматривать ту скорость относительно m_1 , которой она обладала еще на большом расстоянии от m_1 , т. е. до столкновения, и которую мы в том же параграфе уже обозначили через g . На рис. 7 эту скорость должна представлять по

величине и направлению прямая g , проведенная из молекулы m_1 , которая предполагается неподвижной. Продолжение этой прямой в противоположном направлении назовем $m\Theta$. Положение m в какой-то момент t определим ее расстоянием r от m_1 и углом β , который она образует с $m\Theta$. Работа, совершенная силой $\psi(r)$ от начала столкновения до момента t , равна

$$\int_{\infty}^r \psi(r) dr = -R.$$

Интегрирование можно начинать с $r = \infty$, так как на расстояниях, больших сферы действия, $\psi(r) = 0$. Мы рассматриваем сейчас только центральное движение Z , при котором молекуле m должна приписываться масса $\mathfrak{M}$, и нам известно, что действительное движение m относительно m_1 происходит точно таким же образом. При этом центральном движении Z живая сила до столкновения равна $\mathfrak{M}g^2/2$, а в момент t она равна

$$\frac{\mathfrak{M}}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\beta}{dt} \right)^2 \right].$$

Следовательно, уравнение живой силы для центрального движения Z гласит:

$$\frac{\mathfrak{M}}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\beta}{dt} \right)^2 \right] - \frac{\mathfrak{M}g^2}{2} = -R. \quad (192)$$

Как и в § 16, обозначим через b наименьшее расстояние от молекулы m_1 , которого достигла бы молекула m при отсутствии взаимодействия, т. е. если бы обе молекулы все время двигались по тем же прямым, по которым они двигались до столкновения. Траектория, описываемая молекулой m при центральном движении Z , будет, таким образом, иметь форму кривой линии, изображенной на рис. 7, которая простирается в обе стороны до бесконечности; обе асимптоты этой кривой находятся на расстоянии b от m_1 . Так как при этом до столкновения скорость молекулы m относительно m_1 равна g , удвоенная

площадь, которую при центральном движении Z описывает до столкновения радиус-вектор r в единицу времени, равна bg , а в момент t она равна $r^2 d\beta/dt$. Поэтому, по закону площадей,

$$r^2 \frac{d\beta}{dt} = bg. \quad (193)$$

Отсюда и из уравнения (192) получим известным способом:

$$d\beta = \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{2R}{\mathfrak{M}g^2}}},$$

где $\rho = b/r$. Поскольку сначала β и ρ растут, знак у корня следует считать положительным, во всяком случае до тех пор, пока последний хотя бы один раз не обратится в нуль.

Для того чтобы суметь выполнить интегрирование, мы зададим теперь вид функции ψ , положив

$$\psi(r) = \frac{K}{r^{n+1}}. \quad (194)$$

Это дает отталкивание между молекулой m и молекулой m_1 на расстоянии r . Для двух молекул m на том же расстоянии пусть эта сила будет равна K_1/r^{n+1} , а для двух молекул m_1 K_2/r^{n+1} [20]. Тогда

$$R = \frac{K}{nr^n}, \quad \frac{2R}{\mathfrak{M}g^2} = \frac{2K(m+m_1)\rho^n}{nmm_1g^2b^n}.$$

Поэтому, если положить

$$b = \alpha \left[\frac{K(m+m_1)}{mm_1g^2} \right]^{\frac{1}{n}}, \quad (195)$$

то

$$d\beta = \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{2}{n} \left(\frac{\rho}{\alpha} \right)^n}}.$$

Для того чтобы сократить все рассуждения относительно значений, которые может принимать величина, стоящая под корнем, мы предположим, что сила всегда

отталкивающая, т. е. что $\psi(r)$ всегда положительно; тогда и R , а следовательно, и $2\rho^n/n\alpha^n$ тоже положительны. Так как, в силу уравнения (193), β с течением времени всегда возрастает, а корень не может изменить своего знака, не переходя через нуль, ρ тоже должно расти до тех пор, пока не будет

$$1 - \rho^2 - \frac{2}{n} \left(\frac{\rho}{\alpha} \right)^n = 0. \quad (196)$$

Обозначим наименьший положительный корень этого уравнения через $\rho(\alpha)$. При заданном n он может быть только функцией α . Впрочем, если, как мы предполагаем, n положительно, то $\rho^3 + 2\rho^n/n\alpha^n$ может равняться единице только при одном единственном положительном ρ ; следовательно, уравнение (196) не может иметь другого положительного корня. При $\rho = \rho(\alpha)$ движущаяся точка достигает той точки A траектории (перигелия), которая лежит ближе всего к m_1 ; при этом вектор скорости перпендикулярен к r . Так как при растущем ρ подкоренная величина стала бы отрицательной, а постоянное ρ соответствовало бы круговой орбите, которая при отталкивающей силе невозможна, ρ должно снова уменьшаться, а следовательно, корень меняет свой знак. Вследствие полной симметрии описывается конгруэнтная ветвь кривой, которая является зеркальным изображением описанной до сих пор (относительно плоскости, проходящей через m_1A перпендикулярно к плоскости траектории). Угол между радиусом-вектором $\rho(\alpha) = m_1A$ и обоими направлениями асимптот траектории равен

$$\vartheta = \int_0^{\rho(\alpha)} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{2}{n} \left(\frac{\rho}{\alpha} \right)^n}} = \vartheta(\alpha). \quad (197)$$

Таким образом, если задано n , то этот угол можно вычислить как функцию α . 2ϑ — угол между обеими асимптотами траектории, т. е. между прямой, по которой молекула m (в движении относительно m_1) до столкновения приближалась к молекуле m_1 , и прямой, по которой она после столкновения удаляется от m_1 (первая прямая

проведена в направлении, противоположном движению молекулы до столкновения, вторая — в направлении ее движения после столкновения).

Угол между прямыми g и g' , представляющими относительную скорость перед столкновением и после него также и по направлению (т. е. между прямой DC и продолжением прямой BD на рис. 7 за точку D), равен $\pi - 2\vartheta$.

Если обе соударяющиеся молекулы являются упругими шарами и если $m_1 D = \sigma$ есть сумма обоих радиусов, то рис. 7 изменится только следующим образом. Молекула m будет двигаться относительно молекулы m_1 не по кривой BAC , а по ломаной линии BDC , и при $b \leq \sigma$ будем иметь:

$$\vartheta = \arcsin \frac{b}{\sigma}, \quad (198)$$

а при b , больших этого значения, $\vartheta = \pi/2$.

Представим себе теперь на рис. 8 шаровую поверхность единичного радиуса с центром в m_1 . Пусть в точках G и G' ее пересекают две прямые, проведенные из m_1 параллельно g и g' , а в точке X — прямая, проведенная через m_1 параллельно неподвижной оси абсцисс. Тогда дуга большого круга GG' на этом шаре равна $\pi - 2\vartheta$.

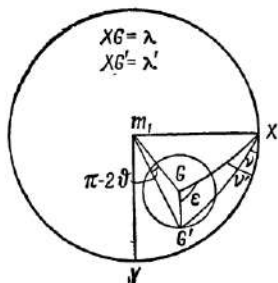


Рис. 8.

В § 16 мы определили угол ε следующим образом. Мы проводили через m_1 плоскость E перпендикулярно к g . Далее, мы проводили через $m_1 G$ две полуплоскости, одна из которых содержит прямую b , а другая — положительную

ось абсцисс. Первую из них мы назвали плоскостью траектории. Таким образом, ε был угол между двумя прямыми, по которым обе эти полуплоскости пересекались с плоскостью E , а следовательно, также угол между самими этими двумя полуплоскостями или также угол между

двумя большими кругами GX и GG' на нашем шаре, причем всегда следует брать дуги большого круга, меньшие π .

Из сферического треугольника XGG' следует:

$$\cos(G'X) = \cos(GX) \cos(GG') + \sin(GX) \sin(GG') \cos \varepsilon. \quad (199)$$

Но мы имеем:

$$\begin{aligned} \angle GG' &= \pi - 2\vartheta, \quad g' \cos(G'X) = \xi' - \xi_1, \\ g \cos(GX) &= \xi - \xi_1, \quad g \sin(GX) = \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2}, \end{aligned}$$

причем следует брать положительный знак у корня, поскольку $GX < \pi$. Поэтому, если умножить уравнение (199) на значение $g = g'$ величины относительной скорости до столкновения или после него, то получим:

$$\xi' - \xi_1 = (\xi - \xi_1) \cos(\pi - 2\vartheta) + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2} \sin 2\vartheta \cos \varepsilon.$$

Умножая это уравнение на m_1 и складывая с уравнением

$$m\xi' + m_1\xi_1 = m\xi + m_1\xi_1 = (m + m_1)\xi + m_1\xi_1 - m\xi,$$

мы получим далее:

$$\begin{aligned} \xi' &= \xi + \frac{m_1}{m + m_1} [2(\xi_1 - \xi) \cos^2 \vartheta + \\ &\quad + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2} \sin 2\vartheta \cos \varepsilon]. \quad (200) \end{aligned}$$

Если сначала имеется только один сорт газа, то нужно положить $m_1 = m$, $K = K_1$. Тогда

$$\xi' = \xi + (\xi_1 - \xi) \cos^2 \vartheta + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varepsilon. \quad (201)$$

Обозначив снова $\xi = u$, $\xi' = u$, $\eta = v$, ... через x , x' , v , ..., получим для x , v , z такое же уравнение:

$$x' = x + (x_1 - x) \cos^2 \vartheta + \sqrt{g^2 - (x - x_1)^2} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varepsilon. \quad (202)$$

Для того чтобы найти $B_5(x^2)$, мы должны проинтегрировать величину

$$(x'^2 + x_1'^2 - x^2 - x_1^2) f f_1 d\omega d\omega_1 g b db d\varepsilon$$

по ε от нуля до 2π . При этом вся траектория остается неизменной. Затем нам нужно проинтегрировать по b , причем ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 следует еще считать постоянными. Только затем последуют интегрирования по этим величинам. Поскольку уравнения (201) и (202) по виду совпадают, выражение для $B_5(\xi^2)$ получается, если в $B_5(\xi^2)$ просто написать ξ , η , ζ вместо ξ , η , ζ .

Опуская члены, содержащие $\cos \varepsilon$ в первой степени, имеем:

$$\begin{aligned} \xi'^2 - \xi^2 &= 2(\xi_1 \xi - \xi^2) \cos^2 \vartheta + (\xi_1 - \xi)^2 \cos^4 \vartheta + \\ &+ \frac{1}{4} [g^2 - (\xi - \xi_1)^2] \sin^2 2\vartheta \cos^2 \varepsilon = \\ &= (\xi_1^2 - \xi^2) \cos^2 \vartheta - p^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \\ &+ (g^2 - p^2) \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \cos^2 \varepsilon. \end{aligned}$$

При этом составляющие относительной скорости по координатным направлениям были обозначены через p , q , r , так что

$$\left. \begin{aligned} p &= \xi - \xi_1 = \xi - \xi_1, \\ q &= \eta - \eta_1 = \eta - \eta_1, \\ r &= \zeta - \zeta_1 = \zeta - \zeta_1. \end{aligned} \right\} \quad (203)$$

Если составить также еще и выражение $\xi_1'^2 - \xi_1^2$, которое получается из $\xi'^2 - \xi^2$ просто заменой ξ на ξ_1 , то имеем:

$$\int_0^{2\pi} (\xi'^2 + \xi_1'^2 - \xi^2 - \xi_1^2) d\varepsilon = 2\pi (g^2 - 3p^2) \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta.$$

Так как мы рассматриваем сейчас только один сорт газа, нужно положить $m_1 = m$ и $K = K_1$ и согласно (195) получим:

$$b = \left(\frac{2K_1}{m} \right)^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}} \alpha. \quad (204)$$

Поскольку при интегрировании по b и ε , которое нас сейчас интересует, ξ , η , ζ , ξ_1 , η_1 , ζ_1 , а следовательно, и g считаются постоянными, отсюда следует:

$$db = \left(\frac{2K_1}{m}\right)^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}} d\alpha. \quad (205)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi'^2 + \xi_1'^2 - \xi^2 - \xi_1^2) b db d\varepsilon = \\ = 2\pi (g^2 - 3p^2) \left(\frac{2K_1}{m}\right)^{\frac{2}{n}} g^{-\frac{4}{n}} \int_0^\infty \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \alpha d\alpha. \end{aligned} \quad (205a)$$

Если подставить это в выражение $B_5(\xi^2)$, то получим под интегралом $g^{1-(4/n)}$. Поскольку n должно быть во всяком случае положительно, величина g будет иметь отрицательную или дробную степень, что чрезвычайно затрудняет интегрирование. Только при $n=4$ g совсем выпадает и интегрирование выполняется сравнительно легко. Так как мы положили отталкивание между двумя молекулами равным K/r^{n+1} , это означает, что каждые две молекулы отталкиваются с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстояний. Тогда получается, как мы увидим, закон зависимости коэффициентов трения, диффузии и теплопроводности от температуры, который, повидимому, хорошо согласуется с опытом для сложных газов (водяной пар, углекислота), но не для простейших газов (кислород, водород, азот).

Едва ли известны другие явления, по которым можно было бы судить об этом законе действующих сил. Поэтому мы далеки от того, чтобы утверждать, что газовые молекулы действительно ведут себя как материальные точки, между которыми действует отталкивание, обратно пропорциональное пятой степени расстояния. Но так как здесь речь идет только о механической модели, мы примем этот закон действующих сил, первоначально введенный Максвел-

лом и приводящий к наиболее простым вычислениям¹⁾ [21]. Впрочем, если принять этот закон, то с уменьшением расстояния отталкивание возрастает настолько быстро, что, если не считать совсем скользящих столкновений, которые едва ли имеют значение, движение молекул мало отличается от такого, которое имело бы место, если бы молекулы являлись упругими шарами. Для того чтобы сделать это наглядным, Максвелл привел в своей работе²⁾ рисунок, на котором нанесены траектории центров некоторого числа молекул, налетающих со средней скоростью молекулы по параллельным направлениям на неподвижную молекулу и отталкивающихся от нее по его закону. Для того чтобы сравнить эти траектории с траекториями, получающимися для закона упругих шаров, можно поступить следующим образом: представим себе, что на рисунке Максвелла нанесен круг с центром S и с радиусом, равным максвелловской пунктирной линии, т. е. наименьшему расстоянию, до которого сближаются центры двух летящих прямо друг на друга молекул, подчиняющихся максвелловскому закону. Если бы теперь молекулы были упругими шарами с диаметром, равным этому наименьшему расстоянию, и если бы мы снова представили себе одну молекулу неподвижной, а другие — налетающими на нее по параллельным направлениям (конечно, не одновременно, а по очереди, чтобы они не возмущали друг друга), то рисунок Максвелла претерпел бы следующие изменения. Центр неподвижной молекулы был бы снова в S . Центры движущихся молекул проходили бы по тем же направлениям, как на рисунке Максвелла, но отражались

1) Аналогичное упрощение вычислений получается также и в том случае, когда предполагается притяжение, обратно пропорциональное пятой степени расстояния (ср. Wien. Sitzungsber. 89, 714, Mai 1884). Но тогда нужно предполагать, что на расстояниях, малых уже по сравнению с тем, на котором имеет место сильное взаимодействие, сила подчиняется другому закону, согласно которому притяжение либо остается конечным, либо переходит в отталкивание, так как в противном случае молекулы при столкновении уже не разойдутся за конечный промежуток времени. В тексте мы будем, однако, предполагать всегда отталкивание, обратно пропорциональное пятой степени расстояния.

2) Maxwell, Phil. mag. (4) 35, 145; Scient. Pap. II, стр. 42.

бы от нанесенного круга подобно очень малым упругим шарам.

Мы видим, что траектории, которые можно вычислить на основании закона упругих шаров, отличаясь количественно, качественно существенно не отличаются от траекторий, вычисляемых по новому закону Максвелла.

Мы положим поэтому в дальнейшем вместе с Максвеллом $n = 4$. Тогда получим, согласно уравнению (205a):

$$\int_0^{2\pi} (\dot{x}^2 + \dot{x}_1^2 - x^2 - x_1^2) g b \, db \, d\varepsilon = \sqrt{\frac{K_1}{2m}} \frac{A_2}{g} (g^2 - 3p^2), \quad (206)$$

где

$$A_2 = 4\pi \int_0^\infty \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \, \alpha \, d\alpha \quad (207)$$

является численным значением ¹⁾.

Действительно, согласно формуле (197) имеем:

$$\vartheta = \int_0^{\rho(\alpha)} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{1}{2} \frac{\rho^4}{\alpha^4}}}.$$

Верхний предел является единственным положительным значением, при котором величина, стоящая под корнем, обращается в нуль. Таким образом, ϑ выражается через полный эллиптический интеграл и является функцией α . Максвелл оценил интеграл (207) с помощью механических квадратур, причем получилось:

$$A_2 = 1,3682... \quad (209)$$

¹⁾ Точно так же легко находим:

$$2\pi \int_0^\infty g b \, db \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta = A_2 \sqrt{\frac{K_1}{2m}}. \quad (208)$$

Согласно формуле (137) мы имеем:

$$B_5(\mathfrak{x}^2) = \frac{1}{2} \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{x}_1^2 - \mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2) ff_1 g b d\omega d\omega_1 db d\mathfrak{z}. \quad (210)$$

Подстановка выражения (206) дает:

$$B_5(\mathfrak{x}^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_1}{2m}} A_2 \int \int (g^2 - 3p^2) ff_1 d\omega d\omega_1. \quad (211)$$

Но

$$\begin{aligned} g^2 - 3p^2 &= \eta^2 + \eta_1^2 + \zeta^2 + \zeta_1^2 - 2\xi^2 + 2\xi_1^2 - 2\eta\eta_1 - 2\zeta\zeta_1 + 4\xi\xi_1 = \\ &= \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{y}_1^2 + \mathfrak{z}^2 + \mathfrak{z}_1^2 - 2\mathfrak{x}^2 - 2\mathfrak{x}_1^2 - 2\mathfrak{y}\mathfrak{y}_1 - 2\mathfrak{z}\mathfrak{z}_1 + 4\mathfrak{x}\mathfrak{x}_1. \end{aligned}$$

При интегрировании по $d\omega_1$ можно вынести за знак интеграла ξ , η , ζ или $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$, а при интегрировании по $d\omega - \xi_1$, η_1 , ζ_1 или $\mathfrak{x}_1$, $\mathfrak{y}_1$, $\mathfrak{z}_1$. Согласно формуле (175),

$$\left. \begin{aligned} \int \eta^2 f d\omega &= \frac{\rho}{m} \overline{\eta^2}, \quad \int \eta f d\omega = \frac{\rho}{m} \overline{\eta}, \\ \int \mathfrak{y}^2 f d\omega &= \frac{\rho}{m} \overline{\mathfrak{y}^2} \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (212)$$

Но так как обе соударяющиеся молекулы одного сорта, или, если угодно, поскольку переменные интегрирования в определенном интеграле можно обозначать как угодно, имеем также:

$$\int \eta_1^2 f_1 d\omega_1 = \int \eta^2 f d\omega = \frac{\rho}{m} \overline{\eta^2} \text{ и т. д.,}$$

а так как к тому же $\overline{\mathfrak{x}} = \overline{\mathfrak{y}} = \overline{\mathfrak{z}} = 0$, имеем:

$$\begin{aligned} B_5(\mathfrak{x}^2) &= \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} A_2 \rho^2 (\overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} - 2\overline{\xi^2} - \overline{\eta} \cdot \overline{\eta} - \overline{\zeta} \cdot \overline{\zeta} + 2\overline{\xi} \cdot \overline{\xi}) = \\ &= \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} A_2 \rho^2 (\overline{\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{z}^2} - 2\overline{\mathfrak{x}^2}) = \\ &= \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} A_2 \rho^2 (\overline{\mathfrak{z}^2} - 3\overline{\mathfrak{x}^2}), \end{aligned} \quad (213)$$

$c = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ есть полная скорость молекулы относительно среднего движения всех молекул элемента объема.

Максвелл вычисляет величину $B_5(xy)$ с помощью преобразования координат. Представим себе, что новые оси x и y получены путем поворота старых осей x и y в плоскости xy на угол λ . Тогда, обозначая величины, относящиеся к новым координатным осям, соответствующими большими буквами, получим:

$$\begin{aligned} x &= X \cos \lambda - Y \sin \lambda, & y &= Y \cos \lambda + X \sin \lambda, \\ p &= P \cos \lambda - Q \sin \lambda \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в уравнение (206), мы получим в нем члены, содержащие $\cos^2 \lambda$, $\cos \lambda \sin \lambda$ и $\sin^2 \lambda$. Если положить $\lambda = 0$, то мы увидим, что должно удовлетворяться уравнение с одними только первыми из этих членов; если положить $\lambda = \frac{\pi}{2}$, то оно должно удовлетворяться с одними последними членами; следовательно, и члены, умноженные на $\sin \lambda \cos \lambda$, справа и слева от знака равенства тоже должны равняться друг другу сами по себе. Приравнявая их, получим:

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (x'y' + x_1'y_1' - xy - x_1y_1) gb db dz = -3 \sqrt{\frac{K_1}{2m}} A_2 P Q.$$

Поскольку новые координатные оси, точно так же как и старые, совершенно произвольны, мы можем вместо больших букв снова подставить маленькие. Производя дальнейшие интегрирования, точно так же как в выражении (206), мы получим:

$$\begin{aligned} B_5(xy) &= \frac{1}{2} \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (x'y' + x_1'y_1' - xy - x_1y_1) \times \\ &\times gb ff_1 d\omega d\omega_1 db dz = -3 \sqrt{\frac{K_1}{2\pi^5}} A_2 \rho^2 (\bar{\xi}\eta - \bar{\xi} \cdot \bar{\eta}) = \\ &= -3 \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} \rho^2 A_2 \overline{xy}. \end{aligned} \quad (214)$$

§ 22. Время релаксации.

Гидродинамические уравнения с поправкой
на внутреннее трение.

Вычисление B_5 с помощью шаровых функций

Мы должны теперь подставить эти значения в общее уравнение (187). Рассмотрим сначала совершенно идеальный частный случай.

Пусть все бесконечное пространство заполнено одним единственным сортом газа. Внешние силы должны отсутствовать. В момент $t=0$ число молекул в каком-то элементе объема do , составляющие скорости которых лежат в пределах ξ и $\xi+d\xi$, η и $\eta+d\eta$, ζ и $\zeta+d\zeta$, пусть будет равно $f(\xi, \eta, \zeta, 0) do d\xi d\eta d\zeta$, причем функция f должна быть одинаковой для всех элементов объема. Пусть для какого-то более позднего момента t это число равно $f(\xi, \eta, \zeta, t) do d\xi d\eta d\zeta$. Так как все элементы объема находятся в одинаковых условиях, $f(\xi, \eta, \zeta, t)$ также имеет одно и то же значение для всех элементов объема. Если бы было

$$f(\xi, \eta, \zeta, 0) = ae^{-hm[(\xi-u)^2 + (\eta-v)^2 + (\zeta-w)^2]},$$

где a, h, u, v, w — постоянные, то мы имели бы газ, в котором господствует максвелловское распределение состояний, но который передвигается в пространстве с постоянными составляющими скорости u, v, w . Тогда было бы $(\xi-u)^2 = (\eta-v)^2 = (\zeta-w)^2$, $(\xi-u)(\eta-v) = (\xi-u)(\zeta-w) = (\eta-v)(\zeta-w) = 0$, и помимо поступательного течения газа распределение состояний не изменялось бы со временем.

Если $f(\xi, \eta, \zeta, 0)$ — какая-то другая функция ξ, η, ζ , то в начальный момент господствует отличное от максвелловского, но снова одинаковое во всех элементах объема, распределение скоростей. Со временем оно изменяется, но составляющие видимой скорости газа

$$u = \bar{\xi} = \frac{\int \xi f d\omega}{\int f d\omega}, \quad v = \bar{\eta} = \frac{\int \eta f d\omega}{\int f d\omega}, \quad w = \bar{\zeta} = \frac{\int \zeta f d\omega}{\int f d\omega},$$

конечно, не изменяются с течением времени вследствие закона центра тяжести [22]. Если снова положить $\xi = u = x$, $\eta = v = y$, $\zeta = w = z$, то, вообще говоря, теперь величины

$$\bar{x}^2 - \bar{y}^2, \bar{x}^2 - \bar{z}^2, \bar{y}^2 - \bar{z}^2, \bar{x}\bar{y}, \bar{x}\bar{z} \text{ и } \bar{y}\bar{z}$$

отличны от нуля; зададимся вопросом, как они изменяются со временем.

Поскольку ни одна величина не является функцией x , y или z , прежде всего из (188) следует:

$$\rho \frac{\partial \bar{f}}{\partial t} = m B_3(f). \quad (215)$$

Полагая теперь $\bar{f} = \bar{x}^2$ или $\bar{f} = \bar{x}\bar{y}$, получим с помощью (213) и (214):

$$\frac{d\bar{x}^2}{dt} = \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho (\bar{c}^2 - 3\bar{x}^2), \quad \frac{d\bar{x}\bar{y}}{dt} = -3 \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho \bar{x}\bar{y}.$$

Аналогично первому из этих уравнений имеем:

$$\frac{d\bar{y}^2}{dt} = \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho (\bar{c}^2 - 3\bar{y}^2),$$

и следовательно,

$$\frac{d(\bar{x}^2 - \bar{y}^2)}{dt} = -3 \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho (\bar{x}^2 - \bar{y}^2).$$

Поскольку от x , y , z ничего не зависит, здесь можно брать обыкновенные производные по t . Так как, далее, все элементы объема ведут себя одинаково, через каждую боковую поверхность каждого из них входит в точности столько же молекул, сколько их выходит через противоположную. Поэтому плотность ρ должна оставаться постоянной. Таким образом, отметив значения в нулевой момент времени значком нуль, приписанным к свободному еще месту, получим после интегрирования этих уравнений:

$$\bar{x}^2 - \bar{y}^2 = (\bar{x}_0^2 - \bar{y}_0^2) e^{-3 \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho t}, \quad \bar{x}\bar{y} = (\bar{x}\bar{y})_0 e^{-3 \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho t}.$$

Умножая на ρ и принимая во внимание обозначения (179), получим:

$$X_x - Y_y = (X_x^0 - Y_y^0) e^{-z \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho t}, \quad X_y = X_y^0 e^{-z \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} A_2 \rho t}.$$

Аналогичные уравнения, конечно, получаются и для других координатных осей. Таким образом, в рассматриваемом здесь простом частном случае разности нормальных давлений в двух различных направлениях (например, $X_x - Y_y$), а также тангенциальные силы (например, X_y) уменьшаются с течением времени просто в геометрической прогрессии. Время, за которое они уменьшаются в e раз, для всех них одинаково и равно

$$\frac{1}{3A_2\rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} = \tau. \quad (216)$$

Максвелл называет его временем релаксации. Мы увидим, что оно чрезвычайно мало.

Вернемся теперь опять к совершенно общему случаю. Вообще говоря, уже не будет $\overline{r_x^2} = \overline{r_y^2} = \overline{r_z^2}$, но все же эти величины приближенно равны. Поэтому следует вычислить их отличия от одной близкой к ним величины. В качестве таковой мы выберем их арифметическое среднее. Поскольку при пренебрежениях, необходимых для того, чтобы уравнение (181) было справедливо, это среднее равно величине, обозначенной там через ρ , мы обозначим его снова через ρ , т. е. положим

$$\rho = \frac{\rho}{3} (\overline{r_x^2} + \overline{r_y^2} + \overline{r_z^2}) = \frac{\rho}{3} \overline{r^2}. \quad (217)$$

Обозначая правую часть уравнения (189) через r и подставляя слева вместо $B_6(r_x^2)$ значение (213), получим прежде всего:

$$\overline{r^2} - 3\overline{r_x^2} = \frac{1}{A_2\rho^2} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} r. \quad (218)$$

Мы отыскиваем как раз небольшую разность двух величин $\overline{r^2} = \overline{r_x^2} + \overline{r_y^2} + \overline{r_z^2}$ и $3\overline{r_x^2}$. Эта разность, а следова-

тельно, также и правая часть написанного выше уравнения (218), является для нас малой первого порядка. Поэтому в правой части нам следует оставить только члены высшего порядка величины [23]. Члены более низкого порядка будут также более низкого порядка, чем $\bar{c}^2 - 3\bar{x}^2$. Таким образом, в выражении для τ мы можем положить:

$$\rho \bar{x}^2 = \rho \bar{y}^2 = \rho \bar{z}^2 = p, \quad \bar{x}\bar{y} = \bar{x}\bar{z} = \bar{y}\bar{z} = \bar{x}^3 = \bar{x}\bar{y}^2 = \bar{x}\bar{z}^2 = 0.$$

Мы видели (см. уравнение (191)), что тогда

$$\tau = \rho \frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} + 2p \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Найдем $\bar{x}^2$ и отсюда X_α , т. е. его зависимость от мгновенного состояния. Для этого мы должны еще исключить член, содержащий производную по времени. Это легко сделать, так как мы нашли с той же степенью точности

$$\rho \frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} = -\frac{2p}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right).$$

Следовательно, в первом приближении

$$\tau = \frac{2p}{3} \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right).$$

Полученные здесь члены в выражении для τ дают в $\bar{c}^2 - 3\bar{x}^2$ члены более низкого порядка, которыми мы пренебрегаем. Поэтому согласно (218)

$$\bar{c}^2 - 3\bar{x}^2 = \frac{2p}{3A_2\rho^2} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right),$$

а следовательно, так как мы положили $\rho \bar{c}^2 = 3p$,

$$X_\alpha = \rho \bar{x}^2 = p - \frac{2p}{9A_2\rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right).$$

Подставим теперь значение (214) для $B_5(x\bar{y})$ в уравнение (190). На том же основании, как и раньше, мы можем в правой части этого уравнения положить $\rho \bar{x}^2 = \rho \bar{y}^2 = \rho \bar{z}^2 = p$,

а средние значения, содержащие под чертой нечетные степени ξ , η или ζ , приравнять нулю. Тогда получается:

$$\overline{\xi\eta} = -\frac{p}{3A_3c^2} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right). \quad (218a)$$

Если затем положить для сокращения

$$\frac{p}{3A_3\rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} = p\tau = \Re, \quad (219)$$

то мы получим следующие определенные значения:

$$\left. \begin{aligned} X_x &= \rho \overline{\xi^2} = p - \frac{2\Re}{3} \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right), \\ Y_y &= \rho \overline{\eta^2} = p - \frac{2\Re}{3} \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial w}{\partial z} \right), \\ Z_z &= \rho \overline{\zeta^2} = p - \frac{2\Re}{3} \left(2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \right), \\ X_y &= Y_x = \rho \overline{\xi\eta} = -\Re \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), \\ X_z &= Z_x = \rho \overline{\xi\zeta} = -\Re \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right), \\ Y_z &= Z_y = \rho \overline{\eta\zeta} = -\Re \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right). \end{aligned} \right\} \quad (220)$$

Эти уравнения, конечно, снова не вполне точны. Однако они на одну степень точнее, чем уравнения:

$$\begin{aligned} X_x &= Y_y = Z_z = p, \\ X_y &= Y_x = X_z = Z_x = Y_z = Z_y = 0. \end{aligned}$$

Подстановка этих значений в уравнения движения (185) дает:

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \Re \left[\Delta u + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] - \rho X &= 0, \\ \rho \frac{dv}{dt} + \frac{\partial p}{\partial y} - \Re \left[\Delta v + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] - \rho Y &= 0, \\ \rho \frac{dw}{dt} + \frac{\partial p}{\partial z} - \Re \left[\Delta w + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] - \rho Z &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (221)$$

При этом $\Re$ рассматривалась как постоянная, что также не совсем строго, так как $\Re$ является функцией темпера-

туры, которая изменяется при сжатии и разрежении. Но, поскольку как раз зависимость $\mathfrak{N}$ от температуры является пока спорной и при менее оживленном движении газы движутся почти как несжимаемые жидкости, т. е. без значительного сжатия и разрежения, это пренебрежение не имеет значения.

Уравнения (221) являются известными гидродинамическими уравнениями с поправкой на внутреннее трение. Эти уравнения удовлетворяются, т. е. получается возможное движение, если положить p постоянным, $X=Y=Z=0$, $v=w=0$, $u=au$. Тогда каждый слой газа, параллельный плоскости xz , передвигается со скоростью au параллельно самому себе, т. е. в направлении x . a означает разность скоростей двух таких слоев, отстоящих друг от друга на единицу длины. Само собой разумеется, один из этих слоев нужно искусственно сделать неподвижным, а другой — искусственно поддерживать в его постоянном движении. Тангенциальная сила, действующая на единицу поверхности этих слоев, согласно формулам (220) равна $a\mathfrak{N}$; следовательно, $\mathfrak{N}$ есть величина, которую мы еще в § 12 называли коэффициентом трения. Из формулы (219) следует, что она пропорциональна p/p , т. е. абсолютной температуре, а при заданной температуре не зависит от давления и плотности. Последнее также справедливо, если молекулы являются упругими шарами; но тогда $\mathfrak{N}$ пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры.

Сейчас мы не можем, конечно, по численному значению $\mathfrak{N}$ вычислить среднюю длину пути, поскольку конец столкновения не определен резко. Из этого значения вытекает только одно соотношение между массой m молекулы и постоянной K_1 закона сил. Оно дает возможность также вычислить время релаксации $\tau = \mathfrak{N}/p$. Из значения $\mathfrak{N}$, использованного в § 12 для азота, для него получается при 76 см барометрического столба и температуре 15°C приблизительно $\tau = 2 \cdot 10^{-10}$ сек.

Перейдем теперь к вычислению $B_5(x^3)$, $B_5(xy^2)$ и т. д. Не представляет трудности вычислить выражение (201) вплоть до третьей степени и затем выполнить интегриро-

вание, как это было сделано при вычислении $B_5(x^2)$. Тогда такое же преобразование координат, как и там, дает значения $B_5(xy^2)$ и $B_5(xz^2)$; остальные B_5 , содержащиеся под знаком функции члены третьего порядка относительно x , y и z , получаются тогда из симметрии. $B_5(xy^2)$ следовало бы найти с помощью пространственного преобразования координат. Мы изберем здесь, однако, другой путь, который наметил Максвелл в написанных в последние месяцы своей жизни трех статьях «О напряжениях в разреженных газах»¹⁾ в замечаниях, отмеченных квадратными скобками.

Произвольную целую функцию p , n -й степени от x , y , z , удовлетворяющую уравнению

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0,$$

мы называем (пространственной) шаровой функцией n -й степени. Если положить в ней $x = \cos \lambda$, $y = \sin \lambda \cos \nu$, $z = \sin \lambda \sin \nu$, то она переходит в поверхностную шаровую функцию n -й степени $p^{(n)}(\lambda, \nu)$. Обозначим, далее, коэффициент при x^n в степенном ряде, который получается при разложении

$$(1 - 2\mu x + x^2)^{-1/2}, \quad (222)$$

через $P^{(n)}(\mu)$ (зональная шаровая функция, шаровая функция одного аргумента). Пусть теперь G и G' — две произвольные точки шаровой поверхности с полярными координатами λ, ν и λ', ν' и G_i — одна из $n+1$ других произвольных точек той же шаровой поверхности. Полярные координаты точки G_i пусть будут λ_i и ν_i . Тогда²⁾

$$p^{(n)}(\lambda', \nu') = \sum_{i=1}^{i=2n+1} c_i P^{(n)}(s'_i), \quad (223)$$

где s'_i означает косинус сферического угла $G'G_i$. c_i — постоянные коэффициенты, которые каждый раз нужно

¹⁾ Maxwell, Phil. Trans. of the Roy. Soc. I, 1879; Scient. Pap. II, стр. 681.

²⁾ Heine, Handbuch der Kugelfunctionen, 2 изд., стр. 322.

определять. Пусть теперь точки G и G_i остаются неподвижными, точка же G' пусть описывает окружность таким образом, чтобы сферический угол GG' оставался всегда постоянным. Его косинус назовем μ . Наконец, обозначим через ε угол между большим кругом GG' и одним из неподвижных больших кругов, проведенных через G . Тогда прежде всего

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} p^{(n)}(\lambda', \nu') d\varepsilon = \sum_{i=1}^{i=2n+1} \frac{c_i}{2\pi} \int_0^{2\pi} P^{(n)}(s'_i) d\varepsilon.$$

Далее ¹⁾,

$$\int_0^{2\pi} P^{(n)}(s'_i) d\varepsilon = 2\pi P^{(n)}(\mu) \cdot P^{(n)}(s_i),$$

где s_i означает косинус сферического угла GG_i . Имеем, таким образом:

$$\int_0^{2\pi} p^{(n)}(\lambda', \nu') d\varepsilon = 2\pi P^{(n)}(\mu) \cdot \sum_{i=1}^{i=2n+1} c_i P^{(n)}(s_i).$$

Но значение последней суммы, аналогично соответствующему члену в уравнении (223), равно $p^{(n)}(\lambda, \nu)$. Мы получаем, таким образом, окончательную формулу:

$$\int_0^{2\pi} p^{(n)}(\lambda', \nu') d\varepsilon = 2\pi P^{(n)}(\mu) \cdot p^{(n)}(\lambda, \nu)^2. \quad (224)$$

Применим теперь прежде всего эту теорему к вычислению B_5 в частных случаях и сначала вычислим еще раз $B_5(\eta\eta)$.

Пусть, как и раньше, $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ будут составляющие скоростей двух молекул до

¹⁾ Heine, цит. выше, стр. 313.

²⁾ Этим доказательством теоремы Максвелла я обязан проф. Гегенбауеру.

и после столкновения; $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ — те же скорости относительно среднего движения всех молекул m , содержащихся в элементе объема, так что $\xi - \xi_1 = u$, $\eta - \eta_1 = v$ и т. д., если u, v, w означают составляющие средней скорости всех молекул m , содержащихся в элементе объема. Пусть, далее,

$$\begin{aligned} p &= \xi - \xi_1 = \xi - \xi_1, \quad q = \eta - \eta_1 = \eta - \eta_1, \\ r &= \zeta - \zeta_1 = \zeta - \zeta_1, \\ p' &= \xi' - \xi'_1 = \xi' - \xi'_1, \quad q' = \eta' - \eta'_1 = \eta' - \eta'_1, \\ r' &= \zeta' - \zeta'_1 = \zeta' - \zeta'_1 \end{aligned}$$

суть составляющие до и после столкновения относительной скорости g и, соответственно, g' двух молекул, составляющие скорости которых до столкновения были ξ, η, ζ и ξ_1, η_1, ζ_1 . Назовем вторую из них опять молекулой m_1 , хотя она имеет тоже массу m . Наконец, обозначим через

$$\begin{aligned} u &= \xi + \xi_1 = \xi' + \xi'_1, \quad v = \eta + \eta_1 = \eta' + \eta'_1, \\ w &= \zeta + \zeta_1 = \zeta' + \zeta'_1 \end{aligned}$$

удвоенные составляющие скорости, которой обладает центр тяжести системы, состоящей из обеих соударяющихся молекул, в ее движении относительно среднего движения всех молекул m , содержащихся в элементе объема. Они до и после столкновения одинаковы. Тогда

$$\begin{aligned} 4xy &= pq + uq + vp + uv, \\ 4x_1y_1 &= pq - uq - vp + uv, \\ 4x'y' &= p'q' + uq' + vp' + uv, \\ 4x'_1y'_1 &= p'q' - uq' - vp' + uv, \end{aligned}$$

и поэтому

$$2(x'y' + x'_1y'_1 - xy - x_1y_1) = p'q' - pq. \quad (225)$$

Построим снова вокруг m шар единичного радиуса. Прямые, проведенные через m_1 параллельно оси абсцисс и относительным скоростям g и g' , должны пересекать этот

шар в точках X , G и G' (рис. 8, стр. 196). λ , ν и λ' , ν' должны быть полярными координатами точек G и G' (т. е. λ и λ' — углы Xm_1G и Xm_1G' , а ν и ν' — углы между плоскостями GmX и $G'mX$ и плоскостью xy). Так как p , q , r и p' , q' , r' являются проекциями g и g' на направления осей координат, имеем:

$$p = g \cos \lambda, \quad q = g \sin \lambda \cos \nu, \quad r = g \sin \lambda \sin \nu, \\ p' = g \cos \lambda', \quad q' = g \sin \lambda' \cos \nu', \quad r' = g \sin \lambda' \sin \nu'.$$

Поэтому

$$pq = g^2 p^{(2)}(\lambda, \nu), \quad p'q' = g^2 p^{(2)}(\lambda', \nu'),$$

где $p^{(2)}(\lambda, \nu)$ является поверхностной шаровой функцией $\cos \lambda \sin \lambda \cos \nu$. Обозначим, как и прежде, через ε сферический трехгранный угол XGG' и через $\pi - 2\vartheta$ угол Gm_1G' . Тогда согласно приведенной теореме о шаровых функциях

$$\int_0^{2\pi} p^{(2)}(\lambda', \nu') d\varepsilon = 2\pi p^{(2)}(\lambda, \nu) \cdot P^{(2)}(\mu), \quad (226)$$

где $\mu = \cos(\pi - 2\vartheta)$. С помощью разложения (222) найдем:

$$P^{(2)}(\mu) = \frac{3}{2} \mu^2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \cos^2(2\vartheta) - \frac{1}{2} = 1 - 6 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta.$$

Тогда

$$\int_0^{2\pi} (x'v' + x_1'v_1' - xv - x_1v_1) d\varepsilon = -\pi g^2 p^{(2)}(\lambda, \nu) \cdot 6 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta = \\ = -6\pi pq \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta.$$

Отсюда, принимая во внимание уравнение (208), получим:

$$\int_0^\infty gb db \int_0^{2\pi} (x'v' + x_1'v_1' - xv - x_1v_1) d\varepsilon = -3A_2 \sqrt{\frac{K_1}{2m}} pq \\ B_5(xv) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (x'v' + x_1'v_1' - xv - x_1v_1) \times \\ \times gbff_1 d\omega d\omega_1 db d\varepsilon = -\frac{3}{2} A_2 \sqrt{\frac{K_1}{2m}} \int \int pq ff_1 d\omega d\omega_1,$$

откуда согласно формулам (212) получается окончательно:

$$B_5(\xi\eta) = -3A_2\rho^2 \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} \bar{\xi}\bar{\eta}.$$

Но так как уравнение (226) справедливо для всякой шаровой функции второй степени, имеем вообще:

$$B_5[p^{(2)}(\xi, \eta)] = -3A_2\rho^2 \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} p^{(2)}(\bar{\xi}, \bar{\eta}).$$

Например,

$$B_5(\xi^2 - \eta^2) = -3A_2\rho^2 \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} (\bar{\xi}^2 - \bar{\eta}^2).$$

Если f не является функцией x, y, z и $X=Y=Z=0$ (и влияние стенок исчезает), то из уравнения (188) следует:

$$\rho \frac{d\bar{f}}{dt} = mB_5(\bar{f}). \quad (227)$$

Таким образом, если $\bar{f}$ — произвольная шаровая функция второй степени, то, вообще говоря,

$$\bar{f} = \bar{f}_0 e^{-3A_2\rho \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} t}. \quad (228)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Re}{\rho} = 3A_2\rho \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} \quad (229)$$

есть обратное значение времени релаксации для всех шаровых функций второй степени от ξ, η и ζ , т. е. времени, за которое под действием одних только столкновений среднее значение такой шаровой функции уменьшается до e -й части своего первоначального значения, что, впрочем, мы нашли уже другим путем.

Перейдем теперь к шаровым функциям третьей степени, например $\xi^3 - 3\xi\eta^2$. Так же как и (225), находим:

$$\begin{aligned} 4[\xi'^3 + \xi_1'^3 - \xi^3 - \xi_1^3 - 3(\xi'\eta'^2 + \xi_1'\eta_1'^2 - \xi\eta^2 - \xi_1\eta_1^2)] = \\ = 3i(p'^2 - q'^2 - p^2 + q^2) - 6\eta(p'q' - \eta q). \end{aligned}$$

Обозначив выражение в квадратных скобках через Φ , имеем по теореме шаровых функций:

$$\int_0^{2\pi} \Phi d\varepsilon = \frac{3\pi}{2} (u^2 - v^2 - 2vpq) \frac{3}{2} (\mu^2 - 1).$$

Но $\mu^2 - 1 = -4 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta$. Положив, далее, $u = x + x_1$, $v = y + y_1$, $p = x - x_1$, $q = y - y_1$, применяя формулы (212) и учитывая, что $\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0$, получим, принимая во внимание уравнение (208):

$$\begin{aligned} B_6 (\bar{x}^3 - 3\bar{x}\bar{y}^2) &= \frac{1}{2} \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \Phi f f_1 g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon = \\ &= -\frac{9}{2} A_2 \rho^2 \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} (\bar{x}^3 - 3\bar{x}\bar{y}^2) = -\frac{3\rho\rho}{2m\mathfrak{R}} (\bar{x}^3 - 3\bar{x}\bar{y}^2). \end{aligned} \quad (230)$$

То же самое справедливо для любой шаровой функции третьей степени. Вообще имеем:

$$B_6 [p^{(3)}(x, y, z)] = -\frac{3\rho\rho}{2m\mathfrak{R}} p^{(3)}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}). \quad (231)$$

Отсюда обратное значение времени релаксации шаровой функции третьей степени равно

$$\frac{3}{2} \frac{\rho}{\mathfrak{R}}.$$

Всякую целую функцию третьей степени от x, y, z можно представить как сумму шаровых функций третьей степени и трех функций $x(x^2 + y^2 + z^2)$, $y(x^2 + y^2 + z^2)$ и $z(x^2 + y^2 + z^2)$, умноженных на постоянные. Последние три функции являются произведениями шаровых функций первой степени на выражение $x^2 + y^2 + z^2$. Таким образом, следует еще найти время релаксации этих произведений.

Мы имеем:

$$\begin{aligned} 2[x'(x'^2 + y'^2 + z'^2) + x'_1(x_1'^2 + y_1'^2 + z_1'^2) - x(x^2 + y^2 + z^2) - \\ - x_1(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2)] = \\ = u(p'^2 - p^2) + v(p'q' - pq) + w(p'r' - pr), \end{aligned}$$

Обозначив выражение в квадратных скобках через Ψ , имеем:

$$\int_0^{2\pi} \Psi d\varepsilon = + \left[\frac{n}{6} (2p^2 - q^2 - r^2) + \frac{v}{2} pq + \frac{w}{2} pr \right] 3\pi(\mu^2 - 1).$$

$$\int_0^\infty gb db \int_0^{2\pi} d\varepsilon \Psi = -\frac{1}{2} [n(2p^2 - q^2 - r^2) +$$

$$+ 3vpq + 3mpr] A_2 \sqrt{\frac{2K_1}{m}}. \quad (231a)$$

Отсюда

$$B_5[\bar{x}(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2)] = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \Psi f f_1 g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon =$$

$$= -2A_2 \rho^2 \sqrt{\frac{K_1}{2m^5}} (\bar{x}^3 + \bar{y}^3 + \bar{z}^3) = -\frac{2\rho\rho}{3m\mathfrak{R}} (\bar{x}^3 + \bar{y}^3 + \bar{z}^3). \quad (232)$$

Таким образом,

$$B_5[(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2)p^{(1)}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})] =$$

$$= -\frac{2\rho\rho}{3m\mathfrak{R}} \overline{(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2)p^{(1)}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}. \quad (233)$$

Обратное значение времени релаксации произведения $\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2$ на шаровую функцию первой степени равно

$$\frac{2}{3} \frac{\rho}{\mathfrak{R}}.$$

§ 23. Теплопроводность.

Второй метод приближенного вычисления

Положим теперь в уравнении (188) $\hat{f} = \bar{x}^3$ и сначала снова оставим только члены высшего порядка величины, т. е. пренебрежем отклонением распределения состояний от такого, которое соответствует газу, текущему с постоянной скоростью, так что $\bar{x}^3 = \overline{\bar{x}^3} = \overline{\bar{x}^2 \bar{y}} = 0$ и т. д.

Таким образом, мы получим из уравнения (188):

$$mB_5(\xi^3) = \frac{\partial(\rho\bar{\xi}^4)}{\partial x} - 3\bar{\xi}^2 \frac{\partial(\rho\bar{\xi}^2)}{\partial x}.$$

Наше приближенное вычисление снова сводится к тому, что мы вычисляем соответствующие члены так, как если бы имело место максвелловское распределение состояний с ξ , η , ζ , замененными на $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$. Поэтому можно пользоваться формулой (49), если в ней также заменить ξ , η , ζ на $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$. Тогда имеем:

$$\rho\bar{\xi}^4 = 3\rho(\bar{\xi}^2)^2 = 3\frac{p^2}{f}, \quad \rho\bar{\xi}^2 = p,$$

откуда

$$mB_5(\xi^3) = 3p \frac{\partial\left(\frac{p}{f}\right)}{\partial x}.$$

Полагая в уравнении (188) $f = \xi\eta^2$, получим при тех же пренебрежениях:

$$mB_5(\xi\eta^2) = \frac{\partial(\rho\bar{\xi}^2\bar{\eta}^2)}{\partial x} - \bar{\eta}^2 \frac{\partial(\rho\bar{\xi}^2)}{\partial x}.$$

Но так как

$$\bar{\xi}^2\bar{\eta}^2 = \bar{\xi}^2 \cdot \bar{\eta}^2 = \frac{p^2}{f^2},$$

то

$$mB_5(\xi\eta^2) = p \frac{\partial\left(\frac{p}{f}\right)}{\partial x}.$$

Точно так же

$$mB_5(\xi\zeta^2) = p \frac{\partial\left(\frac{p}{f}\right)}{\partial x},$$

поэтому

$$mB_5(\xi^3 - 3\xi\eta^2) = 0,$$

$$mB_5(\xi^3 + \xi\eta^2 + \xi\zeta^2) = 5p \frac{\partial\left(\frac{p}{f}\right)}{\partial x}$$

и согласно уравнениям (230) и (232)

$$\left. \begin{aligned} \overline{x^3} - 3\overline{xy^2} &= \overline{x^3} - 3\overline{xz^2} = 0, \\ \rho(\overline{x^3} + \overline{xy^2} + \overline{xz^2}) &= -\frac{15\Re}{2} \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial x}. \end{aligned} \right\} \quad (234)$$

Отсюда следует:

$$\left. \begin{aligned} \overline{x^3} &= -\frac{9}{2} \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial x}, & \overline{xy^2} = \overline{xz^2} &= -\frac{3}{2} \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial x}; \\ \text{аналогично} & & & \\ \overline{y^3} &= -\frac{9}{2} \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial y}, & \overline{x^2y} = \overline{yz^2} &= -\frac{3}{2} \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial y}, \\ \overline{z^3} &= -\frac{9}{2} \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial z}, & \overline{x^2z} = \overline{yz^2} &= -\frac{3}{2} \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (235)$$

Можно воспользоваться этими значениями для того, чтобы при решении уравнений (189) и (190) повысить степень приближения еще на одну ступень дальше, чем до сих пор.

Прибавим прежде всего к уравнению (189) аналогичные уравнения для осей y и z . Но $B_5(x^2) + B_5(y^2) + B_5(z^2) = 0$. Принимая во внимание уравнение (234) и два других, полученных из него циклической перестановкой, а также уравнение непрерывности (184) и, наконец, подставляя вместо $\rho \overline{x^2} = X_x$, $\rho \overline{xy} = X_y$ и т. д. значения (220), получим:

$$\begin{aligned} \frac{3\rho}{2} \frac{d(\frac{p}{\rho})}{dt} &= \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \frac{15}{4} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\Re \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Re \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial y} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Re \frac{\partial(\frac{p}{\rho})}{\partial z} \right) \right] + \Re \left[2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \right]. \quad (236) \end{aligned}$$

$3p/\rho = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2}$ есть средний квадрат скорости теплового движения одной из содержащихся в элементе объема $d\phi$ молекул. Под тепловым движением мы понимаем здесь движение молекул относительно видимого движения содержащейся в $d\phi$ массы газа, составляющие скорости которой равны u , v , w . $\rho d\phi$ — масса всех молекул, содержащихся в $d\phi$. Следовательно,

$$\frac{3}{2} \rho d\phi \cdot \frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} dt$$

представляет прирост тепла, измеренный в единицах работы, т. е. прирост живой силы теплового движения всех молекул, содержащихся в $d\phi$, за время dt . При этом, однако, элемент объема $d\phi$ не должен оставаться неподвижным в пространстве; благодаря тому, что каждая его точка передвигается с составляющими скорости u , v , w , которые сами являются функциями x , y , z , он должен в течение времени dt деформироваться и двигаться поступательно. Таким образом, в $d\phi$ остаются одни и те же молекулы, если не говорить об обмене, связанном с молекулярным движением. Количество тепла, подводимое при этом обмене, войдет в вычисления как результат теплопроводности и как создаваемое внутренним трением.

На стр. 82 мы нашли для работы сжатия, совершаемой над газом за время dt , значение $-p d\Omega = -p k d(1/\rho)$. В нашем случае $k = \rho d\phi$, $d(1/\rho) = -(1/\rho^2)(d\rho/dt) dt$. Следовательно, член

$$\frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{dt} dt d\phi$$

в уравнении (236) представляет работу внешнего давления p , совершаемую над элементом $d\phi$ за время dt , т. е. теплоту сжатия, созданную давлением p . Рассуждая совершенно так же, как при вычислении работы деформации упругого тела, мы найдем, что последний член уравнения (236), имеющий множитель $\mathfrak{K}$ перед знаком дифференцирования, после умножения на $d\phi dt$ выражает полную работу, совершенную за время dt в $d\phi$ теми добавочными силами,

которые нужно еще прибавить к давлению p для того, чтобы получить силы $X_x, X_y, \dots$, даваемые уравнениями (220)¹⁾. Следовательно, этот член соответствует теплу, выделяемому внутренним трением. Предпоследний член уравнения (236) с множителем $15/4$ должен поэтому после умножения на $d\phi dt$ представлять выраженное в единицах работы тепло, которое вводится в элемент объема вследствие теплопроводности.

Если представить себе элемент объема как параллелепипед с ребрами $dx dy dz$, провести ось x слева направо, ось y сзади вперед, ось z снизу вверх и обозначить через T температуру, а через $\mathfrak{K}$ — постоянную теплопроводности, то, согласно старой теории теплопроводности Фурье, подтвержденной (по крайней мере приближенно) опытом, выражения

$$\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial x} dy dz dt, \quad \mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial y} dx dz dt \quad \text{и} \quad \mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial z} dx dy dt$$

представляют количества тепла, выходящие из параллелепипеда налево, назад и вниз, а выражения

$$\left[\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right] dy dz dt,$$

$$\left[\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy \right] dx dz dt$$

и

$$\left[\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz \right] dx dy dt$$

представляют количества тепла, входящие в параллелепипед в противоположных направлениях. Тогда полный прирост тепла в параллелепипеде $d\phi$ за время dt , связанный с теплопроводностью, равен

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathfrak{K} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] d\phi dt. \quad (237)$$

Член с множителем $15/4$ в уравнении (236) вообще мал. Поэтому мы можем пренебречь в нем малыми вели-

¹⁾ Ср. Kirchhoff, Vorles. über Theorie der Wärme, Teubner, 1894, стр. 118.

чинами высшего порядка и рассматривать газ так, как если бы u , v , w были постоянны, а ξ , η , ζ определялись максвелловским законом распределения скоростей. Тогда внутреннее состояние газа будет определяться только величинами ξ , η , ζ , и мы можем применять к нему формулы §§ 7 и 8 как к покоящемуся газу. Если r — газовая постоянная нашего газа, R — газовая постоянная нормального газа, m/μ — масса одной молекулы последнего, то, согласно формуле (52),

$$\frac{p}{\rho} = rT = \frac{R}{\mu} T.$$

Таким образом, произведение члена с множителем 15/4 уравнения (236) на $do dt$ записывается так:

$$\frac{15}{4} \frac{R}{\mu} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\mathfrak{R} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mathfrak{R} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathfrak{R} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] do dt.$$

Это полностью совпадает с эмпирическим выражением (237), если положить

$$\mathfrak{Q} = \frac{15}{4} \frac{R\mathfrak{R}}{\mu}. \quad (238)$$

Для того чтобы не зависеть от тепловых единиц, введем вместо R теплоемкость. Так как мы не предполагаем никакого внутримолекулярного движения, величина β из уравнения (54) равна здесь нулю. Следовательно, это уравнение дает:

$$\gamma_v = \frac{3R}{2\mu},$$

откуда

$$\mathfrak{Q} = \frac{5}{2} \gamma_v \mathfrak{R}^1). \quad (239)$$

Это значение в 5/2 раза больше того значения, которое дает формула (93), и по сравнению с наблюдаемыми

¹⁾ Вследствие просто вычислительной ошибки Максвелл (Phil. mag. (4) **35**, march 1868, стр. 216; Scient. Pap. II, стр. 77, формула 149) нашел для $\mathfrak{Q}$ только 2/3 этого значения, на что я уже обратил внимание в Sitzungsber. d. Wien. Ac. (II) **66**, 332. (1872). Пуанкаре сделал такое же замечание в C. R. **116**, 1020 (1893).

оно приблизительно настолько же слишком велико, насколько последнее слишком мало. В случаях, где сделанные предположения (например, $\beta = 0$) явно не выполняются, нельзя, конечно, ожидать численного согласия. Поскольку R , μ , а следовательно, и γ_v постоянны, ξ зависит от температуры и давления таким же образом, как $\mathfrak{R}$.

Мы получили, таким образом, все формулы, принятые также так называемой описательной теорией, с той только разницей, что коэффициент в членах, связанных с трением, который в описательной теории остается произвольным, здесь имеет определенное значение. В описательной теории выражение $(p - X_a) \cdot (3/2\mathfrak{R})$ равно

$$3 \frac{\partial u}{\partial x} - \varepsilon \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right),$$

в то время как здесь оно равно

$$3 \frac{\partial u}{\partial x} - \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right).$$

Таким образом, в описательной теории в выражении для $X_a - p$ выражение

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

связанное со сжатием, умножено на коэффициент, не зависящий от коэффициента при $\partial u / \partial x$, в то время как в рассматриваемой теории коэффициент при $\partial u / \partial x$ как раз в три раза больше первого. То же самое имеет место для Y_y и Z_z . Последний коэффициент как здесь, так и в описательной теории должен быть равен удвоенному коэффициенту при

$$\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}$$

в выражении для Y_z , т. е. удвоенному экспериментально определяемому коэффициенту трения.

В свете нашей теории все эти формулы являются приближенными. Не представляет трудности получить следующее приближение. Дополненные таким образом уравнения,

конечно, не будут во всех пунктах совпадать с опытом, так как в наших гипотезах содержится много произвольного, но они, вероятно, будут пригодны в качестве указания, где следует обращаться к эксперименту. Их экспериментальная проверка была бы затруднительна, но не совершенно безнадежна, и можно полагать, что она дала бы нам новые сведения, выходящие за пределы старых гидродинамических уравнений. Для того чтобы лишь вкратце наметить, как получить следующее приближение, подставим полученные сейчас значения в уравнения (189) и (190). Из последних, согласно уравнениям (214), (235), (220), (52) и (238), следует:

$$X_y = \rho \overline{x\dot{y}} = -\frac{\Re}{\rho} \left[\rho \frac{d\overline{x\dot{y}}}{dt} + Y_x \frac{\partial u}{\partial x} + Y_y \frac{\partial u}{\partial y} + Y_z \frac{\partial u}{\partial z} + \right. \\ \left. + X_x \frac{\partial v}{\partial x} + X_y \frac{\partial v}{\partial y} + X_z \frac{\partial v}{\partial z} - \right. \\ \left. - \frac{2}{5} \frac{\partial}{\partial x} \left(\Re \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \frac{2}{5} \frac{\partial}{\partial y} \left(\Re \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial (\rho \overline{x\dot{y}\dot{z}})}{\partial z} \right]. \quad (239a)$$

Сделав в уравнении (188) подстановку $\dot{f} = \overline{x\dot{y}\dot{z}}$, мы получим только члены, которые при требующейся сейчас степени точности обращаются в нуль. Следовательно, мы можем сейчас положить

$$mB_5(\overline{x\dot{y}\dot{z}}) = -\frac{3\rho}{2\Re} \overline{\rho \overline{x\dot{y}\dot{z}}}$$

равным нулю, т. е. также и

$$\frac{\partial (\rho \overline{x\dot{y}\dot{z}})}{\partial z} = 0.$$

Вместо $X_x, X_y, \dots$ нужно подставить справа значения (220). Далее, согласно (218a), имеем:

$$\frac{d(\overline{x\dot{y}})}{dt} = -\frac{d}{dt} \left[\frac{\Re}{\rho} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right]$$

и, поскольку здесь нужны только члены высшего порядка,

$$\frac{d\overline{x\dot{y}}}{dt} = -\frac{\Re}{\rho} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \\ + \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} - X \right) + \frac{\Re}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} - Y \right) - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \frac{d\Re}{dt}.$$

Аналогично можно было бы вычислить X_a , X_z , ... Мы получили бы, таким образом, весьма сложные выражения, которые несомненно показались бы, в особенности физикам континента, такими же странными, как это первоначально было с теорией электричества Максвелла. Однако, не приобретут ли когда-нибудь значение иные члены этих уравнений? Мы укажем здесь только следующий, рассмотренный уже Максвеллом, частный случай.

1. Пусть в газе нет ни движений масс, ни внешних сил. Следовательно, везде $u = v = w = X = Y = Z = 0$.

2. Пусть имеется произвольный стационарный поток тепла. Тогда исчезают также и производные по t , и следовательно, согласно (239a)

$$X_y = Y_x = \frac{2}{5} \frac{\Re}{p} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right].$$

В этом же частном случае уравнение (189) дает:

$$Y_y + Z_z - 2X_x = \frac{3\Re}{p} \left[\frac{\partial (\rho \bar{\xi}^3)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho \bar{\xi}^2 \eta)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho \bar{\xi}^2 \zeta)}{\partial z} \right].$$

Таким образом, учитывая уравнения (235), имеем:

$$2X_x - Y_y - Z_z = \frac{6\Re}{5p} \left[3 \frac{\partial}{\partial x} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right].$$

Отсюда, так как $X_x + Y_y + Z_z = 3p$,

$$\begin{aligned} X_x &= p + \frac{2\Re}{5p} \left[3 \frac{\partial}{\partial x} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] = \\ &= p + \frac{4\Re}{5} \frac{\partial}{\partial x} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial x} \right), \end{aligned}$$

поскольку для стационарного потока тепла

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varrho \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0.$$

Следовательно, в этом случае имеем также

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} = 0,$$

т. е. все элементы объема внутри газа находятся в равновесии. Однако общепринятое воззрение (ср. последнюю страницу цитированных «Лекций по теории тепла» Кирхгофа, где, впрочем, все сказанное о старых теориях теплопроводности совершенно правильно), что при стационарном потоке тепла давление может быть во всех точках одинаковым, оказывается ложным. Давление изменяется от точки к точке и в одном и том же месте различно в разных направлениях, а также не вполне нормально к поверхности, находящейся под давлением.

Поэтому, если твердое тело целиком окружено теплопроводящим газом, то, вообще говоря, оно придет в движение, так как различные участки его поверхности находятся под разным давлением. Максвелл был совершенно прав, усматривая в этом причину радиометрических явлений. Точно так же и газ у твердой стенки не может оставаться в покое, если она не в состоянии действовать на него с конечной тангенциальной силой. Эти движения, возникающие в связи с разностями давлений внутри газа, не следует смешивать с теми, которые появляются под действием тяжести вследствие разной плотности более теплого и более холодного газа. Такие движения не могут играть никакой роли в радиометрах, так как в них ось вращения вертикальна. Наши формулы также не относятся к таким движениям, поскольку мы положили $X=Y=Z=0$.

До сих пор мы следовали гениальному методу Максвелла, который применялся также Кирхгофом и другими. Сущность этого метода состоит в том, что он совершенно не связан с вычислением функции $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$, определяющей распределение скоростей. Существует другой метод, избирающий противоположный путь, поскольку он как раз исходит из вычисления этой функции. Хотя этот метод не привлек к себе никакого внимания, я все же хочу здесь в нескольких словах затронуть его, так как при вычислении энтропии нам как раз понадобится функция f .

Исходным пунктом этого метода является общее уравнение (114), в котором предпоследний член обращается

в нуль, поскольку мы будем иметь дело только с одним сортом газа. Если теперь вместо применявшихся ранее постоянных a , h , u , v , w мы напомним

$$e^a, \frac{k}{m}, u_0, v_0, w_0,$$

то, как мы знаем, уравнение удовлетворяется, если положить

$$f = e^{a-k[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]}, \quad (240)$$

при условии, что a , k , u_0 , v_0 , w_0 постоянны. Тогда u_0 , v_0 , w_0 являются составляющими скорости газа, как целого.

Пусть теперь k , a , u_0 , v_0 , w_0 являются функциями x , y , z , t . Пусть, однако, их изменения (т. е. их производные по этим переменным) так малы, что к выражению (240) нужно добавить только малые поправочные члены для того, чтобы уравнение (114) снова удовлетворялось. Представим это выражение в виде степенного ряда. Поскольку a , k , u_0 , v_0 , w_0 произвольны, их значения всегда можно выбрать таким образом, чтобы члены степенного ряда, умноженные на ξ , η и ζ , обратились в нуль. Следовательно, последние можно отбросить, не нарушая общности. Коэффициенты при ξ^2 , η^2 и ζ^2 также можно выбрать таким образом, чтобы их сумма равнялась нулю. Мы введем лучше переменные

$$\xi_0 = \xi - u_0, \quad \eta_0 = \eta - v_0, \quad \zeta_0 = \zeta - w_0 \quad (241)$$

и, следовательно, положим

$$f = f^{(0)} \left(1 + b_{11}\xi_0^2 + b_{22}\eta_0^2 + b_{33}\zeta_0^2 + b_{12}\xi_0\eta_0 + \right. \\ \left. + b_{13}\xi_0\zeta_0 + b_{23}\eta_0\zeta_0 + c_{10}\xi_0^3 + c_{20}\eta_0^3 + c_{30}\zeta_0^3 \right), \quad (242)$$

причем

$$f^{(0)} = e^{a-k(\xi_0^2+\eta_0^2+\zeta_0^2)} \quad (243)$$

и

$$b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0. \quad (244)$$

Теперь левая часть уравнения (114) превратится в

$$1 = \frac{\partial f}{\partial t} + (\xi_0 + u_0) \frac{\partial f}{\partial x} + (\eta_0 + v_0) \frac{\partial f}{\partial y} + (\zeta_0 + w_0) \frac{\partial f}{\partial z} + \\ + X \frac{\partial f}{\partial \xi_0} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta_0} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta_0}.$$

Так как все производные, помимо того, малы, мы можем заменить здесь f на $f^{(0)}$ и, написав ϵ_0^2 вместо

$$\xi_0^2 + \eta_0^2 + \zeta_0^2 \text{ и } d_0/dt \text{ вместо } \frac{\partial}{\partial t} + u_0 \frac{\partial}{\partial x} + v_0 \frac{\partial}{\partial y} + w_0 \frac{\partial}{\partial z},$$

найдем:

$$\frac{1}{f^{(0)}} 1 = \frac{d_0 a}{dt} - \epsilon_0^2 \frac{d_0 k}{dt} + \xi_0 \left[\frac{\partial a}{\partial x} + 2k \left(\frac{d_0 u_0}{dt} - X \right) \right] + \\ + \eta_0 \left[\frac{\partial a}{\partial y} + 2k \left(\frac{d_0 v_0}{dt} - Y \right) \right] + \zeta_0 \left[\frac{\partial a}{\partial z} + 2k \left(\frac{d_0 w_0}{dt} - Z \right) \right] + \\ + 2k \left[\xi_0^2 \frac{\partial u_0}{\partial x} + \eta_0^2 \frac{\partial v_0}{\partial y} + \zeta_0^2 \frac{\partial w_0}{\partial z} + \eta_0 \zeta_0 \left(\frac{\partial v_0}{\partial z} + \frac{\partial w_0}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + \xi_0 \zeta_0 \left(\frac{\partial w_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial z} \right) + \xi_0 \eta_0 \left(\frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} \right) \right] - \\ - \epsilon_0^2 \left(\xi_0 \frac{\partial k}{\partial x} + \eta_0 \frac{\partial k}{\partial y} + \zeta_0 \frac{\partial k}{\partial z} \right). \quad (245)$$

Правая же часть уравнения (114), если считать коэффициенты b малыми и пренебречь поэтому их произведениями и квадратами, превратится в

$$r = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\infty f^{(0)} f_1^{(0)} d\omega_1 g b db d\epsilon [b_{11} (\eta'^2 + \xi_1'^2 - \xi^2 - \eta_1^2) + \\ + b_{22} (\eta'^2 + \eta_1'^2 - \eta^2 - \eta_1^2) + \dots].$$

Для того чтобы избежать нагромождения значков, у величин ξ , η , ζ опущен значок нуль вплоть до уравнения (246), т. е. специально не отмечается, что они получены

путем вычитания величин u_0 , v_0 , w_0 , а не u , v , w из соответствующих ξ , η , ζ . Поскольку и в $f^{(0)}$ и $f_1^{(0)}$ из ξ , η , ζ тоже вычитаются u_0 , v_0 , w_0 , а не u , v , w , мы находим, так же как и раньше:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty gb \, db \int_0^{2\pi} d\varepsilon (\mathfrak{x}'\mathfrak{y}' + \mathfrak{x}_1'\mathfrak{y}_1' - \mathfrak{x}\mathfrak{y} - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1) = \\ &= -3A_2 \sqrt{\frac{K_1}{2m}} (\mathfrak{x}\mathfrak{y} - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1 - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y} + \mathfrak{x}\mathfrak{y}_1). \end{aligned}$$

Отсюда

$$\int f_1^{(0)} d\omega_1 U = -3A_2 \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} \rho \mathfrak{x}\mathfrak{y}.$$

То же самое справедливо для произведений $\mathfrak{x}\mathfrak{z}$ и $\mathfrak{y}\mathfrak{z}$. Но

$$\int \mathfrak{x}_1^2 f_1^{(0)} d\omega_1 = \int \mathfrak{y}_1^2 f_1^{(0)} d\omega_1 = \int \mathfrak{z}_1^2 f_1^{(0)} d\omega_1$$

и

$$b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0,$$

следовательно $b_{11}\mathfrak{x}^2 + b_{22}\mathfrak{y}^2 + b_{33}\mathfrak{z}^2$ можно представить как сумму шаровых функций второй степени, и тогда

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int f_1^{(0)} gb \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon (b_{11}\mathfrak{X} + b_{22}\mathfrak{Y} + b_{33}\mathfrak{Z}) = \\ = -\frac{3}{2} A_2 \rho \sqrt{\frac{2K_1}{m^3}} (b_{11}\mathfrak{x}^2 + b_{22}\mathfrak{y}^2 + b_{33}\mathfrak{z}^2), \end{aligned}$$

где для краткости $\mathfrak{X}$ написано вместо $\mathfrak{x}'^2 + \mathfrak{x}_1'^2 - \mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2$. $\mathfrak{Y}$ и $\mathfrak{Z}$ имеют аналогичные значения.

Если положить, далее,

$$\begin{aligned} \mathfrak{X}_1 &= \mathfrak{x}'c'^2 + \mathfrak{x}'_1c_1'^2 - \mathfrak{x}c^2 - \mathfrak{x}_1c_1^2, \\ \mathfrak{Y}_1 &= \mathfrak{y}'c'^2 + \mathfrak{y}'_1c_1'^2 - \mathfrak{y}c^2 - \mathfrak{y}_1c_1^2, \\ \mathfrak{Z}_1 &= \mathfrak{z}'c'^2 + \mathfrak{z}'_1c_1'^2 - \mathfrak{z}c^2 - \mathfrak{z}_1c_1^2, \end{aligned}$$

то точно так же мы найдем, аналогично предыдущим параграфам (ср. уравнение (231a)):

$$\begin{aligned} \int_0^\infty gb \, db \int_0^{2\pi} d\varepsilon \mathfrak{X}_1 &= -A_2 \sqrt{\frac{K_1}{2m}} \cdot [2(\mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2)(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1) - \\ &\quad - (\mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1)(\mathfrak{y} - \mathfrak{y}_1)^2 - (\mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1)(\mathfrak{z} - \mathfrak{z}_1)^2 + \\ &\quad + 3(\mathfrak{y}^2 - \mathfrak{y}_1^2)(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1) + 3(\mathfrak{z}^2 - \mathfrak{z}_1^2)(\mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1)]; \\ \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{f_1^{(0)}} d\omega_1 gb \, db \, d\varepsilon (c_1\mathfrak{X}_1 + c_2\mathfrak{Y}_1 + c_3\mathfrak{Z}_1) &= \\ &= -2A_2\rho \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} [(c_1\mathfrak{x} + c_2\mathfrak{y} + c_3\mathfrak{z})c^2 - \\ &\quad - \frac{5}{2k}(c_1\mathfrak{x} + c_2\mathfrak{y} + c_3\mathfrak{z})], \end{aligned}$$

откуда окончательно

$$\begin{aligned} \frac{\mathfrak{x}}{f^{(0)}} &= -3A_2\rho \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}} \{b_{11}\mathfrak{x}_0^2 + b_{22}\mathfrak{y}_0^2 + b_{33}\mathfrak{z}_0^2 + \\ &\quad + b_{23}\mathfrak{y}_0\mathfrak{z}_0 + b_{13}\mathfrak{x}_0\mathfrak{z}_0 + b_{12}\mathfrak{x}_0\mathfrak{y}_0 + \\ &\quad + \frac{2}{3}c_0^2(c_1\mathfrak{x}_0 + c_2\mathfrak{y}_0 + c_3\mathfrak{z}_0) - \frac{5}{3k}(c_1\mathfrak{x}_0 + c_2\mathfrak{y}_0 + c_3\mathfrak{z}_0)\}. \quad (246) \end{aligned}$$

Уравнение (114) должно удовлетворяться тождественно. Следовательно, выражения (245) и (246) должны быть одинаковы для всех значений $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ и $\mathfrak{z}_0$. Прежде всего должны быть равны члены, свободные от $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ и $\mathfrak{z}_0$, т. е. должно быть

$$\frac{d_0 a}{d\mathfrak{f}_-} = 0. \quad (247)$$

Поскольку $b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0$, члены второго порядка относительно ξ_0 , η_0 и ζ_0 дают:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d_n k}{dt} + \frac{2k}{3} \left(\frac{\partial u_n}{\partial x} + \frac{\partial v_n}{\partial y} + \frac{\partial w_n}{\partial z} \right) &= 0, \\ b_{11} &= \frac{2k}{9A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(\frac{\partial v_n}{\partial y} + \frac{\partial w_n}{\partial z} - 2 \frac{\partial u_n}{\partial x} \right), \\ b_{22} &= \frac{2k}{9A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(\frac{\partial u_n}{\partial x} + \frac{\partial w_n}{\partial z} - 2 \frac{\partial v_n}{\partial y} \right), \\ b_{33} &= \frac{2k}{9A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(\frac{\partial u_n}{\partial x} + \frac{\partial v_n}{\partial y} - 2 \frac{\partial w_n}{\partial z} \right), \\ b_{23} &= -\frac{2k}{3A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(\frac{\partial v_n}{\partial z} + \frac{\partial w_n}{\partial y} \right), \\ b_{31} &= -\frac{2k}{3A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(\frac{\partial w_n}{\partial x} + \frac{\partial u_n}{\partial z} \right), \\ b_{12} &= -\frac{2k}{3A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \left(\frac{\partial u_n}{\partial y} + \frac{\partial v_n}{\partial x} \right), \\ c_1 &= \frac{1}{2A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \frac{\partial k}{\partial x}, \\ c_2 &= \frac{1}{2A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \frac{\partial k}{\partial y}, \\ c_3 &= \frac{1}{2A_2 \rho} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} \frac{\partial k}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (248)$$

Приравнявая члены, содержащие первые степени ξ_0 , η_0 , ζ_0 , получаем окончательно, учитывая найденные значения c_1 , c_2 , c_3 :

$$\begin{aligned} \frac{d_n u_n}{dt} - X + \frac{1}{2k} \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{5}{4k^2} \frac{\partial k}{\partial x} &= \\ &= \frac{d_n v_n}{dt} - Y + \frac{1}{2k} \frac{\partial a}{\partial y} - \frac{5}{4k^2} \frac{\partial k}{\partial y} = \\ &= \frac{d_n w_n}{dt} - Z + \frac{1}{2k} \frac{\partial a}{\partial z} - \frac{5}{4k^2} \frac{\partial k}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (249)$$

Поскольку $b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0$ и все члены, содержащие нечетные степени ξ_0 , η_0 или ζ_0 , исчезают при инте-

гировании, мы получим, написав $d\omega$ и $d\omega_0$ вместо $d\xi d\eta d\zeta$ и $d\mathfrak{x}_0 d\mathfrak{y}_0 d\mathfrak{z}_0$:

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} f d\omega = \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)} d\omega_0.$$

Поэтому, не повышая степени приближения, мы получаем плотность газа, пока еще без поправки:

$$\rho = m \sqrt{\frac{\pi^3}{k^3}} e^a.$$

Точно так же

$$\int (\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2) f d\omega = \int (\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2) f^{(0)} d\omega_0.$$

Таким образом, средний квадрат скорости движения молекул относительно точки, движущейся с составляющими скорости u_0, v_0, w_0 , равен $\frac{3}{2} k$.

Но u_0, v_0, w_0 лишь приближенно равны составляющим видимой скорости газа, находящегося в элементе объема $d\omega$. Действительно, в качестве таковых мы определили величины $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$. Но $\bar{\xi} = u_0 + \mathfrak{x}_0$, далее

$$\bar{\mathfrak{x}}_0 = \frac{\int \mathfrak{x} f d\omega}{\int f d\omega} = c_1 \frac{\int \mathfrak{x}_0^2 c_0^2 f^{(0)} d\omega_0}{\int f^{(0)} d\omega_0} = \frac{5c_1}{2k}.$$

Поэтому, если обозначить точные составляющие $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ скорости видимого движения газа через u, v, w , а точные составляющие скорости движения молекулы относительно видимого движения через $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$, то мы получим с той степенью точности, которой мы здесь хотим достигнуть:

$$u = u_0 + \frac{5c_1}{2k}, \quad v = v_0 + \frac{5c_2}{2k}, \quad w = w_0 + \frac{5c_3}{2k};$$

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{x}_0 - \frac{5c_1}{2k}, \quad \mathfrak{y} = \mathfrak{y}_0 - \frac{5c_2}{2k}, \quad \mathfrak{z} = \mathfrak{z}_0 - \frac{5c_3}{2k}.$$

Далее,

$$p = \frac{\rho}{3} (\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2) = \frac{\rho}{3} (\bar{x}_0^2 + \bar{y}_0^2 + \bar{z}_0^2 - \frac{25}{4} \frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}{k^2}) = \\ = \rho \left(\frac{1}{2k} - \frac{25}{12} \frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}{k^2} \right).$$

Отсюда, в первом приближении,

$$u = u_0, \quad v = v_0, \quad w = w_0, \quad \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt}, \quad k = \frac{\rho}{2p} = \frac{1}{2rT}, \\ a = l \left(\frac{\rho}{m} \sqrt{\frac{k^3}{\pi^3}} \right) = l \left(\frac{\rho^{5/2} p^{-3/2}}{m \sqrt{8\pi^3}} \right) = l \left(\frac{\rho T^{-3/2}}{m \sqrt{8\pi^3 r^3}} \right).$$

Таким образом, согласно уравнению (247),

$$p\rho^{-5/2} = \text{const} \quad \text{или} \quad \rho T^{-3/2} = \text{const}$$

— закон Пуассона. Далее,

$$\frac{1}{2k} = \frac{p}{\rho}, \quad \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{5}{2\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{3}{2p} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial x} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x},$$

откуда

$$\frac{1}{2k} \left(\frac{\partial a}{\partial x} - \frac{5}{2k} \frac{\partial k}{\partial x} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Следовательно, уравнения (249) дают:

$$\frac{du}{dt} - X + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{dv}{dt} - Y + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{dw}{dt} - Z + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

Если мы хотим достигнуть следующей степени приближения, то мы можем сделать указанную выше подстановку для малых членов и найдем таким образом:

$$X_y = \bar{\rho} \bar{\chi}_y = \bar{\rho} \frac{\int \bar{x}_0 \bar{y}_0 f d\omega_0}{\int f^{(0)} d\omega_0} = \bar{\rho} b_{12} \frac{\int \bar{x}_0^2 \bar{y}_0^2 f^{(0)} d\omega_0}{\int f^{(0)} d\omega_0} = \frac{\bar{\rho} b_{12}}{4k^2} = \\ = \frac{\bar{\rho} b_{12}}{2k} = -\frac{p}{3A_2 \bar{\rho}} \sqrt{\frac{2m^3}{K}} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) = -\Re \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right).$$

Точно так же получаются остальные уравнения (220), и снова не представляет трудности достигнуть еще большей степени приближения.

§ 24. Энтропия для случая, когда уравнения (147) не удовлетворяются. Диффузия

До сих пор мы вычисляли величину H только ограничиваясь условием, что уравнения (147) выполняются. Вычислим ее теперь при общем предположении, что f задается уравнением (242), т. е. что в газе появляются внутреннее трение и теплопроводность. Мы предполагаем простой газ. Следовательно,

$$H = \int \int f l f d\omega d\omega.$$

Поскольку f задано уравнением (242), имеем приближенно, обозначив выражение, стоящее в этом уравнении в круглых скобках, через $1 + A$:

$$lf = a - k(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) + A - \frac{A^2}{2}.$$

Составим теперь выражение H только для массы газа, содержащейся в элементе объема $d\omega$. Найденное таким путем значение умножим на $-RM$ и разделим на $d\omega$. Образованная таким образом величина равна

$$J = -RM \int f l f d\omega.$$

Тогда $J d\omega$ есть энтропия массы газа, содержащейся в $d\omega$.

Подставляя теперь вместо f и lf найденные выше значения, мы получим, во-первых, член, не содержащий коэффициентов b и c . Он представляет собой поделенную на $d\omega$ энтропию, которой обладала бы масса газа, содержащаяся в $d\omega$, если бы при том же содержании энергии (тепла) и таком же поступательном движении в пространстве в ней господствовал максвелловский закон распределения скоростей. Этот член можно вычислить, как в § 19,

и, как там показано, он с точностью до постоянных имеет значение

$$\frac{R\rho}{\mu} l(T^{1/2}\rho^{-1}).$$

Во-вторых, мы получим члены, линейные относительно коэффициентов b и c . Однако все они обращаются в нуль. Действительно, так как

$$\int x_0^a y_0^b z_0^c e^{-k(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)} d\omega_0 = 0,$$

если одно из чисел a, b, c нечетное, коэффициенты при $b_{12}, b_{13}, b_{23}, c_1, c_2$ и c_3 обращаются в нуль. Если же все три числа a, b, c четные, то интеграл не изменяет своего значения при циклической перестановке x_0, y_0 и z_0 . Следовательно, b_{11}, b_{22} и b_{33} имеют один и тот же коэффициент и сумма соответствующих членов также обращается в нуль, так как

$$b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0.$$

Поскольку членами еще более высокого порядка величины мы пренебрегаем, в выражении для J остаются еще члены второго порядка относительно коэффициентов b и c . Их сумма равна:

$$\begin{aligned} J_1 = -\frac{R\rho}{2\mu} & \left(b_{11}^2 \overline{x_0^4} + b_{22}^2 \overline{y_0^4} + b_{33}^2 \overline{z_0^4} + 2b_{11}b_{22} \overline{x_0^2 y_0^2} + \right. \\ & + 2b_{11}b_{33} \overline{x_0^2 z_0^2} + 2b_{22}b_{33} \overline{y_0^2 z_0^2} + b_{12}^2 \overline{x_0^2 y_0^2} + b_{13}^2 \overline{x_0^2 z_0^2} + \\ & \left. + b_{23}^2 \overline{y_0^2 z_0^2} + c_1^2 \overline{x_0^4} + c_2^2 \overline{y_0^4} + c_3^2 \overline{z_0^4} \right). \end{aligned}$$

Тот же порядок величины имеют, конечно, и дальнейшие члены, которые следовало бы добавить к выражению (242) и которые мы не вычисляли; возможно, однако, что по выполнению интегрирования также и они обращаются в нуль.

Мы нашли:

$$\overline{x_0^4} = \overline{y_0^4} = \overline{z_0^4} = \frac{3}{4k^2}, \quad \overline{x_0^2} = \overline{y_0^2} = \overline{z_0^2} = \frac{1}{2k},$$

и легко найти, что

$$\overline{c_0^2 c_0^4} = \overline{v_0^2 c_0^4} = \overline{z_0^2 c_0^4} = \frac{1}{3} \overline{c_0^6} = \frac{35}{8k^3}.$$

Поскольку

$$\frac{1}{2k} = \frac{RT}{\mu},$$

мы имеем:

$$J_1 = -\frac{R^3 T^2 \rho}{2\mu^3} \{ 3(b_{11}^2 + b_{22}^2 + b_{33}^2) + 2(b_{11}b_{22} + b_{11}b_{33} + b_{22}b_{33}) + \\ + b_{12}^2 + b_{13}^2 + b_{23}^2 + \frac{5 \cdot 7 \cdot 9}{16} \frac{\Re^2 \mu}{R \rho^2 T^3} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] \}.$$

Если написать θ вместо

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

то подстановка значений для b дает для полной энтропии простого газа, содержащегося в элементе объема $d\sigma$, значение

$$J d\sigma = \frac{R \rho d\sigma}{2\mu} l(T^{3/2} \rho^{-1}) - \frac{4\Re^2 R^3 T^2 \rho d\sigma}{\rho^2 \mu^3} \left\{ 2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3} \theta \right)^2 + \right. \\ + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{1}{3} \theta \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{1}{3} \theta \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \\ + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{5 \cdot 7 \cdot 9}{64} \frac{\mu}{R T^3} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \right. \\ + \left. \left. \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] \right\} = \frac{R \rho d\sigma}{2\mu} l(T^{3/2} \rho^{-1}) - \\ - \frac{4\Re^2 R^3 T^2 \rho d\sigma}{\rho^2 \mu^3} \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] - \right. \\ - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \\ + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \\ + \frac{5 \cdot 7 \cdot 9}{64} \frac{\mu}{R T^3} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] \}. \quad (250)$$

Совокупность всех членов, содержащих производные u , v , w по x , y , z , является тем, что Рэлей назвал диссипативной функцией внутреннего трения. Совокупность

трех последних членов была названа Ладиславом Натансоном диссипативной функцией теплопроводности.

Энергетика считает разные формы энергии качественно различными; единая энергия, объединяющая живую силу и тепло, является для нее чуждой. Отсюда — часто подчеркиваемый принцип суперпозиции свойств различных энергий, содержащихся в одном теле. Этот принцип справедлив при статическом состоянии и при вполне стационарном видимом движении, когда различные формы энергии до известной степени строго разделены. Если же, напротив, справедливо написанное выше уравнение, то при наличии внутреннего трения и теплопроводности энтропия газа, содержащегося в элементе объема, уже не такая, как тогда, когда этот газ постоянно движется с той же температурой и той же скоростью. Мы здесь имеем в каком-то смысле живую силу, которая отчасти должна рассматриваться еще как видимая живая сила, а отчасти уже перешла в тепловое движение и поэтому входит в выражение для энтропии в форме, которую нельзя предвидеть, исходя из законов статических явлений.

Если деформировать внешними силами совершенно упругое тело, то при его возвращении к прежнему виду мы снова получим всю затраченную энергию в виде работы. Если же с помощью внешних сил создать в газе внутреннее трение, то затраченная работа превращается в тепловую энергию. Это происходит полностью, если после прекращения действия внешних сил протекает время, значительно большее времени релаксации. Если, однако, наши уравнения справедливы, то при действии внешних сил энтропия в каждый момент немного меньше, чем она была бы, если бы энергия, потерянная для видимого движения, была обычным теплом. Эта энергия стоит посередине между обычным теплом и видимой энергией, и часть ее может еще превращаться в работу, так как максвелловский закон распределения скоростей еще не вполне справедлив. Эта строгая аналогия рассеяния энергии, проиллюстрированная на чисто механической модели, кажется мне особенно достойной внимания.

Пусть теперь имеются два сорта газа. m — масса одной молекулы первого сорта, m_1 — масса молекулы второго сорта. Среднее значение u составляющих скорости ξ всех молекул первого сорта, содержащихся в элементе объема, мы назовем x -составляющей общей скорости газа первого сорта в этом элементе объема. Оно может и не равняться среднему значению u_1 составляющих скорости ξ_1 всех молекул другого сорта в том же элементе объема. u_1 следует обозначить как x -составляющую скорости общего движения газа второго сорта в элементе объема do . Аналогичное значение имеют v , w , v_1 , w_1 . Пусть p и p_1 означают парциальные плотности обоих сортов газа, т. е. p есть поделенная на do общая масса всех содержащихся в do молекул газа первого сорта, и аналогично p_1 . Пусть p и p_1 будут парциальные давления, т. е. давления, которые оказывал бы на единицу поверхности газ каждого сорта при отсутствии другого газа. $P = p + p_1$ — общее давление. Пусть, наконец, ξ , v , ζ и ξ_1 , v_1 , ζ_1 означают величины, на которые составляющие скорости молекулы каждого сорта газа отличаются от составляющих общей скорости соответствующего сорта, т. е.

$$\begin{aligned}\xi &= u + \xi, & \eta &= v + v, & \zeta &= w + \zeta, \\ \xi_1 &= u_1 + \xi_1, & \eta_1 &= v_1 + v_1, & \zeta_1 &= w_1 + \zeta_1.\end{aligned}$$

Тогда для каждого сорта газа справедливо уравнение непрерывности, которое мы доказали до того, как сделали предположение о существовании только одного сорта газа. Следовательно,

$$\left. \begin{aligned}\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial (pu)}{\partial x} + \frac{\partial (pv)}{\partial y} + \frac{\partial (pw)}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial (p_1 u_1)}{\partial x} + \frac{\partial (p_1 v_1)}{\partial y} + \frac{\partial (p_1 w_1)}{\partial z} &= 0.\end{aligned}\right\} \quad (251)$$

Представим себе теперь, что в течение времени dt элемент объема do передвигается с составляющими общей скорости u , v , w газа первого сорта в этом элементе объема. Обозначим через $d\Phi/dt$ поделенную на dt разность

между значением, принимаемым какой-то величиной Φ в момент $t + dt$ в элементе объема при его новом положении, и ее значением в момент t в элементе объема при его старом положении, так что

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + u \frac{\partial\Phi}{\partial x} + v \frac{\partial\Phi}{\partial y} + w \frac{\partial\Phi}{\partial z}.$$

Аналогичное значение имеет

$$\frac{d_1\Phi}{dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + u_1 \frac{\partial\Phi}{\partial x} + v_1 \frac{\partial\Phi}{\partial y} + w_1 \frac{\partial\Phi}{\partial z}.$$

При составлении последней величины мы представляем себе, что элемент объема перемещается с составляющими скорости u_1, v_1, w_1 . Тогда оба уравнения непрерывности можно написать и так:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) &= 0, \\ \frac{d_1\rho_1}{dt} + \rho_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} \right) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (252)$$

Мы пренебрегаем отступлениями от максвелловского закона распределения скоростей. Тогда

$$\begin{aligned} \rho &= \overline{\rho x^2} = \overline{\rho y^2} = \overline{\rho z^2}, \quad \overline{xy} = \overline{xz} = \overline{yz} = 0, \\ \rho_1 &= \overline{\rho_1 x_1^2} = \overline{\rho_1 y_1^2} = \overline{\rho_1 z_1^2}, \quad \overline{x_1 y_1} = \overline{x_1 z_1} = \overline{y_1 z_1} = 0. \end{aligned}$$

Средние живые силы молекулы для обоих сортов газа также могут лишь незначительно отличаться друг от друга. Следовательно, приблизительно:

$$\frac{m}{2} (\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) = \frac{m_1}{2} (\overline{\xi_1^2} + \overline{\eta_1^2} + \overline{\zeta_1^2}).$$

Поскольку при данной степени приближения мы вообще можем пренебречь квадратами малых составляющих скорости u, v, w , с которой газы диффундируют друг через друга, по сравнению с $\xi^2, \eta^2, \dots$, имеем также:

$$m (\overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2}) = m_1 (\overline{x_1^2} + \overline{y_1^2} + \overline{z_1^2}).$$

Положим эти величины снова (уравнение (51a)) равными $3RMT$ и назовем T господствующей в do температурой. При этом M означает массу одной молекулы произвольного третьего газа (нормального газа) и R — постоянную, выбираемую в соответствии с единицами температуры (газовая постоянная нормального газа). Поскольку каждый из обоих первоначально рассматриваемых газов ведет себя как покоящийся, мы имеем:

$$p = r\rho T = \frac{R}{\mu} \rho T, \quad p_1 = r_1\rho_1 T = \frac{R}{\mu_1} \rho_1 T, \quad (253)$$

где r и r_1 означают газовые постоянные первых двух газов и $\mu = m/M$, $\mu_1 = m_1/M$.

Положим теперь в уравнении (187) $\varphi = \xi = u + x$. Тогда

$$\overline{\varphi} = u, \quad \overline{\rho \xi \varphi} = \overline{\rho \xi^2} = p, \quad \overline{\eta \varphi} = \overline{\xi \varphi} = 0, \quad \overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}} = 1, \quad \overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \eta}} = \overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}} = 0,$$

$B_5(\varphi) = 0$. Следовательно, получается:

$$\rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \rho X = mB_4(\xi), \quad (254)$$

причем, согласно уравнению (132),

$$B_4(\xi) = \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) f F_1 d\omega d\omega_1 g b db d\varepsilon.$$

Но мы имели (см. уравнение (200)):

$$\xi' - \xi = \frac{m_1}{m + m_1} [2(\xi_1 - \xi) \cos^2 \vartheta + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2} \sin 2\vartheta \cos \varepsilon],$$

поэтому

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) d\varepsilon &= \frac{4\pi m_1}{m + m_1} (\xi_1 - \xi) \cos^2 \vartheta, \\ \int_0^\infty g b db \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) d\varepsilon &= \frac{m_1}{m + m_1} (\xi_1 - \xi) g \int_0^\infty 4\pi \cos^2 \vartheta b db. \end{aligned}$$

Положим, далее (уравнение (195)):

$$b = \left[\frac{K(m+m_1)}{mm_1} \right]^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}} \alpha,$$

$$db = \left[\frac{K(m+m_1)}{mm_1} \right]^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}} d\alpha$$

и затем $n=4$. Тогда, следовательно,

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) g b \, db \, d\alpha =$$

$$= m_1 (\xi_1 - \xi) \sqrt{\frac{K}{mm_1(m+m_1)}} \int_0^\infty 4\pi \cos^2 \vartheta \, \alpha \, d\alpha.$$

Максвелл обозначил определенный интеграл через A_1 и нашел:

$$A_1 = 2,6595. \quad (255)$$

Положим еще

$$A_3 = A_1 \sqrt{\frac{K}{mm_1(m+m_1)}}, \quad (256)$$

получаем:

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) g b \, db \, d\alpha = m_1 A_3 (\xi_1 - \xi).$$

Отсюда следует далее:

$$mB_4(\xi) = A_3 \left[m \int f \, d\omega \, m_1 \int \xi_1 F_1 \, d\omega_1 - \right. \\ \left. - m \int \xi f \, d\omega \cdot m_1 \int F_1 \, d\omega_1 \right].$$

Но, согласно формуле (175),

$$m \int f \, d\omega = \rho, \quad m \int \xi f \, d\omega = \rho \bar{\xi} = \rho u,$$

и так как, очевидно, то же самое справедливо и для второго сорта газа,

$$m_1 \int F_1 d\omega_1 = p_1, \quad m_1 \int \xi_1 F_1 d\omega_1 = p_1 u_1,$$

откуда

$$mB_4(\xi) = A_3 \rho p_1 (u_1 - u),$$

и формула (254) переходит в

$$\rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \rho X + A_3 \rho p_1 (u - u_1) = 0. \quad (257)$$

Точно так же находим для второго сорта газа:

$$\rho_1 \frac{du_1}{dt} + \frac{\partial p_1}{\partial x} - \rho_1 X_1 + A_3 \rho p_1 (u_1 - u) = 0. \quad (257a)$$

Это — привычные для нас гидродинамические уравнения. При тех пренебрежениях, которые мы здесь себе позволили, трение и теплопроводность проявиться не могли. Только последний член следует приписать взаимодействию обоих сортов газа. Таким образом, при допущенных пренебрежениях эффект этого взаимодействия точно такой же, как если бы к силе $X \cdot \rho d\omega$, действующей извне на массы газа первого сорта, находящиеся в $d\omega$, добавлялась еще величина — $A_3 \rho p_1 (u - u_1) d\omega$. Дело происходит таким образом, как если бы эта масса газа в своем движении через газ второго сорта помимо прочих действующих на нее сил, встречала еще это сопротивление. Такое же сопротивление, действующее в противоположном направлении, встречает масса второго газа, находящаяся в $d\omega$. Поскольку то же самое справедливо для осей y и z , это сопротивление равно произведению парциальных давлений обоих сортов газа, их относительной скорости $\sqrt{(u-u_1)^2 + (v-v_1)^2 + (w-w_1)^2}$, элемента объема $d\omega$ и постоянной A_3 . Оно имеет направление этой относительной скорости и действует на каждый сорт газа противоположно его относительному движению. Если мы положим в уравнении (187): $\varphi = \frac{1}{2}u^2 + \frac{1}{2}v^2 + \frac{1}{2}w^2$, то найдем, что при сделанном здесь нами

пренебрежении

$$\frac{d}{dt}(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2) = 0,$$

если только первоначально было $m(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2) = m_1(\bar{x}_1^2 + \bar{y}_1^2 + \bar{z}_1^2)$. Следовательно, в процессе диффузии температура не испытывает никаких изменений.

Мы применим эти уравнения только к опытам проф. Лошмидта над диффузией газов. Эти опыты были поставлены следующим образом. Вертикальный цилиндрический сосуд был поделен на две части тонкой заслонкой. Нижняя часть заполнялась более тяжелым газом, верхняя — более легким. Давление и температура в обоих газах делались одинаковыми, и по прекращении всех движений масс заслонка внезапно отодвигалась возможно более спокойно. После того как газы диффундировали в течение какого-то определенного времени, заслонка снова задвигалась и исследовалось содержание обеих частей сосуда.

Прежде всего здесь можно пренебречь влиянием тяжести, т. е. положить $X = Y = Z = 0$. Далее, движение происходит исключительно в направлении оси цилиндра. Выбирая ее в качестве оси абсцисс, имеем:

$$v = w = \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} = 0.$$

Наконец, движение происходит настолько медленно, что в каждой точке его можно считать почти стационарным и, следовательно, можно пренебречь du/dt .

Это можно показать также следующим образом. Для величины, обратной времени релаксации, мы имели:

$$\frac{1}{\tau} = 3A_2\rho \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}.$$

Далее, согласно уравнению (256),

$$A_3\rho_1 = A_1\rho_1 \sqrt{\frac{K_1}{mm_1(m+m_1)}}.$$

A_1 — число, менее чем в два раза превышающее A_2 ; ρ — того же порядка величины, как ρ_1 ; m — того же порядка,

что и m_1 . Мы предположим, что и обе постоянные K_1 и K закона сил для взаимодействия с одной стороны двух молекул m , с другой — молекулы m с молекулой m_1 , тоже величины одного порядка. Тогда порядок величины первого члена в уравнении (257) относится к порядку последнего члена как du/dt к $(u - u_1)\tau$. Это отношение можно положить равным нулю, так как вследствие медленности процесса диффузии время τ_1 , в течение которого u могло бы увеличиться на $u - u_1$, должно быть огромно по сравнению со временем релаксации τ . Но очевидно, что du/dt имеет порядок величины $(u - u_1)/\tau_1$. Поэтому в уравнении (257) мы можем пренебречь также и первым членом и получаем:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = A_{23} \rho p_1 (u - u_1). \quad (258)$$

Точно так же

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = A_{32} \rho p_1 (u_1 - u). \quad (259)$$

Но из обоих уравнений непрерывности следует:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_1 u_1)}{\partial x} = 0. \quad (260)$$

Температура T должна поддерживаться постоянной в течение всего опыта. Следовательно, согласно уравнениям (253), p пропорционально ρ и p_1 пропорционально ρ_1 , и уравнения (260) можно написать также в виде

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} = \frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_1 u_1)}{\partial x} = 0. \quad (261)$$

Если положить $p + p_1 = P$, так что P есть, таким образом, общее давление, то из (258) и (259) следует:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0.$$

Далее, из (261)

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u + \rho_1 u_1)}{\partial x} = 0,$$

и при повторном дифференцировании последнего уравнения по x имеем:

$$\frac{\partial^2 (\rho u + \rho_1 u_1)}{\partial x^2} = 0,$$

следовательно

$$pu + p_1 u_1 = C_1 x + C_2.$$

Но ни через крышку, ни через основание цилиндрической трубки ни один сорт газа не может ни втекать, ни вытекать. Поэтому как для абсциссы, соответствующей крышке, так и для абсциссы основания $u = u_1 = 0$, а следовательно, также и $pu + p_1 u_1 = 0$. Отсюда следует, что $C_1 = C_2 = 0$ и

$$pu + p_1 u_1 = 0. \quad (262)$$

Исключив с помощью этого уравнения u_1 из уравнения (258), получим:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -A_3 \frac{\rho \rho_1}{\rho \rho_1} P p u,$$

и следовательно, согласно (253)

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{A_{31}^{1/2} P}{R^2 T^2} p u. \quad (263)$$

Дифференцируя еще раз по x и принимая во внимание уравнение (261), получим:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \mathfrak{D} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

где

$$\mathfrak{D} = \frac{R^2 T^2}{A_{31}^{1/2} P}.$$

Это уравнение имеет такой же вид, как уравнение, установленное Фугье для теплопроводности. Следовательно, оба процесса природы подчиняются одним и тем же законам. В нашем частном случае диффузия происходит точно так же, как если бы вместо цилиндрической массы газа имелся однородный металлический цилиндр, верхняя половина которого находилась первоначально при температуре 100°C , нижняя — при температуре нуль, и через всю его поверхность тепло не могло входить или выходить ни путем теплопроводности, ни путем излучения.

$\mathfrak{D}$ называется постоянной диффузии. Она прямо пропорциональна квадрату абсолютной температуры T и обратно

пропорциональна полному давлению P . Она не зависит от состава смеси и, следовательно, во время диффузии в любой момент постоянна для всех сечений сосуда. Если бы молекулы вели себя, как упругие шары, то $\mathfrak{D}$ была бы пропорциональна T в степени $3/2$ и зависела бы от состава смеси. Зависимость ее от P оставалась бы та же самая [24].

Простое определение постоянной диффузии $\mathfrak{D}$ мы получим следующим образом. Умножим уравнение (263) на $-\mu \mathfrak{D}/RT$ и получим:

$$\rho u = - \frac{R^2 T^2}{A_2 \mu_1 P} \frac{\partial \rho}{\partial x} = - \mathfrak{D} \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

ρu , очевидно, является общей массой газа, проходящей через единицу поперечного сечения за единицу времени. Она пропорциональна перепаду $\partial \rho / \partial x$ парциальной плотности соответствующего газа в направлении оси сосуда. Коэффициент пропорциональности и есть как раз постоянная диффузии.

Если последовательно стоять на точке зрения отталкивания, обратно пропорционального пятой степени расстояния, то из силовых постоянных K_1 и K_2 нельзя делать никаких заключений относительно K , и следовательно, на основании свойств первого и второго газа нельзя делать никаких заключений о взаимодействии обоих газов. Это меняется, однако, если представить себе, например, что отталкивание передается сжимаемыми эфирными оболочками. Тогда эфирной оболочке молекулы m можно приписать диаметр s , а эфирной оболочке молекулы m_1 — диаметр s_1 . При столкновении центры двух молекул m будут сближаться в среднем до расстояния s . Поэтому, если представить себе, что одна из этих молекул закреплена неподвижно, а другая прямо подлетает к ней со средней живой силой [одной молекулы, то на расстоянии s скорость второй молекулы дойдет до нуля. Это дает:

$$1 = \int_s^{\infty} \frac{K_1 dr}{r^5} = \frac{K_1}{4s^4}. \quad (264)$$

Точно так же получим:

$$l = \frac{K_2}{4s_1^4}.$$

Однако молекула m_1 будет в среднем сближаться с молекулой m до расстояния, равного сумме радиусов $(s + s_1)/2$ обеих эфирных оболочек. Поэтому, если снова закрепить неподвижно одну молекулу и вторая будет прямо подлетать к ней с общей средней живой силой всех молекул, то ее скорость дойдет до нуля на расстоянии $(s + s_1)/2$, что дает:

$$l = \frac{4K}{(s + s_1)^4}.$$

Из этих уравнений следует:

$$2\sqrt[4]{K} = \sqrt[4]{K_1} + \sqrt[4]{K_2}.$$

Но мы имели (уравнение (256)):

$$\begin{aligned} A_3 = A_1 \sqrt{\frac{K}{mm_1(m + m_1)}} &= \frac{A_1}{M^{3/2}} \sqrt{\frac{K}{\mu\mu_1(\mu + \mu_1)}} = \\ &= \frac{A_1}{4M^{3/2}} \frac{(\sqrt[4]{K_1} + \sqrt[4]{K_2})^2}{\sqrt{\mu\mu_1(\mu + \mu_1)}}. \end{aligned}$$

Постоянная трения первого газа была равна (уравнение (219)):

$$\mathfrak{R} = \frac{p}{3A_2^2} \sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} = \frac{RTM^{3/2}}{3A_2} \sqrt{\frac{2\mu}{K_1}}.$$

Точно так же постоянная трения газа второго сорта:

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{RTM^{3/2}}{3A_2} \sqrt{\frac{2\mu_1}{K_2}},$$

откуда

$$\begin{aligned} \sqrt{K_1} &= \frac{RTM^{3/2}}{3A_2} \frac{\sqrt{2\mu}}{\mathfrak{R}}, \quad \sqrt{K_2} = \frac{RTM^{3/2}}{3A_2} \frac{\sqrt{2\mu_1}}{\mathfrak{R}_1}, \\ A_3 &= \frac{A_1 RT}{6 \sqrt{2} A_2 \sqrt{\mu\mu_1(\mu + \mu_1)}} \left(\frac{\sqrt[4]{\mu}}{\sqrt{\mathfrak{R}}} + \frac{\sqrt[4]{\mu_1}}{\sqrt{\mathfrak{R}_1}} \right)^2, \\ \mathfrak{D} &= \frac{6 \sqrt{2} A_2 RT}{A_1 P} \sqrt{\frac{\mu + \mu_1}{\mu\mu_1}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\sqrt[4]{\mu}}{\sqrt{\mathfrak{R}}} + \frac{\sqrt[4]{\mu_1}}{\sqrt{\mathfrak{R}_1}} \right)^2}. \quad (265) \end{aligned}$$

Эта формула дает возможность вычислить коэффициент диффузии двух газов по их молекулярным весам и постоянным трения. Она приближенно согласуется с опытом. О том, чтобы она была вполне точной, конечно, нечего и думать. Однако из всех формул, выведенных до сих пор с этой же целью, она все же представляется наиболее рационально обоснованной.

Положим в формуле (264)

$$1 = \frac{m}{2} \bar{c}^2;$$

тогда

$$K_1 = 2ms^4\bar{c}^2,$$

откуда

$$\Re = \frac{pm}{3A_2ps^2\sqrt{\bar{c}^2}}.$$

Но

$$\frac{p}{\rho} = \frac{1}{3} \bar{c}^2;$$

отсюда

$$\Re = \frac{m\sqrt{\bar{c}^2}}{9A_2s^2} = 0,0812 \frac{m\sqrt{\bar{c}^2}}{s^2}.$$

Согласно формуле (91), мы имели:

$$\Re = k\pi mc\lambda,$$

где

$$\lambda = \frac{1}{\pi ns^2\sqrt{2}}.$$

Далее, из формулы (89)

$$k = 0,350271,$$

если

$$c = \bar{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \sqrt{\bar{c}^2}.$$

Таким образом, мы имели:

$$\Re = 0,350271 \frac{2}{\sqrt{3\pi}} \frac{m\sqrt{\bar{c}^2}}{s^2} = 0,0726 \frac{m\sqrt{\bar{c}^2}}{s^2}.$$

Мы видим, что численный коэффициент отличается лишь незначительно.

Однако понятия средней длины пути и числа столкновений плохо применимы в теории отталкивания, обратно пропорционального пятой степени расстояния. Для того чтобы суметь их определить, следовало бы сделать новое произвольное допущение. Например, можно было бы принять, что встреча двух молекул считается столкновением в том случае, когда относительная скорость поворачивается на угол, больший чем 1° , в противном же случае столкновение не учитывается.

Наибольший интерес представляло бы повышение степени приближения и при вычислении диффузии, так же как и при вычислении энтропии двух диффундирующих газов. В первом случае, вероятно, получились бы изменения температуры и полного давления при диффузии, вычисление которых согласно установленным принципам не составляет труда. Столь же легко было бы вычислить новую диссипативную функцию для диффузии путем определения энтропии двух диффундирующих газов. Однако мы не будем вдаваться в это более подробно.



Часть вторая

ТЕОРИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА;
ГАЗЫ СО СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ;
ТЕОРИЯ ДИССОЦИИАЦИИ ГАЗОВ;
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ
ЗАМЕЧАНИЯ





ГЛАВА I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

§ 1. Общие воззрения ван-дер-Ваальса

Если расстояние, на котором две молекулы газа заметно действуют друг на друга, исчезающе мало по сравнению со средним расстоянием молекулы от ближайшей соседней молекулы или, как можно также сказать, если объем, занятый молекулами (или их сферами действия), исчезающе мал по сравнению со всем объемом, занятым газом, то для каждой молекулы по сравнению с путем, проходимым ее центром тяжести прямолинейно или только под действием внешних сил, исчезающе мала также и та часть этого пути, которая проходит с взаимодействием с другими молекулами. Для такого газа имеет место закон Бойля-Шарля как в том случае, когда его молекулы являются просто материальными точками или твердыми тельцами, так и тогда, когда они представляют собой любым образом составленные агрегаты. Во всех этих случаях рассматриваемый газ называется идеальным.

Газы, встречающиеся в природе, выполняют это условие идеального газового состояния лишь неполно; поэтому теория, учитывающая конечное протяжение сфер действия молекул, в высшей степени желательна.

Такая теория создана ван-дер-Ваальсом, который, впрочем, представляет себе молекулы как исчезающе мало

деформируемые упругие шары, подобно тому, как мы это делали в начале первой части. Он, однако, обобщает теорию двояким образом.

1. Он не предполагает, что объем, действительно заполненный упругими шарами, исчезающе мал по сравнению со всем объемом газа.

2. Он принимает, что кроме упругих сил, действующих при столкновении в течение исчезающе короткого времени, между молекулами действует еще сила притяжения, направленная по их линии центров, и величина ее является функцией расстояния между центрами. Мы будем называть ее вальсовской силой сцепления.

Существование силы притяжения между молекулами неизбежно вытекает из доказанной для всех газов способности сжиматься. Действительно, одновременное существование рядом в одном сосуде капельно-жидкой и парообразной фазы одного и того же вещества при одинаковой температуре и одинаковом давлении объяснимо только в том случае, когда между молекулами, наряду с силой, отбрасывающей их при столкновениях обратно, действуют еще силы притяжения [25].

Эти силы притяжения можно непосредственно обнаружить следующим опытом. Сосуд, наполненный сжатым газом, приведем внезапно в сообщение с другим сосудом, содержащим тот же газ в более разреженном состоянии. При перетекании газ в первом сосуде, преодолевая давление, совершает работу и охлаждается; во втором сосуде сперва появляются видимые течения, которые благодаря трению превращаются со временем в теплоту. Если бы между молекулами действовали только силы удара, то возникающая таким образом в конце концов теплота была бы вполне эквивалентна охлаждению в первом сосуде. Если же, напротив, между молекулами действуют также и силы притяжения, распространяющиеся на немного большие расстояния, то уже не будет полной эквивалентности. В целом получится небольшая потеря тепла, так как средние расстояния между молекулами станут больше и, следовательно, на преодоление притяжения молекул будет затрачено некоторое количество тепла.

Опыты, поставленные по этому методу Гей-Люссаком¹⁾ и, позднее, Джаулем и Кельвином²⁾, не дали, правда, надежного решающего результата относительно наличия этих сил притяжения, но все-таки последним двум авторам, менее прямым методом, удалось экспериментально доказать существование этих сил притяжения опытами по расширению газов³⁾. Именно, они показали, что газ, который прогоняется под давлением через пористую пробку (без теплоотдачи наружу), испытывает небольшое охлаждение, тогда как согласно вычислению вполне идеальный газ не должен был бы изменять при этом свою температуру.

Одновременное существование притягивающей силы дальнего действия и упругого ядра у молекул, разумеется, маловероятно. В особенности оно представляется диаметрально противоположным рассмотренному в третьей главе первой части предположению, что две молекулы отталкиваются друг от друга с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстояния. Тем не менее, оба предположения могут представлять собой известное приближение к действительности, если молекулы на больших расстояниях слабо притягиваются, на малых же отталкиваются приблизительно обратно пропорционально пятой степени расстояния. С убыванием расстояния притяжение должно тогда расти гораздо медленнее, чем отталкивание, так что при столкновениях первое можно не учитывать рядом с многократно превосходящим его отталкиванием.

Разумеется, мы предоставим более точную формулировку возможных предположений будущему и в дальнейшем, не задумываясь о связи с разбиравшимися в первой части предположениями, будем точно придерживаться предположений ван-дер-Ваальса, рассматривая их вполне в духе нашей теории как во многих отношениях удовлетворительные. Сознывая наше незнание с подлинными свойствами молекул, мы и до сих пор никогда не считали, что наши предположения точно осуществляются в природе.

¹⁾ Gay-Lussac, Mem. d. l. soc. d'Arcueil I, 180 (1807).

²⁾ Joule, Phil. mag. ser. III 26, 369 (1845).

³⁾ Lord Kelvin, Phil. trans. 1854, стр. 321; 1862, стр. 579.

Но мы зато наибольшее значение придавали тому, чтобы связанные с ними вычисления были совершенно точными, т. е. являлись бы логически необходимыми следствиями предположений. Достигаемое таким путем развитие математических методов было нашей главной целью. То, что исследованы выводы, вытекающие из различных предположений, должно облегчить нахождение опытов для их проверки и в то же время это должно подготовить математические методы для обработки новых законов при каждом успехе наших познаний.

К сожалению, ван-дер-Ваальс вынужден был отказаться и от этой математической строгости в одном пункте, с которым до сих пор не удалось справиться при вычислениях [26]. Тем не менее, высокую ценность и большую пользу теории ван-дер-Ваальса доказывает то, что его формула дает, вообще говоря, довольно хорошую картину поведения газов вплоть до их сжижения, если даже количественно она и не вполне согласуется с опытом. На этом основании вполне законно заключить, что в своих основах она едва ли может быть заменена совершенно отличной теорией.

В этой главе я выведу уравнения ван-дер-Ваальса возможно более простым и кратким путем, а дополнения к этому выводу дам только в V главе.

§ 2. Внешнее и внутреннее давление

Пусть произвольный сосуд объема V содержит n одинаковых молекул, представляющих собой вполне упругие, бесконечно мало деформируемые шары диаметра σ . Объем, заполняемый самими этими шарами, должен быть довольно малым, но не вполне исчезающим, по сравнению со всем объемом V сосуда. В дальнейшем окажется, что формулы, которые мы получим, приближенно применимы и к таким состояниям находящегося в сосуде вещества, в которых его следует называть не газом, а капельной жидкостью. Поэтому далее мы будем называть его не газом, а просто веществом, хотя главным образом мы будем иметь в виду те случаи, когда его состояние очень близко к состоянию газа.

Пусть между центрами каждой двух молекул вещества действует сила притяжения (ваальсовская сила сцепления), которая, правда, на расстояниях порядка доступных наблюдению исчезает, но все-таки с увеличением расстояния убывает так медленно, что даже на расстояниях, больших по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами вещества, эта сила еще может рассматриваться почти как постоянная. Отсюда вытекает, что ваальсовские силы сцепления, действующие со стороны окружающих молекул на каждую молекулу, находящуюся внутри сосуда, действуют почти равномерно по всем направлениям в пространстве и поэтому взаимно уничтожаются, так что движение отдельных молекул происходит так же, как движение обыкновенных газовых молекул, и ваальсовской силой сцепления оно существенно не изменяется. Поэтому, хотя эта сила и выходит за рамки сил, рассмотренных в первой части, движение молекул все-таки можно рассчитывать в точности по установленным там принципам.

Только на молекулы, находящиеся очень близко к границе вещества, ваальсовская сила сцепления действует преимущественно внутрь. Таким образом, двоякого рода силы заставляют эти молекулы возвращаться обратно в вещество. Во-первых, это обратное давление стенки на газ, которое мы обозначим через p , и, во-вторых, ваальсовская сила сцепления p_i , так что молекулы, прилегающие к единице граничной поверхности вещества, вынуждаются к возврату общей силой

$$p_g = p + p_i. \quad (1)$$

Пусть часть DE стенки сосуда, площади Ω , будет плоской. Согласно § 1 первой части, полная сила

$$\Omega p_g = \Omega (p + p_i),$$

действующая в равновесном состоянии на молекулы, достигающие поверхности DE за единицу времени, и вынуждающая их возвратиться, равна полному количеству движения в направлении нормали N к этой поверхности, которое

молекулы переносили бы за единицу времени через эту поверхность, если бы она находилась внутри газа, увеличенному на количество движения, соответствующее скоростям, с которыми молекулы возвращаются от поверхности обратно внутрь газа.

§ 3. Число столкновений со стенкой

Из всех молекул мы выделим прежде всего только те, у которых величина скорости c лежит между c и $c + dc$, угол ϑ , образованный скоростью c нормалью N к поверхности DE , направленной наружу, — между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, и угол ε между плоскостью, нормальной к DE и содержащей направление скорости, и закрепленной плоскостью, нормальной к DE , — между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Совокупность этих условий мы будем называть

условия (2).

Все молекулы, удовлетворяющие им, мы назовем молекулами выделенного рода и выясним прежде всего, сколько молекул выделенного рода сталкивается с поверхностью DE за очень малое время dt .

Каждую из этих молекул мы представляем себе как шар диаметра σ ; она, следовательно, сталкивается с плоскостью DE в тот момент, когда они соприкасаются. Центры выделенных молекул за время dt проходят почти одинаковый и одинаково направленный путь $c dt$. Поэтому число молекул выделенного рода, сталкивающихся за время dt с плоскостью DE , мы находим следующим образом.

Пусть s плоскостью DE в каждой ее точке соприкасается шар, диаметр которого равен диаметру σ молекулы. Центры всех этих шаров лежат тогда на другой плоскости площади Ω . Через каждую точку этой второй плоскости мы проведем прямую такой же длины и так же направленную, как путь $c dt$, проходимый выделенной молекулой за время dt . Все эти прямые заполняют косой цилиндр γ с основанием Ω и высотой

$$dh = c dt \cos \vartheta, \quad (3)$$

следовательно, объема Ωdh , и легко видеть, что за время dt с плоскостью DE столкнутся как раз те молекулы выделенного рода, центры которых в начале промежутка времени dt лежали в косом цилиндре γ .

§ 4. Учет протяженности молекул при подсчете числа столкновений

Чтобы найти число dz таких молекул, мы прежде всего определим вообще вероятность того, что при определенном положении прочих молекул центр определенной заданной молекулы лежит внутри цилиндра γ . Данная молекула не может находиться на расстоянии, меньше чем σ , от центров остальных $n - 1$ молекул. Поэтому весь объем, предоставленный центру нашей молекулы при заданном положении прочих молекул, мы найдем следующим образом. Вокруг центра каждой из других $(n - 1)$ молекул мы построим шар радиуса σ , который назовем сферой перекрытия этой молекулы. Его объем равен восьмикратному объему самой молекулы, представляемой в виде упругого шара. Полный объем $4\pi(n - 1)\sigma^3/3$ всех $n - 1$ сфер перекрытия мы вычтем из полного объема V газа, причем вместо $n - 1$ можно также писать n , так как n очень большое число.

Чтобы теперь найти dz , сравним этот объем $V - 4\pi n\sigma^3/3$, предоставленный центру определенной заданной молекулы во всем сосуде, с объемом, предоставленным ему в цилиндре γ . Этот последний мы найдем, снова вычитая из всего объема Ωdh цилиндра γ объем тех его частей, которые лежат внутри сферы перекрытия какой-либо из прочих $n - 1$ молекул. Сферы перекрытия этих $n - 1$ молекул будут, очевидно, равномерно распределены по всему объему V сосуда, содержащего газ, за исключением частей его, лежащих очень близко к стенке. Поэтому, если бы цилиндр γ находился где-либо внутри сосуда, то часть A общего объема $4\pi n\sigma^3/3$ сфер перекрытия всех молекул, которая лежит внутри цилиндра γ , относилась бы ко всему этому объему $4\pi n\sigma^3/3$ так же, как объем Ωdh цилиндра γ относится ко всему объему V газа. Таким образом, было бы:

$$A = \frac{4\pi n\sigma^3}{3V} \Omega dh.$$

Из всех молекул, сферы перекрытия которых заходят в объем цилиндра γ , можно пренебречь теми, центры которых лежат в самом цилиндре γ , так как высота dh этого цилиндра бесконечно мала. Поэтому, если бы цилиндр γ лежал внутри сосуда, то центры всех молекул, сферы перекрытия которых заходят в объем цилиндра γ , лежали бы равномерно, половина с одной, половина — с другой стороны цилиндра γ .

Но рассматриваемый нами цилиндр γ находится не внутри сосуда, а на расстоянии $\frac{1}{2}\sigma$ от его стенки; поэтому центры $n-1$ молекул могут лежать только по одну его сторону, но не по другую. Следовательно, из всех молекул, сферы перекрытия которых вырезали из всего цилиндра γ объем A , половина отпадает, и часть объема цилиндра γ , заполняемая сферами перекрытия каких-либо $n-1$ молекул, будет только

$$\frac{A}{2} = \frac{2\pi n \sigma^3}{3V} \Omega dh^1).$$

1) Эту формулу можно вывести также следующим, немного более подробным способом. Сторону цилиндра γ , обращенную к стенке сосуда, мы назовем основанием. Центр какой-нибудь из сфер перекрытия может, конечно, лежать только со стороны основания, удаленной от стенки сосуда. Мы построим с этой стороны две плоскости, обе площадью Ω , параллельные основанию цилиндра γ , на расстояниях ξ и $\xi + d\xi$ от основания. Пространство между этими двумя плоскостями назовем цилиндром γ_1 ; его объем $\gamma_1 = \Omega d\xi$. Число тех из наших $n-1$ сфер перекрытия, центры которых в заданный момент времени лежат в цилиндре γ , будет:

$$\frac{\gamma_1 (n-1)}{V - \frac{4\pi (n-1) \sigma^3}{3}}.$$

Так как вычисляемый нами сейчас член вообще является только малым поправочным членом, вместо этого мы можем написать:

$$\frac{\pi \gamma_1}{V} = \frac{n \Omega d\xi}{V}.$$

Каждая из этих сфер перекрытия вырезает из цилиндра γ круг площади $\pi(\sigma^2 - \xi^2)$ и, следовательно, пространство объема $\pi(\sigma^2 - \xi^2) dh$. Умножая его на число $n \Omega d\xi / V$ сфер перекрытия

Весь остальной объем

$$\Omega dh \left(1 - \frac{2\pi n\sigma^3}{3V}\right)$$

цилиндра γ имеется в распоряжении, как место для центра данной молекулы, если мы ищем вероятность того, что он лежит в цилиндре γ .

Эта вероятность есть отношение пространства, доступного в цилиндре γ , к вообще доступному пространству во всем объеме газа и, следовательно, равна

$$\frac{\Omega dh}{V} \frac{1 - \frac{2\pi n\sigma^3}{3V}}{1 - \frac{4\pi n\sigma^3}{3V}} \quad (4)$$

Так как вычитаемые величины в числителе и знаменателе очень малы, вместо этого мы можем также написать

$$\frac{\Omega dh}{V - B}, \quad (5)$$

причем

$$B = \frac{2\pi n\sigma^3}{3} \quad (6)$$

есть половина пространства, заполненного сферами перекрытия всех молекул, т. е. учетверенный полный объем всех молекул.

и интегрируя по всем возможным значениям ξ , т. е. от нуля до σ , для всего пространства, вырезаемого из цилиндра γ сферами перекрытия и недоступного, следовательно, для центра данной молекулы, мы получаем значение

$$\frac{n\Omega\pi dh}{V} \int_0^\sigma (\sigma^2 - \xi^2) d\xi = \frac{2\pi n\sigma^3 \Omega dh}{3V}$$

в согласии с формулой текста.

§ 5. Определение испытываемого молекулами давления

Так как всего в газе имеется n молекул, а не только данная молекула, полное число газовых молекул, центр которых лежит в цилиндре γ , равно

$$\frac{n \Omega dh}{V - B} = \nu. \quad (7)$$

Из них

$$\nu \varphi(c) dc = \nu_1$$

имеют скорость, лежащую между c и $c + dc$, причем

$$\varphi(c) dc = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} c^2 e^{-hmc^2} dc \quad (8)$$

есть вероятность того, что скорость молекулы лежит между c и $c + dc$, т. е. число молекул, скорость которых удовлетворяет этому условию, поделенное на полное число n молекул. Среди ν_1 молекул снова найдется

$$\nu_2 = \frac{\nu}{2} \varphi(c) dc \sin \vartheta d\vartheta$$

таких, для которых, кроме того, угол ϑ лежит между пределами ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ ¹⁾, а среди них, опять-таки,

$$\frac{\nu_2 d\varepsilon}{2\pi} = \frac{\nu}{4\pi} \varphi(c) dc \sin \vartheta d\vartheta d\varepsilon$$

таких, для которых также и угол ε лежит между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Это, следовательно, есть обозначенное раньше через dz число молекул, лежащих в цилиндре объема

$$\Omega dh = \Omega c \cos \vartheta dt, \quad (9)$$

скорость и направление скорости которых удовлетворяют условиям, названным в § 3 условиями (2). Эти молекулы тождественны с молекулами, сталкивающимися за время dt с участком DE стенки сосуда, имеющим площадь Ω , таким образом, что величина и направление их скорости снова удовлетворяют условиям (2). При подстановке значе-

¹⁾ Ср. I часть, формулы (38) и (43).

ний (7) и (9) выражение для числа этих молекул переходит в

$$dz = \frac{n\Omega c \cos \vartheta \sin \vartheta}{4\pi(V-B)} \varphi(c) dc d\vartheta d\epsilon dt. \quad (10)$$

Мы предположим теперь, что состояние стационарно. Тогда в течение произвольного времени $t_2 - t_1$ с поверхностью DE сталкивается $(t_2 - t_1) dz/dt$ молекул выделенного рода. Каждая из них до столкновения имеет количество движения $mc \cos \vartheta$ в направлении N и приобретает в среднем такое же количество движения в противоположном направлении. Следовательно, приходящаяся на каждую молекулу часть полного импульса $\Omega p_g(t_2 - t_1)$ силы Ωp_g , в общем, должна сообщать ей количество движения $2mc \cos \vartheta$ в нормальном к DE направлении внутрь. Все молекулы выделенного рода добавляют, таким образом, к импульсу $\Omega p_g(t_2 - t_1)$ силы Ωp_g величину

$$2mc \cos \vartheta (t_2 - t_1) dz/dt. \quad (11)$$

Подставляя вместо dz значение (10) и интегрируя по всем возможным значениям, т. е. по ϵ от нуля до 2π , по ϑ от нуля до $\pi/2$ и по c от нуля до ∞ , мы получим полный импульс силы $\Omega p_g(t_2 - t_1)$. Если соответствующее уравнение сразу разделить на $\Omega(t_2 - t_1)$ и выполнить интегрирование по ϵ , то получается:

$$p_g = \frac{nm}{V-B} \int_0^\infty c^2 \varphi(c) dc \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta. \quad (12)$$

Интеграл, берущийся по ϑ , имеет, как известно, значение $\frac{1}{3}$.

Далее, $\int_0^\infty c^2 \varphi(c) dc$ равен среднему квадрату скорости $\bar{c}^2$ молекулы. Мы получаем, следовательно,

$$p_g = \frac{nm\bar{c}^2}{3(V-B)}. \quad (13)$$

Если бы сила притяжения газовых молекул, которую мы назвали вальсовской силой сцепления, отсутствовала, то p_g было бы просто внешним давлением газа. Однако, благодаря наличию этой силы сцепления, полная сила p_g состоит из двух частей: во-первых, силы давления p , оказываемого ограничивающей газ стенкой, и, во-вторых, силы притяжения, с которой остальные молекулы действуют на каждую молекулу, приближающуюся к стенке, и которая также заставляет молекулу вернуться. Если мы обозначим, как и прежде, через p_i полную величину этой силы притяжения, действующей на молекулы, прилегающие к единице поверхности, то получается уравнение, уже обозначенное как (1):

$$p_g = p + p_i.$$

§ 6. Пределы применимости сделанного в § 4 пренебрежения

При выводе уравнений (5) и (13) мы пренебрегли всеми членами порядка B^2/V^2 . Мы поэтому не можем ожидать, что эта формула справедлива также и при тех значениях V , которые не могут рассматриваться как большие по сравнению с B . Действительно, формула (10) уже при $V=B$ дает бесконечно большое давление. Этот объем газа, однако, еще в четыре раза больше, чем пространство, действительно занятое молекулами, и поэтому соответствующее ему давление заведомо не бесконечно велико. Давление может, напротив, только тогда стать бесконечно большим, когда молекулы будут сжаты так плотно, как только можно сжать шары в пространстве.

Одно из наиболее плотных расположений очень большого числа шаров одинаковой величины можно получить, если их сложить наподобие пирамиды, построенной из пушечных ядер. Легкое вычисление показывает, что весь объем, который они тогда занимают вместе с небольшими свободными промежутками, остающимися между ними, относится к пространству, заполненному самими шарами, как $3\sqrt{2}$ относится к π .

Если бы молекулы газа были расположены таким образом, то было бы поэтому:

$$V = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} B = 0,33762 B. \quad (14)$$

Следовательно, p_g станет бесконечным только тогда, когда V будет примерно равно $\frac{1}{3} B^1$), тогда как согласно формуле (13) оно становится бесконечным уже при $V = B$.

В V главе, § 58, мы, впрочем, увидим, что формула (13) уже члены порядка B^2/V^2 дает с неправильным коэффициентом.

Таким образом, ван-дер-Ваальс вместо точной формулы дает другую, которая заведомо неверна, если V не велико по сравнению с B . Однако, как ни существенно количественное различие между выражением, которое обращается в нуль при $V = B$, и тем, которое обращается в нуль при V , равном $\frac{1}{3} B$, в качественном отношении правильная формула должна была бы давать ход, совершенно аналогичный тому, который дает формула, принятая ван-дер-Ваальсом. Этим объясняется прекрасное качественное согласие формулы ван-дер-Ваальса с действительным поведением газов и капельных жидкостей; однако это объясняет также и существенные количественные различия, и, поскольку в настоящее время вычисление точной формулы наталкивается на непреодолимые математические затруднения, мы вынуждены довольствоваться формулой ван-дер-Ваальса.

Следует поэтому различать поведение вещества, в точности удовлетворяющего предположениям ван-дер-Ваальса, и поведение, определяемое уравнением ван-дер-Ваальса; в дальнейшем мы будем заниматься исключительно этим последним.

¹⁾ Тогда и между величинами v и b , входящими в формулу (19), получится соотношение $v = \frac{1}{3} b$, и введенная в формуле (32) величина ω будет равна $\frac{1}{3}$.

§ 7. Определение внутреннего давления

Чтобы вычислить величину p_i , ван-дер-Ваальс предполагает, что притяжение между двумя молекулами действует хотя и на малых расстояниях, но все же на таких, которые в среднем велики по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами вещества.

Ваальсовскую силу сцепления p_i , действующую на единицу поверхности, мы найдем следующим образом. Выберем какой-либо элемент ds граничной поверхности вещества и построим внутри вещества прямой цилиндр Z , основанием которого является этот элемент поверхности. Построим, далее, два сечения этого цилиндра, находящихся на расстояниях ν и $\nu + d\nu$ от основания ds цилиндра. Объем цилиндра ζ , лежащего между этими двумя сечениями, будет $ds d\nu$, а находящаяся в нем масса вещества будет, следовательно, равна $\rho ds d\nu$, если ρ — его плотность¹⁾. Так как m — масса молекулы, цилиндр ζ содержит

$$\frac{\rho}{m} ds d\nu \quad (15)$$

молекул. Все они находятся почти одинаково глубоко под граничной поверхностью вещества и, следовательно, при-

1) Ваальсовские силы сцепления могли бы, конечно, вызвать изменения плотности ρ вблизи стенки сосуда, которыми мы в тексте, следуя ван-дер-Ваальсу, пренебрегаем. К той же формуле можно, впрочем, прийти, принимая лишь, что при изменении давления или температуры плотности на различных расстояниях от поверхности газа изменяются пропорционально друг другу. Тогда в формулах (15) и (16) появился бы только не зависящий от ρ и T множитель F , и FC можно было бы приравнять $f(\nu)$ так же, как в тексте приравнивается C .

Далее, проведенное в тексте вычисление числа ударов заведомо правильно, если ваальсовские силы сцепления отсутствуют. При наличии последних, однако, можно было бы сомневаться, что допустимо оставлять это вычисление неизменным, и просто добавлять силу сцепления к внешнему давлению, как мы это сделали в § 4, опять-таки следуя ван-дер-Ваальсу. Наконец, мы рассматриваем стенку сосуда только как непроницаемую, без сил сцепления с веществом.

В V главе я дам, впрочем, вывод формулы ван дер Ваальса, против которого нельзя выставить всех этих возражений.

мерно в одинаковых условиях. Молекулами, лежащими еще ближе к границе вещества, они притягиваются к поверхности, теми же, которые расположены дальше от границы, — отталкиваются от нее, а так как число последних перевешивает, остается результирующая сила, оттягивающая молекулы от поверхности.

Рассмотрим молекулу m внутри цилиндра ζ и какой-либо элемент объема ω вблизи нее; все молекулы, находящиеся в элементе объема ω , испытывают почти одинаковое и одинаково направленное притяжение к молекуле m . Общее притяжение молекул элемента объема ω к молекуле m , а следовательно, и его составляющая, нормальная к ds , будут поэтому пропорциональны числу молекул, находящихся в ω , и, таким образом, пропорциональны плотности ρ газа. Множитель пропорциональности зависит только от величины элемента объема ω и его положения относительно молекулы m . Согласно нашим предположениям он, в частности при равной плотности, не зависит от температуры. Действительно, последняя определяет только быстроту, с которой происходит молекулярное движение внутри элемента ω , тогда как согласно нашему предположению сила, действующая между молекулой m и молекулами, лежащими в ω , не должна зависеть от их движения. Все эти заключения справедливы, конечно, также для всех других элементов объема $\omega_1, \omega_2, \dots$, лежащих вблизи m , и сумма нормальных к ds составляющих всех сил, с которыми действуют на молекулу m лежащие вокруг нее молекулы, должна быть пропорциональна плотности ρ и не должна зависеть от температуры, т. е. она должна равняться ρC , причем значение C зависит уже только от того, насколько молекула m удалена от граничной поверхности. Но все молекулы, находящиеся в бесконечно малом цилиндре ζ , находятся в одинаковых условиях, и число этих молекул, согласно формуле (15), равно $\frac{\rho ds dv}{m}$; следовательно, полная сила, действующая на эти молекулы нормально к ds , равна

$$\frac{\rho^2 C ds dv}{m}. \quad (16)$$

Так как, далее, значение C не зависит ни от температуры, ни от плотности вещества и зависит только от того, как глубоко цилиндр ζ лежит внутри вещества, т. е. C является функцией только от v , мы обозначим эту функцию через $f(v)$. Полное действие на все молекулы, находящиеся в цилиндре Z , будет:

$$\frac{\rho^2 ds}{m} \int_0^{\infty} f(v) dv.$$

Значение выражения $\frac{1}{m} \int_0^{\infty} f(v) dv$ не зависит ни от плот-

ности, ни от температуры и является, следовательно, постоянной рассматриваемого вещества; мы обозначим ее через a . Тогда для полной силы, действующей на все молекулы цилиндра Z вовнутрь, получим выражение $a\rho^2 ds$. Оно пропорционально ds . Сила, которая притягивает внутрь все молекулы, прилегающие к единице поверхности и которую мы обозначили через p_i , будет, следовательно, равна $a\rho^2$ ¹⁾, и по формулам (1) и (13) мы получаем:

$$p + a\rho^2 = \frac{nm\bar{c}^2}{3(V-B)}. \quad (17)$$

Здесь nm есть полная масса вещества; $V/nm = v$ есть, следовательно, объем единицы массы вещества при данных температуре и давлении, так называемый удельный объем. Так как общая масса $nm = \rho V$,

$$\rho = \frac{1}{v}, \quad (18)$$

¹⁾ Если стенка искривлена, то это выражение нуждается еще в поправке, при помощи которой ван-дер-Ваальс объяснил капиллярные явления подобно Лапласу и Пуассону (ср. § 23). Согласно ван-дер-Ваальсу, таким образом, давление газа не совсем независимо от кривизны стенки. Однако эта поправка, конечно, тем меньше, чем больше сфера действия силы сцепления по сравнению с диаметром молекулы.

и формулу (17) мы можем записать так:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{\bar{c}^2}{3(v-b)}, \quad (19)$$

причем

$$b = \frac{B}{nm} = \frac{2\pi\sigma^3}{3m}. \quad (20)$$

Это, следовательно, постоянная газа — половина объема сфер перекрытия, содержащихся в единице массы газа, или четырехкратный объем молекул, содержащихся в единице массы.

§ 8. Идеальный газ как термометрическое вещество

В качестве меры температуры мы теперь выберем давление, которое оказывает идеальный газ (нормальный газ) при различных температурах, но при постоянном объеме. Под идеальным газом мы понимаем такой газ, как рассмотренный в первой части и снова определенный в начале § 1 второй части, молекулы которого оказывают друг на друга значительное воздействие только на расстояниях, исчезающе малых по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами.

Если для определенного идеального газа мы обозначим массу молекулы буквой M , средний квадрат скорости центра тяжести молекулы через $\bar{C}^2$ и число молекул в единице объема через N , то его давление на единицу поверхности, согласно § 1 первой части, будет $p = \frac{1}{3} N M \bar{C}^2$. При постоянном объеме также и N постоянно. В соответствии с нашим выбором меры температуры, абсолютная температура T , следовательно, пропорциональна величине $\bar{C}^2$, и в соответствии с формулой (51) первой части (стр. 79), мы положим $\bar{C}^2 = 3RT$, причем R есть постоянная, зависящая только от выбора единицы температуры.

В § 35 (гл. III) и § 42 (гл. IV) мы приведем веские основания в пользу того, что при одинаковой температуре средняя живая сила движения центра тяжести молекулы

вообще одинакова для любых тел. Но независимо от этого мы уже в первой части доказали, что это является условием теплового равновесия двух идеальных газов с одноатомными молекулами. Убедительность этих наших заключений не затрагивается силами притяжения, принятыми ван-дер-Ваальсом, так как они действуют на расстояниях, больших по сравнению с расстоянием между двумя соседними молекулами, и поэтому не искажают движение молекул при столкновении. Условием теплового равновесия между нормальным газом и каким-либо другим газом, к которому относится формула (19), если мы молекулы первого из них опять-таки считаем одноатомными, будет снова равенство средней живой силы молекулы того и другого газа, так что при одинаковой температуре $m\overline{c^2} = M\overline{C^2}$. Так как, однако, последняя величина равна $3RMT$, при той же температуре также и для другого газа $m\overline{c^2} = 3RMT$. Молекулярный вес второго газа мы будем сравнивать с молекулярным весом нормального газа и обозначим величину m/M через μ , а величину R/μ через r ; тогда

$$\overline{c^2} = 3rT = \frac{3R}{\mu} T \quad (21)$$

и, следовательно, согласно уравнению (19),

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v-b} = \frac{RT}{\mu(v-b)}. \quad (22)$$

Это и есть ваальсово соотношение между давлением, температурой и объемом газа. При этом r , a , b являются постоянными, свойственными рассматриваемому газу, тогда как R — постоянная, относящаяся только к нормальному газу и не зависящая от природы другого газа.

В химии под молекулярным весом газа понимают обычно отношение массы его молекулы к массе молекулы водорода. Тогда, следовательно, для обыкновенного водорода, молекулы которого двухатомны, $\mu = 2$ и газовая постоянная $r_H = \frac{1}{2} R$, причем R было бы газовой постоянной водорода, если бы его молекулы были диссоцииро-

ваны на отдельные атомы. Если мы не хотим класть такой диссоциированный водород в основу определения, то мы должны, следовательно, эмпирически определить R , как удвоенную газовую постоянную обыкновенного водорода.

§ 9. Температурный коэффициент давления. Определение постоянных уравнения ван-дер-Ваальса

Рассмотрим теперь газ, хотя и не обладающий свойствами, которые мы приписываем идеальному газу, но для которого соотношение между давлением, плотностью и температурой в достаточном приближении выражается уравнением (22) ван-дер-Ваальса.

Определим для него прежде всего температурный коэффициент давления при постоянном объеме, т. е. мы повысим при постоянном объеме температуру с T_1 до T_2 , обозначим относящиеся к этим температурам давления на единицу поверхности через p_1 и p_2 и определим отношение $(p_2 - p_1)/(T_2 - T_1)$. Из уравнения (22) находим:

$$p_1 + \frac{a}{v^2} = \frac{rT_1}{v-b}, \quad p_2 + \frac{a}{v^2} = \frac{rT_2}{v-b}, \quad (23)$$

откуда следует:

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{r}{v-b}. \quad (24)$$

Таким образом, разности давлений пропорциональны разностям температур и множитель пропорциональности является функцией только объема единицы массы. Разности давлений газа, подчиняющегося закону ван-дер-Ваальса при постоянном объеме, все еще являются, таким образом, мерой разностей температур. Если мы обозначим через p_3 давление, относящееся к какой-то третьей абсолютной температуре T_3 при том же объеме v единицы массы, то

$$(p_3 - p_1) : (p_2 - p_1) = (T_3 - T_1) : (T_2 - T_1). \quad (25)$$

Предположим теперь, что мы имеем другой газ, например водород, который с достаточной точностью можно рассматривать как идеальный. Тогда для этого газа

$$p_3 : p_2 : p_1 = T_3 : T_2 : T_1.$$

С его помощью, следовательно, можно определять абсолютные температуры непосредственно, если установить единицу для градуса температуры, например разность температур кипящей воды и тающего льда (оба при нормальном положении барометра) положить равной 100.

Тогда можно прежде всего выяснить, в какой мере выполняется уравнение (25) для первого газа, т. е. насколько правильно ваальсов закон передает для него зависимость давления от температуры. Если из уравнения (24) вычислить температурный коэффициент давления $r/(v - b)$ для двух различных плотностей, т. е. для двух различных значений v , то отсюда можно определить r и b для рассматриваемого газа. Если известен также химический состав молекул газа, то можно проверить, с какой точностью выполняется уравнение $\mu r = R$. Вместо того чтобы определять μ по плотности паров, можно также найти ее из эмпирически вычисленной ваальсовой постоянной r . Определяя температурный коэффициент (24) давления при постоянном объеме при более чем двух значениях v , можно выяснить, насколько правильно формула ван-дер-Ваальса дает его, как функцию v .

При этом следует, однако, заметить следующее. Согласно § 6, выражение $r/(v - b)$ было найдено в пренебрежении, которое заведомо недопустимо, когда v приближается к значению b . Для наименьших значений v следует даже вместо b подставить $\frac{1}{3}b$. Действительно, опыт показывает, что b , если его описанным способом определить для различных значений v , не получается постоянным, а уменьшается с уменьшением v . Отсюда, таким образом, отнюдь не вытекает, что основные предположения ван-дер-Ваальса недопустимы для соответствующего вещества, так как эти предположения, если их представить в виде точной формулы, должны были бы дать такие же следствия. К сожалению, до сих пор не удалось вычислить, какая функция v появилась бы вместо $r/(v - b)$, если точно провести расчет, исходя из основных предположений ван-дер-Ваальса [26]. В дальнейшем мы вынуждены поэтому ограничиться обсуждением уравнения (22), не забывая, что для малых значе-

ний v нельзя ожидать большего, чем качественное совпадение.

Из уравнений (23) следует далее:

$$\alpha = v^2 \frac{p_2 T_1 - p_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (26)$$

откуда получается также значение постоянной α . Вычисляя опять эту величину для нескольких значений v , можно убедиться, в какой мере вид членов, аддитивно добавляемых к p с левой стороны уравнения (22), соответствует опыту и, следовательно, насколько соответствует действительности предположение ван-дер-Ваальса относительно того, что силы сцепления, которые мы называем его именем, простираются на расстояния, большие по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами.

§ 10. Абсолютная температура. Коэффициент сжатия

Условие, что мы можем определять абсолютную температуру при помощи идеального газа, никогда в точности не выполняется, так как никакой известный газ, даже и водород, не обладает в точности свойствами, которые мы приписываем идеальному газу. Наиболее рациональным определением температуры является, конечно, температурная шкала Кельвина, выводимая, как известно, из максимальной работы, которая может совершаться при переходе тепла от некоторой более высокой температуры к какой-то более низкой. Так как, однако, прямое экспериментальное определение этой работы всегда было бы очень неточным, мы вынуждены вычислять ее из уравнения состояния какого-либо тела. Но отклонения водорода от состояния идеального газа вообще малы; поэтому, если еще учесть эти отклонения, исходя из законности предположений ван-дер-Ваальса, то получится абсолютная температурная шкала Кельвина с точностью, которую в настоящее время едва ли можно превзойти¹⁾. Можно поэтому применить только что

¹⁾ Для всех температур, лежащих не очень низко, также и поведение воздуха в хорошем приближении удовлетворяет предположениям ван-дер-Ваальса. Поэтому вместо упоминаемого в тексте водорода можно было бы взять за основу и легче наблюдаемый воздух.

выведенные уравнения для определения абсолютной температуры, уже не предполагая при этом, что T_1 , T_2 и T_3 определяются при помощи другого, более идеального газа. Прежде всего можно выразить разности температур числами при помощи пропорций (25), если единицу градуса температуры установить произвольным образом (например, так, как это сделано выше). Для контроля можно выполнить определение температуры при нескольких плотностях. Если при удельном объеме v трем температурам T_1 , T_2 , T_3 соответствуют давления p_1 , p_2 , p_3 , а при удельном объеме v' тем же температурам соответствуют давления p'_1 , p'_2 и p'_3 , то должно быть:

$$(p_3 - p_1)(p_2 - p_1) = (p'_3 - p'_1)(p'_2 - p'_1),$$

если газ с достаточным приближением удовлетворяет формуле ван-дер-Ваальса.

Пусть опять p'_1 и p'_2 означают давления, относящиеся к температурам T_1 и T_2 при удельном объеме v' ; тогда уравнение (26) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} a &= v^2 \left[(p_2 - p_1) \frac{T_1}{T_2 - T_1} - p_1 \right] = \\ &= v'^2 \left[(p'_2 - p'_1) \frac{T_1}{T_2 - T_1} - p'_1 \right]. \end{aligned}$$

Если под T_1 понимать температуру тающего льда, под T_2 — температуру кипящей воды и положить опять $T_2 - T_1 = 100$, то все остальные величины в обоих последних выражениях этого уравнения доступны наблюдению и можно вычислить T_1 . Кроме того, можно определить постоянную a для водорода.

Так как теперь абсолютная температура известна, значения постоянных r и b , соответствующих водороду, можно непосредственно определить по указанному ранее способу. При этом следует, однако, заметить еще следующее. Если бы мы рассматривали уравнение (22) ван-дер-Ваальса просто как эмпирически заданное, то справа мы должны были бы писать в нем вместо T какую-то функцию абсолютной

температуры Кельвина $f(T)$. Самую абсолютную температуру нельзя было бы тогда определить без эмпирических данных относительно удельной теплоты или охлаждения при опытах вытекания Джауля — Кельвина и т. п.¹⁾ Эти эмпирические данные здесь заменены кинетической гипотезой, согласно которой наш газ находится в температурном равновесии с идеальным газом при равной средней живой силе движения центра тяжести молекулы и для идеального газа при постоянном объеме давление пропорционально абсолютной температуре Кельвина.

Для того чтобы проверить соотношение между p и v при постоянной температуре T , т. е. упругий коэффициент плотности, мы придадим уравнению ван-дер-Ваальса вид

$$pv = \frac{rT}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v} = rT \frac{a - rbT}{v} + \dots$$

Таким образом, до тех пор, пока v велико как по сравнению с b , так и по сравнению с a/rT , приближенно имеет место закон Бойля; pv при постоянной температуре почти постоянно. Газ далек от сжижения. При этом до тех пор, пока $a > rbT$, т. е. до тех пор, пока нарушение правильности закона Бойля, вызываемое ваальсовской силой сцепления, перевешивает то, которое создается конечными размерами молекул, $pv = p/\rho$ с увеличением объема увеличивается. Упругий коэффициент плотности $dp/d\rho$ с убыванием давления уменьшается. Однако для каждого газа при очень высоких температурах становится $a < rbT$; следовательно, первое возмущение перевешивается вторым, и поэтому pv с увеличением v убывает. Тогда с убыванием давления упругий коэффициент давления повышается. Для водорода это имеет место уже при обычных температурах.

Также и производная удельного объема v по температуре T при постоянном давлении, которую мы назовем температурным коэффициентом объема, как показывает наша формула, не остается постоянной.

¹⁾ Ср. Munchn. Sitz.-Ber. 23, 321 (1894); Wied. App., 1894.

§ 11. Критическая температура, критическое давление и критический объем

Исследуем теперь более подробно соотношение между давлением, температурой и удельным объемом, описываемое формулой (22). Согласно этой формуле, для любой температуры T при $v=b$ давление становится бесконечным. Как мы видели, для вещества, точно удовлетворяющего предположениям ван-дер-Ваальса, давление стало бы бесконечным только для объема $\frac{1}{3}b$. Тем не менее, мы здесь не будем на этом останавливаться, так как предметом данного нашего исследования являются не первоначальные предположения ван-дер-Ваальса, а только уравнение (22), поскольку оно при больших v является их приближенно верным выражением, при меньших же v дает по крайней мере качественное совпадение.

Объем $v=b$, таким образом, невозможен; тем более невозможно любое меньшее значение v , так как для состояния устойчивого равновесия с уменьшением v давление должно было бы расти еще дальше, т. е. за значение ∞ .

Мы отыщем теперь изотерму, т. е. соотношение между давлением и объемом, получающееся, если вещество меняет свой объем при постоянной температуре. Так как при таком изменении объема следует рассматривать T как постоянную, из уравнения (22) вытекает:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{rT}{(v-b)^2}. \quad (27)$$

Здесь для наименьшего возможного значения v , которое лишь ненамного больше, чем b , правая сторона отрицательна, так же как и для очень больших значений v . Далее, она, а также и ее производная по v меняются непрерывно с изменением v при всех рассматриваемых значениях этой последней величины. Правая сторона уравнения (27) может обращаться в нуль только при

$$T = \frac{2a(v-b)^2}{rv^3}.$$

В этом уравнении при значениях v , которые ненамного больше, чем b , а также при очень больших значениях v выражение справа имеет очень малое положительное значение. Далее, оно непрерывно между этими границами и имеет между ними один максимум, равный $T_k = 8a/27rb$ при $v = 3b$. Если поэтому $T > T_k$, то dp/dv вообще не может обратиться в нуль и, следовательно, также не может стать величиной положительной; с увеличением v изотерма постоянно падает. Если $T < T_k$, то dp/dv проходит через нуль к положительным и затем еще раз к отрицательным значениям. Ординаты изотермы имеют один минимум и один максимум. При $T = T_k$ значение dp/dv еще всегда отрицательно; оно обращается в нуль только один раз, а именно, при $v = 3b$.

Таким образом, p с увеличением v все время падает, но в этой точке только на бесконечно малую более высокого порядка, если приращение v бесконечно мало. Эту точку называют критической. Если соответствующие этой точке значения v , p и T , которые называются критическими, снабжать значком k , то, следовательно,

$$v_k = 3b, \quad T_k = 8a/27rb. \quad (28)$$

Для относящегося сюда значения p , т. е. для критического давления, из уравнения (22) мы находим выражение

$$p_k = a/27b^2. \quad (29)$$

Таким образом, v_k , T_k и p_k имеют вещественные положительные значения. Первое из них больше, чем наименьший объем b , который вообще может занимать вещество. Из уравнения (27) находим, оставляя опять температуру T постоянной,

$$\frac{d^2p}{dv^2} = 2 \left(\frac{rT}{(v-b)^3} - \frac{3a}{v^4} \right),$$

и легко видеть, что для критических значений d^2p/dv^2 обращается в нуль, как это и следовало ожидать, так как мы уже видели, что для критических значений изотерма имеет вполне регулярный максимум-минимум.

Я хотел бы напомнить еще одно алгебраическое свойство критических величин. Если в уравнении (22) перенести

все величины на одну сторону от знака равенства, устранить все дроби и расположить по степеням v , то это уравнение переходит в

$$pv^3 - (bp + rT)v^2 + av - ab = 0. \quad (30)$$

При заданных значениях p и T это дает уравнение третьей степени для v . Обозначим левую его сторону через $f(v)$. Если существуют значения p и T , для которых при одном и том же значении v кроме $f(v)$ обращаются в нуль также и $f'(v)$ и $f''(v)$, то уравнение третьей степени для соответствующих значений p и T имеет три равных корня для v ; при этом $f'(v)$ означает первую и $f''(v)$ вторую производную $f(v)$ при постоянных p и T .

Если оставлять постоянной только T , то из уравнения (30) вытекает:

$$(v^3 - bv^2) \frac{dp}{dv} = -f'(v),$$

$$(v^3 - bv^2) \frac{d^2p}{dv^2} + (3v^2 - 2bv) \frac{dp}{dv} = -f''(v).$$

Величины dp/dv и d^2p/dv^2 — те же, которые мы таким же образом обозначили выше и относительно которых мы доказали, что при критических значениях p , v и T они обращаются в нуль. Для этих значений вместе с $f(v)$ обращаются в нуль, следовательно, также $f'(v)$ и $f''(v)$, т. е. уравнение (30) третьей степени имеет для v три равных корня, если для p и T подставить критические значения. Но коэффициент при v^3 , взятый с обратным знаком и поделенный на p , является суммой всех трех корней; член, свободный от v , также взятый с обратным знаком и поделенный на p — их произведением, а поделенный на p положительный коэффициент при v^2 — суммой попарных произведений всех трех корней; следовательно, для значений p_k и T_k , для которых уравнение (30) имеет три равных корня, значение которых следует обозначить через v_k , мы получаем три уравнения:

$$3v_k = b + \frac{rT_k}{p_k}, \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k},$$

откуда вытекают уже найденные значения для v_k , p_k и T_k . Для тех значений температуры, для которых ординаты изотермы не имеют минимума, каждому значению p соответствует только одно значение v , и уравнение (30) имеет поэтому только один вещественный корень, больший чем b ; однако для тех температур, для которых ордината изотермы имеет минимум p_1 и максимум p_2 , уравнение (30) имеет три вещественных корня для v , которые больше b , если p лежит между p_1 и p_2 , как это сразу вытекает из вида изотерм.

До сих пор мы не устанавливали единиц давления и объема. Для того чтобы формулы стали особенно простыми, мы, рассматривая поведение любого вещества, выберем в качестве единицы объема его критический объем v_k и в качестве единицы давления — его критическое давление p_k . Мы также откажемся от указанной выше эмпирической единицы для градуса температуры, основанной на точках замерзания и кипения воды, и для каждого газа в качестве единицы абсолютной температуры выберем его критическую температуру T_k . Мы положим, следовательно,

$$\left. \begin{aligned} v &= v_k \omega = 3b\omega, \\ p &= p_k \pi = \frac{a}{27b^2} \pi, \quad T = T_k \tau = \frac{8a}{27rb} \tau. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Таким образом, объем мы измеряем посредством ω , т. е. посредством числа, которое указывает, во сколько раз он больше, чем критический объем, и точно так же давление и температуру — посредством π и τ .

Эти три величины — ω , π и τ — мы назовем приведенным объемом, приведенным давлением и приведенной температурой, или же, там где нет речи о применении какой-либо иной системы единиц, также и просто объемом, давлением и температурой вещества.

Мы, разумеется, вводим при этом для каждого газа свои особые единицы, которые мы назовем ваальсовскими единицами, но этот недостаток для наших целей перевешивается тем преимуществом, что уравнения становятся много проще. При этом, так как для каждого газа a , b и r ,

а следовательно, и v_k , p_k и T_k можно вычислить на основании его эмпирического поведения, мы можем в любой момент перейти снова от ваальсовских единиц к любым другим. Выражая в уравнении (22) p , v и T через π , ω и τ , мы получаем после сокращения на множитель, который во всяком случае не может быть нулем:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2}. \quad (32)$$

Из этого уравнения все постоянные, характеризующие газ, выпали. Если, таким образом, в основу измерений положить единицы ван-дер-Ваальса, то для всех газов получится одно и то же уравнение, которое, как считает ван-дер-Ваальс, справедливо вплоть до сжижения и даже для капельной жидкости. От особой природы рассматриваемого вещества зависят, следовательно, только значения критического объема, давления и критической температуры; числа же, выражающие действительный объем, действительное давление и действительную температуру, как кратные критических, для всех веществ удовлетворяют одному и тому же уравнению. Приведенный объем, приведенное давление и приведенная температура для всех веществ подчиняются одному и тому же уравнению.

Легко себе представить, что такое общее соотношение достаточно далеко от того, чтобы быть совершенно точным; однако замечательно уже то, что если его принять, то получается в основных чертах правильная картина действительных явлений.

§ 12. Геометрическое исследование изотерм

Чтобы получить представление о соотношении, выражаемом уравнением (32), нанесем на положительной оси абсцисс $O\Omega$ от начала координат O приведенный объем, т. е. значение величины ω , как абсциссу OM , и от точки M , параллельно оси ординат OP , — приведенное давление π , как ординату MP . Каждая точка P плоскости представляет тогда состояние газа, характеризуемое давлением и объемом. Относящаяся сюда приведенная температура равна

значению τ , получающемуся из уравнения (32) для принятых значений ω и π . В предположении правильности уравнения ван-дер-Ваальса при $\omega = \frac{1}{3}$ приведенное давление становится бесконечным для любого положительного τ . Следовательно, как это можно было ожидать уже на основании ранее сказанного, вещество можно сжать до объема $\omega = \frac{1}{3}$, только применяя абсолютно бесконечное давление, а так как с уменьшением объема давление может только возрастать, еще меньшие объемы, для которых наша формула давала бы отрицательное давление, невозможны.

Мы должны, следовательно, ограничиться рассмотрением абсцисс, которые $\geq \frac{1}{3}$.

В соответствии с введенным уже обозначением, под изотермой мы понимаем совокупность всех точек, представляющих такие состояния нашего вещества, для которых температура τ имеет постоянное значение. Под уравнением изотермы мы, таким образом, понимаем соотношение между π и ω , вытекающее из уравнения (32), если τ придать произвольное постоянное значение. Семейство всех возможных изотерм мы получим, придавая τ подряд все возможные значения, начиная с очень малого положительного значения и до $+\infty$. Из уравнения (32) вытекает для любого τ , что π имеет очень большое положительное значение, когда ω лишь ненамного больше, чем $\frac{1}{3}$. Напротив, π имеет очень малое положительное значение, когда ω очень велико. Далее, при постоянном τ получается:

$$\frac{d\pi}{d\omega} = 6 \left[\frac{1}{\omega^3} - \frac{4\tau}{(3\omega - 1)^2} \right]. \quad (33)$$

Так как это выражение при $\frac{1}{3} < \omega < \infty$ конечно, все изотермы между $\omega = \frac{1}{3}$ и $\omega = \infty$ являются непрерывными кривыми. Когда ω стремится к пределу $\frac{1}{3}$, они асимптотически приближаются к прямой AB , проведенной в сторону

положительных ординат параллельно оси ординат на расстоянии $\frac{1}{3}$ от нее; если же ω становится очень большим — то к оси абсцисс, опять-таки со стороны положительных ординат. Действительно, в первом случае π имеет очень большое положительное значение, а $d\pi/d\omega$ — очень большое отрицательное; во втором же случае π имеет очень малое положительное значение, а $d\pi/d\omega$ — очень малое отрицательное. Поэтому у всех изотерм обе уходящие в бесконечность ветви лежат с положительной стороны от оси абсцисс. Напротив, величина π между $\omega = \frac{1}{3}$ и $\omega = \infty$ может становиться отрицательной, и следовательно, некоторые кривые, представляемые уравнением (32) при постоянном τ , могут опускаться ниже оси абсцисс.

Чтобы получить полную картину, учтем прежде всего, что, как показывает уравнение (32), при одинаковом ω меньшим значениям τ всегда соответствуют и меньшие значения π . Каждая изотерма, соответствующая более низкой температуре, вся поэтому лежит ниже изотермы, соответствующей более высокой температуре; таким образом, для каждой абсциссы ω первой изотерме соответствует меньшая ордината, чем последней, и две изотермы никогда не могут пересекаться.

Остановимся на выражении для $d\pi/d\omega$, которое дается уравнением (33). Также и оно является непрерывной функцией от ω в единственно рассматриваемом нами интервале, т. е. между $\omega = \frac{1}{3}$ и $\omega = \infty$. Как при очень больших ω , так и тогда, когда ω немногим больше чем $\frac{1}{3}$, перевешивает второй член и, следовательно, $d\pi/d\omega$, как мы видели, отрицательна. Внутри этого интервала $d\pi/d\omega$ не может стать положительной, не переходя через нуль. Последний случай может, однако, иметь место согласно уравнению (33) только при

$$\tau = \frac{(3\omega - 1)^2}{4\omega^3}. \quad (34)$$

ордината которой равны 1. Из уравнения (33) вытекает, если все производные брать при постоянном τ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\pi}{d\omega^2} &= 18 \left[\frac{8\tau}{(3\omega-1)^3} - \frac{1}{\omega^4} \right] = \frac{6}{3\omega-1} \left[\frac{3(1-\omega)}{\omega^4} - \frac{d\pi}{d\omega} \right], \\ \frac{d^3\pi}{d\omega^3} &= 72 \left[\frac{1}{\omega^5} - \frac{18\tau}{(3\omega-1)^4} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Для критического состояния поэтому (как это можно было ожидать уже вследствие обращения в нуль d^2p/dv^2) также и $d^2\pi/d\omega^2 = 0$; $d^3\pi/d\omega^3$, напротив, отрицательна. Таким образом, изотерма имеет там точку перегиба. Хотя ее касательная и параллельна оси абсцисс, но ордината π с увеличением ω по обе стороны убывает. Та же самая изотерма имеет вторую точку перегиба примерно при $\omega = 1,87$; между этим значением и единицей она, следовательно, обращена книзу своей вогнутой стороной, при прочих абсциссах — выпуклой. Кривая 1 на рис. 1 изображает изотерму, соответствующую критической температуре.

Обе точки перегиба появляются у изотермы, относящейся к приведенной температуре $\tau = 3^7 \cdot 2^{-11} = 1,06787$; при этом обе они лежат непосредственно около $\omega = \frac{4}{3}$ ¹⁾; при меньших τ они расходятся друг от друга все дальше. При больших τ изотермы падают к оси абсцисс без точки перегиба, с постоянной уменьшающейся $d\pi/d\omega$.

3. Пусть $0 < \tau < 1$, т. е. пусть температура лежит ниже критической. В этом случае, как видно из уравнения (33), при $\omega = 1$ величина $d\pi/d\omega$ положительна, тогда как при больших значениях ω и при значениях, близких к $\frac{1}{3}$, она отрицательна. Следовательно, $d\pi/d\omega$ должна обращаться в нуль как при каком-то значении ω , боль-

¹⁾ Действительно, $d^2\pi/d\omega^2$ обращается в нуль при $\tau = (3\omega-1)^3/8\omega^4$. При очень больших значениях ω , а также при значениях, немногим больших чем $\frac{1}{3}$, выражение справа положительно и исчезающе мало. Между этими пределами оно непрерывно и имеет один максимум $3^7 \cdot 2^{-11}$ при $\omega = \frac{4}{3}$. При $\tau > 3^7 \cdot 2^{-11}$ $d^2\pi/d\omega^2$ не может поэтому обратиться в нуль.

шем 1, так и при некотором значении, лежащем между 1 и $\frac{1}{3}$. Ни для одного из этих значений $d^2\pi/d\omega^2$ не может обратиться в нуль, так как из уравнения (35) следует, что $d\pi/d\omega$ и $d^2\pi/d\omega^2$ могут обратиться в нуль одновременно только при $\omega = 1$. Это следует, впрочем, также и из того, что тогда уравнение (30), которое отличается от теперешнего нашего уравнения только выбором единиц измерения, должно было бы иметь три равных корня для v , что, как мы видели, возможно только для критического давления, критического объема и критической температуры. Для значения ω , лежащего между $\frac{1}{3}$ и 1, для которого $d\pi/d\omega$ с увеличением ω переходит от отрицательных к положительным значениям и $d^2\pi/d\omega^2$ из уравнения (35) получается положительной, π , следовательно, имеет минимум, для другого значения ω — максимум. Для третьего значения ω $d\pi/d\omega$ обратиться в нуль не может; действительно, уравнение (34), являющееся условием этого, можно записать в виде

$$4\tau\omega^3 - (3\omega - 1)^2 = 0. \quad (36)$$

Полином этого уравнения при $\omega = 0$ отрицателен, а при $\omega = \frac{1}{3}$ положителен; его третий корень лежит, следовательно, в интервале, заключенном между этими двумя значениями ω , который мы не рассматриваем. Таким образом, у всех изотерм, соответствующих температурам, меньшим критической, ордината π имеет минимум при абсциссе ω , лежащей между $\frac{1}{3}$ и 1, и максимум при абсциссе, большей чем 1. Кривая 3 на рис. 1 показывает в общем вид этих изотерм.

§ 13. Частные случаи

Мы рассмотрим теперь еще два частных случая третьего пункта.

3а. Пусть τ лишь немного меньше чем 1 и равно $1 - \epsilon$. Тогда обе ординаты, для которых π имеет предельное значение, также близки к 1; мы запишем их в виде

$1 + \xi$. Подстановка $\tau = 1 - \varepsilon$ и $\omega = 1 + \xi$ в уравнение (16), если сохранять только члены низшего порядка величины, дает $\xi = \pm \sqrt{4\varepsilon/3}$, тогда как уравнение (32) дает $\pi = 1 - 4\varepsilon$. Таким образом, τ и π отличаются от единицы на бесконечно малую порядка ε , в то время как различие между ω и единицей — только бесконечно малая порядка $\sqrt{\varepsilon}$. Поэтому изотермы, лежащие непосредственно под критической, вблизи критической точки K проходят (как кривая 2 на рис. 1) почти горизонтально, что, впрочем, следует уже из того, что они совсем близко к этой точке имеют минимум и максимум. Геометрическое место максимумов и минимумов всех изотерм (пунктирная кривая на рис. 1) само поэтому имеет максимум в точке K и соприкасается в ней с критической изотермой.

36. Пусть τ очень мало; вещество, следовательно, находится при температуре, близкой к абсолютному нулю. Тогда для корня, близкого к $\frac{1}{3}$, из уравнения (36) легко находится значение

$$\omega_1 = \frac{1}{3} + \frac{2}{9} \sqrt{\frac{\tau}{3}}.$$

Другой пригодный для нас корень будет очень большим и для него находим

$$\omega_2 = \frac{9}{4\tau}.$$

Минимум π относится, следовательно, к абсциссе, которая лишь ненамного больше чем $OA = \frac{1}{3}$. Значение этой наименьшей ординаты

$$\pi_1 = -27 + 12\sqrt{3\tau}.$$

Рассматриваемая изотерма (5а на рис. 1) опускается, таким образом, бесконечно близко к продолжению прямой BA до ординаты — 27 под осью абсцисс. Затем она снова поднимается (кривая 5b на рис. 1, где, впрочем, эта идущая вверх ветвь вначале изображена слишком круто поднимающейся и слишком близкой к началу координат)

и еще раз пересекает ось абсцисс. Если обозначить абсциссу, при которой она снова пересекает ось абсцисс, через ω_3 , то

$$\frac{8\tau}{3\omega_3 - 1} = \frac{3}{\omega_3^2}, \quad -\frac{3}{\omega_3^2} + \frac{9}{\omega_3} = 8\tau;$$

следовательно, приблизительно $\omega_3 = 9/8\tau$, так как значение ω_3 , лежащее вблизи $\frac{1}{3}$, которое также удовлетворило бы этому уравнению, соответствует точке пересечения нисходящей ветви кривой 5a с осью абсцисс. Полученное выражение при бесконечно малых τ имеет бесконечно большое значение. Следовательно, ординаты кривой переходят снова к положительным значениям только на бесконечном расстоянии от начала координат. При $\omega = \omega_2 = 9/4\tau$, т. е. на удвоенном расстоянии от начала координат, ставшие снова положительными ординаты достигают своего максимума, который имеет лишь бесконечно малое значение $\pi_2 = 16\tau^2/27$, после чего кривая еще более приближается к оси абсцисс. Между этими крайними изотермами и изотермой 3, которая имеет еще только положительные ординаты, лежат, естественно, многочисленные изотермы, которые уже спускаются ниже оси абсцисс, и кривая 4 является их примером.

Особенно хорошая наглядность достигается следующим образом. Проводится третья ось координат, перпендикулярно к осям ОQ и ОП. В различных плоскостях, параллельных плоскости QOP, строятся различные изотермы, соответствующие непрерывно возрастающим температурам, и поверхность, образованная всеми этими изотермами, моделируется из гипса.





ГЛАВА II

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ТЕОРИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

§ 14. Устойчивые и неустойчивые состояния

Выясним теперь физический смысл диаграммы рис. 1. Каждая точка P квадранта, ограниченного бесконечными прямыми AQ и AB , представляет определенный объем и определенное давление, т. е. определенное состояние вещества, так как уравнение (32) дает соответствующую температуру. Мы назовем это состояние просто состоянием P . Каждая кривая PQ , лежащая в этом квадранте (которая, впрочем, на рисунке не изображена, так же как и точка P), представляет собой, таким образом, изменение состояния, а именно, последовательность различных состояний, соответствующих различным точкам кривой. Мы говорим, что вещество испытывает изменение состояния PQ , если оно пробегает все состояния, представленные различными точками этой кривой.

Изотерма O на рис. 1, если мы начинаем с очень большого объема, представляет нам сжатие вещества, которое при этом поддерживается при постоянной температуре $\tau_0 > 1$. Давление все время возрастает тем сильнее, чем больше убывает объем, и при больших объемах почти обратно пропорционально объему, так как тогда в формуле (22) величины b и a/τ^2 почти обращаются в нуль. Тогда вещество ведет себя, таким образом, почти как идеальный газ. Напротив, если ω лишь ненамного больше чем $\frac{1}{3}$, т. е. если

объем почти равен одной трети критического, то изотерма поднимается очень круто кверху и асимптотически приближается к прямой AB . Тогда, следовательно, очень большое увеличение давления вызывает лишь очень малое уменьшение объема; вещество очень слабо сжимаемо, оно ведет себя как капельная жидкость. Переход от газообразного к капельно-жидкому состоянию происходит, однако, вполне постепенно: нарушения непрерывности перехода нет ни в одной точке. Это относится также и к изотерме I , рис. 1, соответствующей критической температуре; только в критическом состоянии, т. е. тогда, когда температура, давление и объем имеют их критические значения, касательная к изотерме идет параллельно оси абсцисс, т. е. в этом месте изменение давления, соответствующее бесконечно малому изменению объема, является бесконечно малой более высокого порядка.

Будем теперь изотермически сжимать вещество при температуре, более низкой, чем критическая, т. е. будем проходить изотерму, для которой $\tau < 1$, например изотерму 3 на рис. 1, которой должна соответствовать температура τ_3 . Мы изобразим эту изотерму еще раз на рис. 2

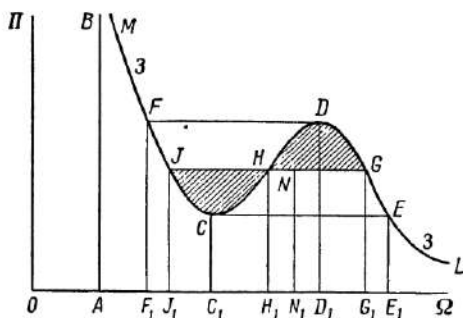


Рис. 2.

и обозначим через C и D точки, ординаты которых CC_1 и DD_1 имеют соответственно минимальное и максимальное значения. Прямые, проведенные из C и D параллельно оси абсцисс, должны пересечь изотерму еще раз в точках E

и F . Проекция этих двух точек на ось абсцисс пусть будут E_1 и F_1 . До тех пор, пока давление меньше чем EE_1 , мы находимся на ветви LE изотермы. При заданной температуре для каждого давления возможно только одно состояние вещества, причем закон Бойля приближенно выполняется тем лучше, чем меньше давление. Напротив, как только давление станет равным EE_1 , при одной и той же температуре и одинаковом давлении возможны два совершенно различных состояния (фазы вещества), представленные точками E и C изотермы, имеющими одинаковые ординаты. Фазе, представленной точкой E (фазе E), соответствует больший удельный объем, следовательно меньшая плотность; фазе C , напротив, соответствует большая плотность. Первая фаза носит название пара, вторая — капельной жидкости. Если изотерма соответствует температуре, лишь немногим более низкой, чем критическая, то точки C и E лежат очень близко друг к другу, вещество в соответствующих им состояниях имеет, следовательно, лишь слабо отличающиеся свойства. При температурах же, значительно более низких, чем критическая, капельно-жидкая и парообразная фазы, напротив, совершенно различны.

Когда давление равно DD_1 , опять имеются две точки изотермы, D и F , каждая из которых представляет фазу, возможную при определенных температуре и давлении. Если же, напротив, давление лежит между EE_1 и DD_1 , если оно, например, равно GG_1 , то мы имеем даже три точки изотермы, G , H и J , которым соответствует это давление. Легко, однако, убедиться, что состояние, соответствующее средней точке H , неустойчиво.

Положим, вещество находится в цилиндрическом сосуде, закрытом легко передвигаемым поршнем, и пусть сперва имеется состояние H , так что в случае равновесия на поршень действует давление HH_1 . Пусть теперь поршень немного вдвинулся без изменения приложенного к нему снаружи давления, так чтобы объем немного уменьшился, причем предполагается, что вещество окружено такими хорошими проводниками тепла, что его температура все время остается равной температуре окружающих тел; как показывает ход изотермы вблизи точки H , давление вещества на поршень

тогда должно уменьшиться. Внешнее давление должно было бы тогда двигать поршень еще глубже, до тех пор пока объем не станет равным OC_1 . То же самое имеет место также и для бесконечно малого изотермического расширения. Таким образом, ничтожное смещение поршня приводит к тому, что объем переходит в совсем другой объем, отличающийся от первоначального на конечную величину. Для каждого давления, лежащего между EE_1 и DD_1 , при температуре τ_3 , соответствующей изотерме β , всегда возможны, следовательно, только две устойчивые фазы.

§ 15. Переохлаждение, задержка испарения

Что, однако, произойдет, если при температуре τ_3 критический объем единицы массы вещества лежит между OC_1 и OD_1 ? Такому объему при температуре τ_3 не соответствует никакое устойчивое состояние вещества, и все-таки такой объем должен быть возможным, так как между меньшим объемом жидкой фазы и большим объемом пара неизбежно должен существовать какой-то переход. Это противоречие разрешается той возможностью, что в одно и то же время часть вещества находится в капельно-жидкой, часть — в парообразной фазе, причем, само собой разумеется, точки, соответствующие обоим сосуществующим фазам, для случая теплового и упругого равновесия лежат на одной и той же изотерме и должны находиться на одном и том же расстоянии от оси абсцисс, так как температура и давление для обеих фаз должны быть одинаковыми. Под действием силы тяжести более тяжелая капельно-жидкая фаза собирается, конечно, на дне сосуда, а пар стоит над ней.

Сосуществование капельной и парообразной фазы может получиться и тогда, когда объем лежит между OF_1 и OC_1 или между OD_1 и OE_1 . Если поэтому вещество сначала прошло изменение состояния LE , а затем объем будет изотермически уменьшаться еще дальше, то наши рассуждения допускают две возможности. Дальнейшее изменение состояния может быть представлено кривой ED ; так что в каждый момент все вещество будет находиться в одном и том же состоянии. Возможно, однако, что в какой-то момент только

часть вещества будет находиться в состоянии, изображаемом какой-то точкой G кривой DE , тогда как другая часть перейдет в состояние, представленное точкой J , соответствующей той же температуре и тому же давлению. Дальнейшее уменьшение объема может тогда вызываться не продвижением по кривой GD , а тем, что большее количество вещества перейдет из фазы G в фазу J . Действительно, пар, если в нем нет пыли или каких-либо иных тел, вызывающих конденсацию, может без конденсации испытывать уменьшение своего объема, при котором в других обстоятельствах, особенно при наличии небольшого количества того же вещества в капельно-жидком состоянии, уже давно началась бы конденсация. Так как это состояние чаще создается охлаждением, чем сжатием, оно называется состоянием переохлажденного пара. Если тогда в конце концов наступает конденсация, то внезапно сжимается большое количество вещества необратимым образом, т. е. получающуюся смесь жидкости и пара уже невозможно перевести опять в состояние переохлажденного пара так, чтобы все пройденные ранее состояния проходились в обратном порядке.

То же самое имеет, конечно, место и при испарении. Пусть вещество сперва проходит изменение состояния MF , т. е. пусть оно капельно-жидкое и сначала было сильно сжато. Если теперь изотермически увеличивать объем за точку F , то либо вещество может проходить состояния, представленные кривой FJC , либо же в каком-то месте может начаться сосуществование двух фаз, так что часть вещества перейдет в парообразное агрегатное состояние. Тогда при дальнейшем расширении часть вещества будет находиться в состоянии, представленном точкой J ветви FC кривой, другая — в состоянии, представленном находящейся на той же высоте точкой G ветви DE . Испарение может наступить с запозданием, если жидкость и стенки сосуда свободны от воздуха. Однако при дальнейшем расширении или нагревании внезапно испарится большое количество вещества (задержка испарения или кипения). Последний процесс опять-таки необратим.

Если мы находимся на изотерме, которая, как изотерма 4 рис. 1, спускается ниже оси абсцисс, то давле-

ние может даже стать отрицательным. Примером этого является хорошо прокипяченная ртуть в трубке барометра. Если запаянную сверху трубку барометра постепенно вытаскивать из ртути, то давление на верхнем конце ее все понижается, ртуть при этом проходит изменение состояния *MFJC* рис. 2. Однако ртутный столб не отрывается даже и тогда, когда он стал выше, чем положение барометра; это показывает, что точка *C*, в которой ордината изотермы имеет свой минимум, лежит, как у изотермы 4 на рис. 1, ниже оси абсцисс. В конце концов столб внезапно отрывается и ртуть быстро испаряется; последнее при незначительном давлении ртутного пара, правда, мало заметно. Если, однако, в барометрической трубке выше ртути находится хорошо прокипяченная вода, то в ней на глаз заметно сильное парообразование.

Отрицательное давление может получиться и в хорошо прокипяченной воде при комнатной температуре. Следовательно, также и для воды изотерма, соответствующая комнатной температуре, опускается ниже оси абсцисс, как изотерма 4 на рис. 1. Напротив, у эфира изотермы для легко наблюдаемых температур уже не спускаются ниже оси абсцисс. Поэтому, если в приведенном опыте иметь над ртутью немного эфира, то при этих температурах можно сделать ртутный столб таким длинным, что давление, господствующее в эфире, станет меньше, чем давление насыщенного пара эфира при этой температуре, но не таким длинным, чтобы давление стало отрицательным.

При процессах, которые большей частью называются задержкой кипения, вещество обычно соприкасается со своим собственным паром. Тогда состояние не является равновесным; напротив, на поверхности имеет место бурное испарение. Температура у этой поверхности равна температуре кипения, соответствующей давлению стоящего над ней пара. Только внутри она выше, и там, следовательно, имеет место такое же состояние, как при задержке испарения, и если жидкость соприкасается со своим паром, то это состояние может длительно существовать только при постоянном испарении на поверхности и теплопроводности внутри.

§ 16. Устойчивое сосуществование обеих фаз

Мы видим, что наша схема не определяет однозначно род изменения состояния. Можно, однако, ожидать, что получится однозначная определенность, если мы исключим необратимые переходы, а также переохлаждения и задержки испарения.

С этой целью рассмотрим определенное количество q нашего вещества, масса которого равна 1. Пусть сначала оно опять находится в состоянии, представленном на рис. 2 точкой L , и будем его изотермически сжимать. После того как оно достигнет состояния, представленного на том же рисунке точкой E , мы попытаемся время от времени приводить его в соприкосновение с капельной жидкостью той же температуры и того же давления. Вначале, когда вещество q находится еще почти что в состоянии E , это была бы жидкость, находящаяся в состоянии задержки испарения. Она взрывным образом испарится в вещество q . Мы, однако, тотчас же восстановим прежнее состояние вещества q , опять немного сожмем его изотермически и еще раз попробуем привести в соприкосновение с жидкостью той же температуры и того же давления. Это мы будем повторять до тех пор, пока не достигнем такого состояния вещества q , при котором, если его привести в соприкосновение с жидкостью той же температуры и того же давления, жидкость уже не будет испаряться в вещество q , но при этом также и не будет еще происходить конденсация части вещества q ; следовательно, жидкость и пар будут находиться в состоянии равновесия. Пусть капельная жидкость находится при этой температуре в состоянии, представленном на рис. 2 точкой J , пар — в состоянии, представленном точкой G .

Это состояние равновесия между паром и жидкостью не может зависеть от отношения количеств этих двух фаз; оно зависит только от их состояния у поверхности соприкосновения. Действительно, в равновесии находятся при этом только молекулы, расположенные непосредственно у поверхности. Однако абсолютная величина

поверхности соприкосновения также не может оказывать влияния, так как каждая ее часть находится в равных условиях¹⁾). Поэтому любое количество вещества фазы J должно находиться в равновесии рядом с любым другим количеством вещества фазы G , если только вообще какие-либо количества этих фаз при соприкосновении могут находиться в равновесии друг с другом. Состояние G является тогда границей между нормальным и переохлажденным паром, состояние J — границей между нормальным состоянием капельной жидкости и состоянием задержки испарения.

Если, устранив тела, способные вызвать конденсацию, сжимать вещество q дальше, то можно было бы пройти состояния, представленные точками кривой GD . Однако в каждом таком состоянии вещество, если его привести в соприкосновение с капельной жидкостью той же температуры и того же давления, внезапно сконденсируется необратимым образом. Если же, напротив, исходя из состояния G , изотермически сжимать количество вещества q в соприкосновении с капельной жидкостью той же температуры и того же давления, то оно будет конденсироваться все более и более до тех пор, пока все не перейдет в капельное состояние, и этот переход обратим, так как вещество точно тем же образом будет снова испаряться, если при той же температуре опять увеличивать объем.

Положение точек G и J , которые на каждой определенной изотерме являются границами между нормальным состоянием, с одной стороны, и, соответственно, состоянием задержки испарения и переохлаждения, с другой, Максвелл, прибегая к некоторой гипотезе, находит следую-

¹⁾ Кривизна поверхности соприкосновения оказывает, правда, влияние, хотя и крайне малое. Именно, над вогнутой поверхностью, какая получается у мениска капиллярной трубки, давление пара меньше на гидростатическое давление столба пара, лежащего между высотой мениска и высотой плоской поверхности жидкости вне капиллярной трубки. Над в той же мере выпуклой поверхностью оно на такую же величину больше (ср. заключение § 23).

щим образом¹⁾. Как известно, для каждого обратимого процесса $\int dQ/T = 0$, где dQ означает подводимое тепло, T — абсолютную температуру. Первое мы будем измерять в единицах работы. Максвелл предполагает, что это уравнение остается справедливым и тогда, когда среди проходимых состояний имеются неустойчивые состояния, подобно представленным ветвью кривой CHD (рис. 2).

Если круговой процесс происходит при постоянной температуре, то множитель $1/T$ можно вынести из-под интеграла и остается $\int dQ = 0$. dQ равно приращению dJ внутренней энергии тела, увеличенному на совершаемую внешнюю работу; эта последняя равна $p dv$, если только, как это здесь принимается, внешние силы сводятся к нормальной силе давления, величина которого p , отнесенная к единице поверхности, равна для всех элементов поверхности. Но для всякого кругового процесса $\int dJ$ равен нулю; следовательно, для такого процесса $\int p dv = 0$, вместо чего можно также написать $\int \pi d\omega = 0$, так как выбор единиц измерения совершенно произволен.

Будем теперь опять наблюдать за единицей массы вещества. Пусть она совершает следующий круговой процесс, протекающий при постоянной температуре. Пусть сначала она во всех своих частях имеет фазу J , затем, при постоянной температуре τ_3 , пусть все большая и большая ее часть переходит в фазу G . При этом давление остается постоянно равным JJ_1 , объем же увеличивается от значения OJ_1 до значения OG_1 . Совершаемая при этом внешняя работа $\int \pi d\omega$ равна произведению давления на приращение объема, т. е. она равна площади прямоугольника $JJ_1G_1G = R$. Теперь мы можем представить себе, что состояние снова возвращается к прежнему

¹⁾ Maxwell, Nature 11; Scient. Pap. 2, 424, ср. также Clausius, Wärmetheorie, т. 3 (Gastheorie), стр. 201, 1889—1891.

по кривой $GDHCI$. Так как объем при этом уменьшается, над веществом совершается внешняя работа. Совершаемая работа равна, следовательно, распространенному на все изменение состояния интегралу $\int \pi d\omega$, взятому с обратным знаком. Но ω — это абсциссы кривой, π — ее ординаты; интеграл, следовательно, равен площади $J_1JCHDGG_1J_1 = \Phi$, ограниченной сверху кривой $JCHDGG$, снизу — осью абсцисс, справа и слева — ординатами JJ_1 и GG_1 . В конце концов вещество снова возвращается в прежнее состояние J ; $\int \pi d\omega$, распространенный на все изменение состояния, равен поэтому разности $R - \Phi$, которая, в свою очередь, равна разности $JCH - HDG$ обеих площадей, заштрихованных на рис. 2. Делая поэтому вместе с Максвеллом гипотезу, что второе начало должно быть справедливо, хотя часть мысленно проходимых состояний неустойчива, мы получаем следующий результат: прямая GHJ , соединяющая две фазы, G и J , при соприкосновении находящиеся друг с другом в равновесии (двухфазная прямая), должна быть проведена так, чтобы обе заштрихованные на рис. 2 площади получались равными. Если это условие не выполнено, то две фазы, G и J , хотя и лежащие на одной и той же изотерме и находящиеся на одинаковом расстоянии от оси абсцисс, все же никогда не могут находиться друг с другом в равновесии. (Относительно уравнения, выражающего это условие, см. § 60.)

§ 17. Геометрическое представление состояний, при которых две фазы сосуществуют

Если в дальнейшем под GHJ понимать всегда ту из параллельных оси абсцисс прямых, для которой заштрихованные площади равны, то, согласно изложенному, поведение вещества, изотермически сжимаемого при температуре τ_3 , можно описать следующим образом.

До тех пор, пока объем больше чем OE_1 , оно находится в парообразном агрегатном состоянии. Если объем лежит между OE_1 и OG_1 , то жидкая фаза еще не может

существовать вместе с парообразной. Конденсация могла бы наступить в том случае, когда одновременно имеется соль или какое-либо иное тело, частицы которого притягивают частицы нашего вещества сильнее, чем они притягиваются друг к другу. Тогда образовавшаяся капельная жидкость растворит соль или будет обволакивать тело, и если ее имеется не бесконечное количество, то, по мере того как происходит этот процесс, давление пара будет все повышаться (преждевременная конденсация). Если такие тела отсутствуют, то вещество остается парообразным, пока его объем не станет равным OG_1 . Если здесь, при дальнейшем изотермическом сжатии, внести мельчайшее количество того же вещества в капельно-жидком состоянии, то сразу начнется конденсация и давление пара не будет повышаться до тех пор, пока все вещество не станет капельно-жидким, так как пар при более высоком давлении не может существовать рядом с жидкой фазой (нормальная конденсация). Если тела, вызывающие нормальную конденсацию, отсутствуют, то можно без конденсации сжать вещество еще дальше, причем его состояния будут представлены кривой линией GD (переохлажденный пар). Если, однако, затем начнется конденсация, что во всяком случае должно произойти, когда объем станет меньше чем OD_1 , то внезапно сконденсируется конечное количество вещества, и если температуру поддерживать постоянной, то давление сразу упадет до значения GG_1 .

Совершенно аналогично ведет себя вещество, которое сначала было капельно-жидким, если его постепенно расширять, причем роль небольшого количества жидкости, внесенного в пар, будет играть небольшая создаваемая в жидкости полость, пустая или наполненная паром или газом.

Таким образом, на каждой изотерме мы должны выкинуть участок GHD , так как он соответствует состояниям, которые физически вообще невозможно осуществить. Мы, однако, не будем также рассматривать ни задержек испарения, ни переохлажденного или преждевременно сконденсированного пара и будем рассматривать только нормаль-

ную конденсацию, которая является прямым обратимым переходом от парообразного к капельно-жидкому агрегатному состоянию. Тогда от каждой изотермы мы должны сохранить только участки MJ и GL (рис. 2). Между этими двумя участками находятся состояния, в которых при одной и той же температуре часть вещества является капельной и находится в состоянии, представленном точкой J , тогда как другая часть парообразна и ее состояние представляется точкой G и она имеет, следовательно, ту же температуру и то же давление, что и первая. Каждое из этих состояний мы могли бы представить одновременно обеими точками G и J вместе, причем каждой из точек следовало бы придать тем больший вес, чем большая часть вещества имеет соответствующую фазу.

Гораздо нагляднее, однако, представлять эти состояния различными точками прямой JG (двухфазная прямая). Ордината NN_1 , рис. 2, любой точки N этой прямой представляет собой давление, общее для обеих сосуществующих фаз. Абсциссу же ON_1 следует всегда выбирать так, чтобы она равнялась объему, занимаемому всей массой вещества, которая всегда предполагается равной единице массы, т. е. она должна равняться сумме объемов капельно-жидкой и газообразной частей. Чем больше, таким образом, капельно-жидкая часть, тем ближе к J лежит точка двухфазной прямой JG ; представляющая соответствующее состояние, и наоборот. Поэтому, если через x мы обозначим массу капельно-жидкого вещества и, следовательно, через $1-x$ — массу парообразного вещества в состоянии, представленном точкой N , то x получается следующим образом. Поскольку OJ_1 — это удельный объем капельной жидкости, а OG_1 — удельный объем пара в этом состоянии, то $x \cdot OJ_1$ есть объем капельно-жидкой части, а $(1-x) \cdot OG_1$ — объем парообразной части в состоянии, представленном точкой N ; далее, сумма этих объемов должна равняться абсциссе ON_1 точки N , поэтому получается уравнение

$$x \cdot OJ_1 + (1 - x) \cdot OG_1 = ON_1,$$

откуда следует:

$$x = \frac{N_1 G_1}{J_1 G_1} = \frac{NG}{JG}, \quad 1 - x = \frac{J_1 N_1}{J_1 G_1} = \frac{JN}{JG},$$

$$\frac{x}{1-x} = \frac{N_1 G_1}{J_1 N_1} = \frac{NG}{JN}. \quad (37)$$

Если поэтому представить себе, что в точке J сосредоточена масса x , находящаяся в капельном состоянии, а в точке G — парообразная масса $1-x$, то N является центром тяжести системы, состоящей из этих двух масс. Правило, что обратная абсцисса всегда представляет плотность, для точек двухфазной прямой, конечно, уже не выполняется. Если ρ_1 означает плотность капельной части, ρ_2 — газообразной, то абсцисса

$$ON_1 = \frac{x}{\rho_1} + \frac{1-x}{\rho_2}.$$

Если состояния, в которых капельная жидкость и пар существуют друг с другом рядом, представлять таким способом, а переохлажденного пара и задержек испарения

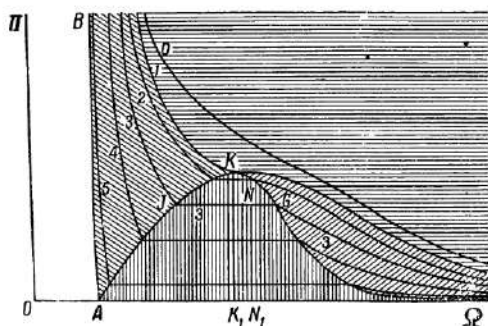


Рис. 3.

не принимать во внимание, то изотермы, вместо представленных на рис. 1, принимают вид представленных на рис. 3. Изотерма 3 рис. 1 и 2 принимает вид кривой, которая на рис. 3 также обозначена цифрой 3. Ее часть

JG — прямая, и точка N этой прямой части представляет состояние, в котором при температуре, соответствующей этой изотерме, часть x вещества — капельная, а остаток $1 - x$ — парообразный и оба находятся под давлением NN_1 , причем сумма их объемов равна ON_1 . Величины x и $1 - x$ даются тогда уравнениями (37).

Также и для тех изотерм, у которых часть, представляющая задержку испарения, опускается ниже оси абсцисс, всегда существует прямая JG , лежащая выше оси абсцисс, для которой обе площади, заштрихованные на рис. 2, получаются равными; действительно, площадь, лежащая между осью абсцисс и частью изотермы, спускающейся ниже нее, всегда конечна; площадь же между частями изотермы, относящимися к большим абсциссам, и осью абсцисс становится логарифически бесконечной, когда абсциссы растут до бесконечности. Поэтому равенство обеих площадей, заштрихованных на рис. 2, всегда получается при двухфазной прямой, лежащей выше оси абсцисс.

§ 18. Определение понятий газа, пара и капельной жидкости

Заштрихованную на рис. 3 горизонтально область, лежащую выше относящейся к критической температуре изотермы I , мы можем назвать областью газа. Ее точки, соответствующие большим абсциссам, действительно представляют состояния, очень близкие к состоянию идеального газа. Точки, соответствующие малым абсциссам, лежащие, следовательно, вблизи прямой AB , представляют, правда, состояния, в которых вещество ведет себя совсем как капельная жидкость, но мы их относим все же к области газа, так как их можно, не нарушая непрерывности, изотермически перевести в явно газовые состояния. Примером этого является сильно сжатый воздух при обычной температуре.

Область, заполненную двухфазными прямыми, мы называем двухфазной областью; на рис. 3 она заштрихована вертикально. Пунктирная кривая на рис. 1, являющаяся геометрическим местом всех максимумов и минимумов изотерм, лежит, во всяком случае, полностью в двухфазной

области; поэтому кривая, ограничивающая эту область, в критической точке K имеет еще более слабую кривизну, чем пунктирная кривая, и во всяком случае не острее.

Ниже области газа, вправо от двухфазной области, лежит область пара, в которой вещество ведет себя подобно газу; левее двухфазной области и вплоть до прямой AB — область жидкости, в которой мы называем вещество капельной жидкостью. Эти две последние области на рис. 3 заштрихованы косо. Они характеризуются тем, что ни одно состояние одной области невозможно изотермически перевести в состояние другой без конденсации.

Типичной изотермой, проходящей через эти области, является кривая 3 рис. 3. Проследим ее, начиная от наибольшего разрежения; мы можем тогда сказать следующее относительно поведения вещества при изотермическом сжатии. В области пара до тех пор, пока объем велик, приближенно действует закон Бойля. Если уменьшать объем, то все более проявляются отклонения от этого закона. Когда мы вступаем в двухфазную область, то с дальнейшим уменьшением объема давление остается постоянным и все большая часть вещества сжимается. После того как все вещество станет жидким, с дальнейшим сжатием давление быстро нарастает.

Два крайних случая представляют изотермы 2 и 5. Первая из них лежит еще вблизи критической точки. На ней жидкая фаза еще мало отличается от парообразной. Конденсация продолжается только очень короткое время, так что она носит характер лишь преходящей неправильности в сжимаемости. Изотерма 5, напротив, соответствует температуре, лежащей очень глубоко ниже критической; пар вообще может там оказывать лишь ничтожное давление и становится вообще незаметным. Если давление сколь угодно значительно и никакое другое вещество не подмешано к рассматриваемому веществу, то последнее может существовать только как жидкость с присущим ей определенным объемом, который давление может изменить лишь сравнительно мало. Сжимаемость жидкости при температурах, значительно ниже критической, следо-

вательно, очень мала. Разумеется, согласно нашей диаграмме давление пара стремится к нулю только асимптотически. Следы испарения возможны, следовательно, даже при самих низких температурах.

§ 19. Произвольность определений предшествующего параграфа

В основу определений понятий газа, пара и капельной жидкости мы здесь положили изотермическое изменение состояния. В этом, конечно, заключен произвол, который можно, самое большее, мотивировать тем, что на практике обычно стремятся поддерживать температуру равной температуре окружающих тел, и, следовательно, по возможности постоянной.

Мы могли бы рассматривать и такие изменения состояния, при которых вещество находится в цилиндрическом сосуде, закрытом герметически прилегающим, очень свободно движущимся поршнем, на который действует постоянное давление. Пусть сначала температура очень высока. С отводом тепла объем будет уменьшаться. Такое изменение состояния мы будем называть изобарическим; оно представляется прямой, параллельной оси абсцисс (изобара). Если постоянное давление, под которым при этом находится вещество, выше критического, то вещество снова без нарушения непрерывности переходит от приблизительно газообразного состояния к приблизительно капельному. Если, напротив, давление меньше, чем критическое, то с убыванием объема температура падает только до тех пор, пока не будет достигнута двухфазная область. Так как тогда изобара совпадает с изотермой, температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока все вещество не станет жидким. Если поэтому при определении понятий пара и газа положить в основу изобарическое сжатие, то прямая, проведенная через критическую точку параллельно оси абсцисс, была бы линией, разделяющей оба состояния, так как выше нее изобарический переход какого-либо состояния в любое другое никогда не будет связан с конденсацией, тогда как ниже нее изо-

барическое сжатие всегда проходит через двухфазную область.

Еще одно разделение на пар и газ мы получили бы, если бы в основу положили адиабатическое изменение состояния, т. е. изменение состояния без подвода или отвода тепла. Чтобы рассчитать его, мы должны были бы приравнять нулю дифференциал dQ подводимого тепла (ср. § 21).

Мы не хотим здесь вдаваться в это подробнее и заметим только, что, если не класть в основу какое-либо определенное изменение состояния, будь то изотермическое, изобарическое или адиабатическое, или какое-нибудь иное вполне определенное изменение состояния, то разделение состояний на такие, которые можно или нельзя связать непрерывным переходом, вообще невозможно. Действительно, вещество, находящееся в некотором состоянии, можно перевести в любое другое, минуя двухфазную область, т. е. непрерывно, но можно также и пройти через двухфазную область в том или в другом направлении, т. е. с конденсацией или с испарением.

Это можно показать следующим образом. Придадим точкам двухфазной области прежний смысл, так что их ординаты будут равны давлению, абсциссы же равны полному объему капельной и парообразной частей вместе; тогда каждая точка квадранта BAQ на рис. 3 представляет возможное состояние вещества. Пусть нам заданы два произвольных состояния. Пусть в каждом из них все вещество находится в одной и той же фазе, и следовательно, они соответствуют точкам P и Q , лежащим вне двухфазной области (на рисунке они не нанесены). Эти две точки мы всегда можем соединить кривой, которая, не проходя через двухфазную область, проходит от P к Q выше K . Эта кривая представляет собой тогда непрерывный ряд состояний, через который вещество можно перевести из состояния P в состояние Q без того, чтобы когда-либо какая-нибудь часть его находилась в другой фазе, чем остальное вещество. Но мы можем также провести кривую от P к левой ограничивающей линии AJK двухфазной области, затем поперек нее слева направо и, наконец, выше нее по направлению к Q . Эта кривая представляла

бы изменение состояния, при котором сперва вещество непрерывно переводится в жидкую фазу, затем постепенно испаряется и, когда все вещество превратится в пар, оно непрерывно переходит в конечное состояние Q . Кривая же, которая, наоборот, из точки P идет над двухфазной областью к точке правой ограничивающей кривой KGQ двухфазной области, затем поперек нее к точке кривой AJK и потом выше двухфазной области к точке Q , представляла бы изменение состояния, при котором сперва вещество непрерывно переводится из состояния P в парообразное состояние, затем конденсируется и, наконец, приводится в состояние Q .

Можно даже перевести вещество из явно жидкого в явно парообразное состояние не посредством испарения, а посредством конденсации. Нужно только сначала при малом объеме нагреть его выше критической температуры, затем при этой температуре сильно расширить, потом охладить ниже критической температуры, далее сконденсировать получившуюся жидкость при малом объеме, снова нагреть выше критической температуры и, наконец, перевести ее в желаемое конечное состояние. Точно так же вещество в явно парообразном состоянии можно перевести в явно капельно-жидкое состояние путем испарения.

Можно, следовательно, обозначать вещество, как несомненно капельно-жидкое, парообразное или газообразное, если его состояние представляется точкой, лежащей либо вблизи нижней части прямой AB , либо вблизи кривой KGQ , или очень высоко над критической изотермой на большом расстоянии от прямой AB . Однако в промежуточных областях эти формы состояния постепенно переходят одна в другую, и резкая граница, если ее вообще желательно иметь, должна быть установлена произвольным определением.

§ 20. Изопикническое изменение состояния

Если заключить определенное количество вещества (мы выберем опять единицу массы) в замкнутую с обоих концов трубку и постепенно нагревать, то, по меньшей мере в очень хорошем приближении, мы получим изменение

состояния при постоянном объеме (изопикническое изменение).

Если объем в точности равен третьей части критического (меньшие объемы вообще не могут получаться), то, за исключением абсолютного нуля, давление будет всегда бесконечно. При любом другом объеме, при достаточно низких температурах, мы находимся в двухфазной области. Следовательно, часть вещества в нижней части трубки будет капельно-жидкой. Над нею будет находиться пар того же вещества, давление которого при очень низких температурах близко к нулю, а затем растет. Границу между капельной жидкостью и паром мы назовем мениском. Поскольку мы предполагаем, что объем поддерживается постоянным, изменение состояния изображается прямой, параллельной оси ординат, проходящей еще в двухфазной области, как, например, прямая N_1N на рис. 3. Согласно уравнениям (37) в состоянии, представленном точкой N этой прямой, масса жидкой части вещества равна

$$x = \frac{NG}{JG},$$

а масса парообразной части равна

$$1 - x = \frac{JN}{JG}.$$

Мы должны здесь различать три случая.

1. Пусть прямая N_1N , представляющая изменение состояния, лежит вправо от прямой K_1K , проведенной через критическую точку параллельно оси ординат; пусть, следовательно, выбранный постоянный объем больше критического. Тогда с увеличением температуры участок NG будет становиться все меньше по сравнению с JG . Количество капельной жидкости в трубке с ростом температуры убывает, мениск опускается. Когда, в конце концов, прямая N_1N достигнет границы двухфазной области, все вещество станет парообразным.

2. Прямая NN_1 лежит влево от KK_1 . Тогда с ростом температуры, наоборот, JN убывает по сравнению с NG , мениск поднимается, и к тому моменту, когда будет до-

стигнута граница двухфазной области, все вещество станет капельным.

3. Если вещество занимает как раз критический объем OK_1 , то во время нагревания при постоянном объеме отношение между JN и NG остается все время конечным до тех пор, пока не будет достигнута критическая точка K ; мениск остается, следовательно, все время между верхним и нижним концами трубки, пока он не исчезнет, в конце концов, при критической температуре, так как тогда капельная жидкость и пар приобретают одинаковые свойства.

Мы видели, что граница двухфазной области вблизи критической точки проходит почти горизонтально. Поэтому мениск почти исчезает уже тогда, когда прямая NN_1 лежит еще близко к прямой KK_1 . Теоретически он должен был бы оставаться в середине трубки до тех пор, пока температура не станет почти равна критической, а затем чрезвычайно быстро переместиться к верхнему или нижнему концу трубки. Это, однако, уже невозможно наблюдать, так как еще до того он станет таким незаметным, что его нельзя будет разглядеть, а также и потому, что температура не будет повышаться во всех точках трубки совершенно равномерно. К тому же, как раз в этой критической точке небольшие загрязнения вещества легко вызывают значительные возмущения.

§ 21. Калориметрия вещества, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса

Так как в основу мы положили определенное механическое представление, не составляет трудности определить также и выражение для дифференциала dQ подводимого тепла. Пусть, так же как и в формуле (19) и в § 8 первой части, $\overline{c^2}$ будет средний квадрат скорости движения центра тяжести (поступательного движения) молекулы; таким образом, $\frac{1}{2} \overline{c^2}$ — средняя живая сила движения центра тяжести молекул, содержащихся в единице массы вещества. Если, следовательно, температура единицы массы повысится на dT , то та часть подводимого тепла, которая

затрачивается на увеличение живой силы этого движения центра тяжести, выраженная в единицах работы, будет:

$$dQ_2 = \frac{1}{2} d(\overline{c^2}) = \frac{3}{2} r dT.$$

Последнее соотношение вытекает из уравнения (21).

Хотя при выводе закона ван-дер-Ваальса мы предполагали, что при столкновениях молекулы ведут себя почти как упругие шары, сейчас мы для общности все же не будем исключать внутримолекулярные движения. Как и в первой части, в § 8, мы положим измеренное в единицах работы тепло, затраченное при повышении температуры на dT на увеличение живой силы внутреннего движения и на работу против внутримолекулярных сил и отнесенное к молекулам, содержащимся в единице массы, равным

$$dQ_3 = \beta dQ_2. \quad (37a)$$

Так как вальсовская сила сцепления для каждой молекулы действует почти равномерно по всем направлениям, она не будет оказывать влияния на внутреннее движение. Для него поэтому справедливо все то, что мы выведем в §§ 42 и 44 для идеальных газов со сложными молекулами. Внутреннее движение не зависит от того, как часто молекула сталкивается с другими молекулами, и зависит только от температуры, так что β может быть только функцией температуры. Если молекулы являются твердыми телами вращения, то, как мы там увидим, $\beta = \frac{2}{3}$; если они являются твердыми телами, отличными от тел вращения, то она равна 1. Если имеются внутренние движения и f есть число степеней свободы молекулы, то часть, связанная с увеличением средней живой силы, равна $\frac{1}{3} f - 1$, и к ней может еще добавляться часть, связанная с работой внутримолекулярных сил, которая может быть функцией температуры.

Сейчас мы, однако, не будем входить в эти подробности и будем рассматривать β в уравнении (37a) как какую-то функцию температуры.

Удельная теплоемкость единицы массы при постоянном объеме равна, следовательно,

$$\gamma_v = \frac{dQ_2 + dQ_3}{dT} = \frac{3}{2} r (1 + \beta).$$

Если одновременно объем увеличивается на dv , то на преодоление внешнего давления затрачивается еще работа $p dv$, на преодоление внутреннего молекулярного давления — работа $a dv/v^2$. Полное подводимое к единице массы тепло будет, следовательно,

$$\begin{aligned} dQ &= \frac{3r(1+\beta)}{2} dT + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv = \\ &= \frac{3r(1+\beta)}{2} dT + \frac{rT}{v-b} dv. \quad (38) \end{aligned}$$

Так как кинетическая гипотеза ван-дер-Ваальса не только определяет его уравнение состояния, но и позволяет делать заключения относительно теплоемкости, ясно, почему можно определять абсолютную температуру при помощи вещества, удовлетворяющего условиям этой гипотезы, но не при помощи вещества, которое лишь эмпирически удовлетворяет уравнению состояния ван-дер-Ваальса.

Энтропия

$$S = \int \frac{dQ}{T} = r \left[l(v-b) + \frac{3}{2} \int (1+\beta) \frac{dT}{T} \right].$$

Если β постоянна, то это сводится к

$$r l \left[(v-b) T^{\frac{3(1+\beta)}{2}} \right] + \text{const},$$

где l означает натуральный логарифм. Приравнявая эту величину постоянной, мы получаем уравнение адиабатического изменения состояния. Теплоемкость при постоянном давлении, отнесенная к единице массы,

$$\begin{aligned} \gamma_p &= \frac{3r(1+\beta)}{2} + \frac{r}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{rTv^3}} = \\ &= \frac{3r(1+\beta)}{2} + \frac{r}{1 - \frac{2a(v-b)}{v(pv^2+a)}}, \end{aligned}$$

и отношение теплоемкостей

$$\kappa = 1 + \frac{2}{3(1+\beta) \left[1 - \frac{2a(v-b)^2}{rTv^3} \right]}.$$

Если бы, как в опыте Гэй-Люссака, газ внезапно расширился в вакууме так, чтобы удельный объем и плотность сначала имели значения v и ρ , а в конце — значения v' и ρ' , то работа, совершаемая против сил молекулярного притяжения, была бы на единицу массы газа равна

$$\int \frac{a dv}{v^2} = \frac{a}{v} - \frac{a}{v'} = a(\rho - \rho');$$

она, следовательно, не зависит от температуры.

Если, однако, газ обратимым образом адиабатически расширяется, то из уравнения (38) следует:

$$\left(\frac{dT}{dv} \right)_S = - \frac{2T}{3(1+\beta)(v-b)} = - \frac{T}{\gamma_v \left(\frac{dT}{dp} \right)_v}.$$

Пусть теперь единица массы вещества, первоначально находившаяся в капельном агрегатном состоянии, испаряется при постоянной температуре T и при соответствующем этой температуре давлении p насыщенного пара. Тогда в уравнении (38) следует положить $dT=0$. Общая теплота испарения будет, следовательно, если v и ρ означают удельные объем и плотность для капельного агрегатного состояния, а v' и ρ' — для парообразного состояния при той же температуре:

$$\int dQ = \frac{a}{v} - \frac{a}{v'} + \int p dv = a(\rho - \rho') + p(v' - v).$$

Последний член представляет работу, требуемую для преодоления действующего на газ внешнего давления. Если поэтому пренебречь плотностью пара по сравнению с плотностью жидкости, то работа разделения частиц жидкости

$$\mathfrak{I} = ap.$$

Постоянную a можно вычислить из отклонений разреженного и нагретого пара от закона Бойля-Шарля. Для жидкого состояния того же вещества отсюда можно получить так называемое внутреннее или молекулярное давление (т. е. разность между давлением, господствующим внутри жидкости вблизи ее поверхности, и давлением, господствующим снаружи у ее поверхности), которое равно ap^2 ; измеренная же в единицах работы теплота испарения жидкости (точнее, теплота разделения ее частиц) равна ap , — эту величину и можно сравнивать с опытом.

Последний результат не зависит от предположений, из которых мы получили уравнение ван-дер-Ваальса, и обуславливается только его видом, так что он оставался бы верным, если бы мы рассматривали это уравнение, как эмпирически заданное.

§ 22. Величина молекул

Приведенный в § 12 первой части метод определения величины молекул по Лошмидту можно усовершенствовать, вычислив постоянную b по отклонениям газа от закона Бойля-Шарля. Именно, мы можем теперь точно вычислить объем, действительно заполненный молекулами, содержащимися в единице массы, так как он равен $\frac{1}{4}b$, тогда как в первой части мы его лишь оценили, предположив, что объем сжиженного вещества не может быть меньше, чем общий объем содержащихся в нем молекул, и не должен быть также больше, чем их десятикратный объем.

Из формул (77) и (91) первой части для коэффициента трения газа получается значение

$$\Re = \frac{kpc}{\pi n \sigma^2 \sqrt{2}},$$

причем по формуле (89) первой части k мало отличается от $\frac{1}{3}$, если под c понимать среднюю скорость поступательного движения молекул газа. σ означает диаметр молекулы, p — массу единицы объема, n — число молекул в единице объема, так что p/n есть масса m молекулы,

Поэтому можно также написать:

$$\Re = \frac{kmc}{\pi\sigma^2 \sqrt{2}};$$

далее мы имеем:

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3m},$$

откуда

$$\sigma = \frac{3\Re b}{\sqrt{2} kc},$$

причем среднюю скорость c можно с достаточной точностью вычислить по формулам (7) и (46) первой части.

Я здесь воздержусь от приведения каких-либо численных данных, так как отбор возможно более надежных чисел невозможен без критики имеющихся экспериментальных данных, что совершенно чуждо цели этой книги [27].

§ 23. Связь с капиллярностью

Ван-дер-Ваальс получает член a/v^2 своей формулы немного более длинным путем, чем указанный нами в § 7; он действует совершенно аналогично тому, как Лаплас и Пуассон выводили основные уравнения капиллярности. Так как эта связь с капиллярностью не лишена значения, я здесь вкратце напомним первоначальный ход рассуждений ван-дер-Ваальса.

Последующие рассуждения могут применяться как к капельной жидкости, так и к газу, преимущественно, однако, к первой. Мы будем поэтому кратко называть рассматриваемое вещество «жидкостью». Мы примем, что притяжение двух его частиц с массами m и m' направлено по соединяющей их линии, является функцией расстояния f между ними и равно $mm'F(f)$. Мы положим

$$\int_f^\infty F(f) df = \chi(f), \quad \int_f^\infty f\chi(f) df = \psi(f),$$

так что $mm'\chi(f)$ есть работа, требующаяся для того, чтобы перенести частицы m и m' с расстояния f на очень

большое расстояние друг от друга. Сила $F(f)$ будет во всяком случае иметь отличные от нуля значения только на молекулярных расстояниях. Мы примем, что с увеличением f она убывает быстрее, чем отрицательная третья степень f , так что не только $F(f)$, но и $\chi(f)$ и $\psi(f)$ обращаются в нуль, если значение f не очень мало. Из наших предположений вытекает, что сила, действующая между частицами m и m' , равна $-mm' \frac{d\chi(f)}{df}$.

Построим теперь в жидкости шар K радиуса b ¹⁾, обозначим через $d\sigma$ элемент его поверхности и, далее, построим прямой цилиндр Z , расположенный вне шара, опирающийся на этот элемент поверхности и имеющий очень большую длину $B-b$. Центр O шара мы выберем за начало координат и положительную ось абсцисс направим по оси цилиндра.

Поставим теперь перед собой задачу найти притяжение dA , которое жидкость, содержащаяся в цилиндре Z , испытывает со стороны содержащейся в шаре K жидкости.

С этой целью построим в цилиндре Z элемент объема dZ , лежащий между сечениями с абсциссами x и $x+dx$. Его объем равен $d\sigma dx$, содержащаяся в нем масса жидкости равна, следовательно, $\rho d\sigma dx$, если ρ означает предполагаемую повсюду постоянной плотность жидкости.

Далее, из всего шара K мы вырежем концентрическую шаровую оболочку S , лежащую между шаровыми поверхностями с радиусами u и $u+du$, а из нее также вырежем кольцо R , для которого линия, соединяющая его точки с началом координат, образует с положительной осью абсцисс угол, лежащие между ϑ и $\vartheta+d\vartheta$. Объем кольца R равен $2\pi u^2 \sin \vartheta du d\vartheta$. Величина в ρ раз бóльшая будет, следовательно, равна содержащейся в нем массе.

Любая частица жидкости с массой m , лежащая в элементе объема dZ и имеющая абсциссу x , притягивается, таким

¹⁾ Не следует смешивать его с обозначенной так ранее постоянной b .

образом, к каждой частице m' , лежащей в кольце R и имеющей абсциссу x' , с силой

$$-mm' \frac{d\chi(f)}{df},$$

составляющая которой в направлении отрицательной оси абсцисс равна

$$-mm' \frac{d\chi(f)}{df} \frac{x-x'}{f} = -mm' \frac{d\chi(f)}{dx}.$$

Вся масса жидкости, содержащаяся в кольце R , притягивает жидкость, содержащуюся в элементе объема dZ , с силой

$$-2\pi\rho^2 d\phi dx u^2 \sin \vartheta du d\vartheta \frac{d\chi(f)}{dx}.$$

Таким образом, полное притяжение жидкости, содержащейся в цилиндре Z , к содержащейся в шаре K мы, выбирая порядок интегрирования так, как это удобнее всего для вычисления, можем записать в таком виде:

$$dA = -2\pi\rho^2 d\phi \int_0^b u du \int_b^B dx \frac{d}{dx} \int_0^\pi \chi(f) u \sin \vartheta d\vartheta.$$

При выполнении интегрирования по ϑ мы интегрируем только по шаровой оболочке S , а, следовательно, u мы должны считать постоянным. Вводя f вместо u в качестве переменной интегрирования, мы получаем, таким образом:

$$ux \sin \vartheta d\vartheta = f df,$$

и пределами для f будут $x-u$ и $x+u$. Следовательно,

$$\int_0^\pi \chi(f) u \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{x} [\psi(x-u) - \psi(x+u)],$$

причем ψ означает функцию, которая уже была так обозначена в начале этого параграфа.

Далее выполняется интегрирование по x , для чего в этом выражении полагается $x=B$ и из него вычитается

значение, которое получается, если в том же выражении положить $x = b$.

Следует иметь в виду, что функция ψ обращается в нуль, если только аргумент ее не имеет очень малого значения. B и b очень велики по сравнению с молекулярными размерами, причем B еще очень велико по сравнению с b , следовательно больше, чем все значения u , входящие в рассмотрение. Поэтому $\psi(B+u)$, $\psi(B-u)$ и $\psi(b+u)$ равны нулю. Отличные от нуля значения может принимать только $\psi(b-u)$, и мы получаем:

$$\int_b^B dx \frac{d}{dx} \int_0^\pi \chi(f) u \sin \vartheta d\vartheta = -\frac{1}{b} \psi(b-u);$$

следовательно,

$$dA = \frac{2\pi p^2 d\sigma}{b} \int_0^b u du \psi(b-u).$$

Если в определенном интеграле ввести переменную $z = b-u$, то он превращается в

$$b \int_0^b \psi(z) dz - \int_0^b z \psi(z) dz.$$

Так как $\psi(z)$ для очень больших значений z обращается в нуль, на верхнем пределе интеграла можно также писать ∞ вместо b . Если поэтому положить

$$a = 2\pi \int_0^\infty \psi(z) dz, \quad \alpha = \pi \int_0^\infty z \psi(z) dz, \quad (39)$$

то

$$\frac{dA}{d\sigma} = \alpha p^2 - \frac{2ap^2}{b}.$$

Если цилиндр Z равномерно окружен жидкостью, то, очевидно, все действующие на него силы взаимно уничтожаются. Поэтому жидкость, окружающая шар K , должна

действовать на жидкость, находящуюся в цилиндре, с точно такой же, но противоположно направленной силой, как жидкость, содержащаяся в шаре K . Если теперь убрать жидкость, находящуюся в шаре K , то останется масса жидкости, поверхностью которой является поверхность шара K . Тогда dA будет силой притяжения, с которой эта масса жидкости действует по направлению внутрь на цилиндр Z , расположенный внутри под элементом ее поверхности do и которая в § 2 была обозначена через $p_i do$.

Если поверхность плоская или ее радиус кривизны так велик, что $1/b$ можно пренебречь, то мы снова получаем значение $p_i = \alpha \rho^2$, найденное в § 7, но постоянную α мы можем выразить через закон притяжения молекул по формуле (39).

Член $-2\alpha \rho^2/b$ показывает, что это выражение нуждается в небольшой поправке, если поверхность искривлена. Эта поправка является, как известно, причиной капиллярных явлений, и если поверхность не имеет формы шара, то она принимает вид

$$-\alpha \rho^2 \left(\frac{1}{\mathfrak{R}_1} + \frac{1}{\mathfrak{R}_2} \right), \quad (40)$$

где $\mathfrak{R}_1$ и $\mathfrak{R}_2$ означают главные радиусы кривизны поверхности.

§ 24. Работа разделения молекул

Выразим теперь теплоту испарения через функцию χ . Построим вокруг частицы жидкости с массой m шаровой слой S , ограниченный шаровыми поверхностями с радиусами f и $f+df$, в котором, таким образом, находится масса жидкости $4\pi \rho f^2 df$. Если частицы жидкости m и m' первоначально находились на расстоянии f , то работа, которую нужно совершить для того, чтобы раздвинуть их на бесконечное расстояние, равна $mm'\chi(f)$. Следовательно, работа, требующаяся для того, чтобы перенести частицу m жидкости из центра шарового слоя S на очень большое расстояние от него, равна

$$4\pi \rho m f^2 \chi(f) df,$$

Вся работа, необходимая для того чтобы перенести частицу m жидкости из середины жидкости на очень большое расстояние от всех других частиц жидкости, равна, следовательно,

$$B = 4\pi r m \int_0^{\infty} f^2 \chi(f) df.$$

Если единица массы жидкости содержит n частиц, то $mn = 1$. Можно принять, что в паре каждая частица уже почти удалена из сфер действия всех остальных частиц; поэтому работа, затрачиваемая при испарении единицы массы жидкости на преодоление силы сцепления, равна

$$\mathfrak{E} = \frac{nB}{2} = 2\pi r \int_0^{\infty} f^2 \chi(f) df.$$

При испарении к этому еще, конечно, добавляется работа $\int p dv$, затрачиваемая на преодоление внешнего давления.

$\mathfrak{E}$ равно половине nB , так как работа отделения каждой частицы от каждой другой учитывается в выражении nB дважды.

В § 21 мы нашли для работы разделения $\mathfrak{E}$ значение ap , причем a дается первым из уравнений (39). Действительно, интегрирование по частям правой стороны этого уравнения дает:

$$\int_0^{\infty} \psi(z) dz = - \int_0^{\infty} z \frac{d\psi(z)}{dz} dz = \int_0^{\infty} z^2 \chi(z) dz.$$

Таким образом, ранее полученное значение $\mathfrak{E}$ совпадает с найденным сейчас.

Можно было бы выразить работу разделения $\mathfrak{E}$ непосредственно через интеграл первой из формул (39), если сперва вычислить работу отделения частицы массы от находящегося от нее на расстоянии h плоского слоя жидкости

толщины dh . Эта работа равна

$$2\pi\rho m dh \int_0^{\infty} r dr \chi(\sqrt{h^2 + r^2}) = 2\pi\rho m dh \int_h^{\infty} f\chi(f) df. \quad (41)$$

Чтобы получить полную работу разделения $\mathfrak{Z}$, нужно помножить это на n и проинтегрировать по h от нуля до бесконечности.

При помощи такой же формулы мы можем решить следующую задачу. Пусть задан цилиндр поперечного сечения 1; проведем где-нибудь в нем поперечное сечение AB и отыщем работу, требующуюся для того, чтобы отделить жидкость, находящуюся по одну сторону от этого сечения, от жидкости, находящейся по другую сторону.

Вычислим прежде всего работу отделения слоя толщины dx , находящегося на расстоянии x от дна сосуда и лежащего ниже сечения AB , от слоя толщины dh , находящегося выше AB . Эту работу мы найдем, положив в формуле (41) $m = \rho dx$. Она равна

$$2\pi\rho^2 dh dx \int_h^{\infty} f\chi(f) df.$$

Здесь h означает расстояние между обоими слоями. Это расстояние мы будем сначала считать постоянным и проинтегрируем по всем значениям x , совместимым с этим значением h . Если c означает расстояние от поперечного сечения AB до дна, то при постоянном h нужно интегрировать от $x = c - h$ до $x = c$, что дает:

$$2\pi\rho^2 dh \int_h^{\infty} f\chi(f) df \int_{c-h}^c dx = 2\pi\rho^2 h dh \int_h^{\infty} f\chi(f) df.$$

Интегрируя затем по всем возможным значениям h , т. е. от нуля до ∞ , получаем для всей работы отделения жидкости, находящейся выше AB , от находящейся ниже AB , значение

$$2\pi\rho^2 \int_0^{\infty} h dh \int_h^{\infty} f\chi(f) df = 2\pi\rho^2.$$

Так как при таком отделении поверхность жидкости увеличивается на две единицы, работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на единицу, должна быть вдвое меньше и равна, следовательно, αr^2 ¹⁾. Эта величина равна в то же время коэффициенту при

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

в основном уравнении капиллярности (40). Действительно, известно, что этот коэффициент представляет работу, требующуюся для увеличения поверхности жидкости на единицу.

Эти формулы станут значительно более громоздкими, если внести в них улучшение, которое Пуассон внес в теорию капиллярности Лапласа, учитывая изменения плотности при переходе от внутренних областей жидкости к ее поверхности. Все-таки вид получающихся уравнений остается тем же самым, изменяется только выражение постоянных через определенные интегралы. Так как теория капиллярности, как таковая, является здесь для нас второстепенной, мы не будем здесь на этом останавливаться и сошлемся только на относящуюся сюда работу Стефана ²⁾.

¹⁾ α означает величину, даваемую второй из формул (39).

²⁾ Stefan, Wien. Sitzungsber. (II) **94**, 4 (1886); Wied. Ann. **29**, 655 (1886).





ГЛАВА III

НУЖНЫЕ ДЛЯ ТЕОРИИ ГАЗОВ ТЕОРЕМЫ ОБЩЕЙ МЕХАНИКИ

§ 25. Молекулы как механические системы, характеризуемые обобщенными координатами

До сих пор во всех вычислениях, кроме относящихся к теплоемкости, мы рассматривали молекулы газа как совершенно упругие шары или как силовые центры и во всяком случае всегда как простые, далее не делимые частицы. Многие обстоятельства доказывают, что это предположение не дает точной картины действительности.

Все газы можно заставить светиться, и их свет обладает иногда удивительно сложным спектром. Для простых материальных точек это было бы невозможно; однако и колебания упругих шаров едва ли могли бы объяснить спектральные явления, и во всяком случае это было бы возможно только если бы были учтены внутренние движения упругого вещества, чего мы до сих пор не делали.

Далее, положения химии заставляют принять, что в химически сложных газах молекулы состоят из нескольких разнородных частей. Однако даже для молекул химически простых газов можно показать, что они должны состоять по меньшей мере из двух разделимых частей. Если, например, Cl и H соединяются в ClH , то получающийся газ ClH при той же температуре и том же давлении занимает точно такой же объем, что и употребленные газы Cl и H вместе.

Но по закону Авогадро (I часть, § 7) при равной температуре и равном давлении во всех газах в единице объема содержится равное число молекул; поэтому из одной молекулы Cl и одной молекулы H должны получиться две молекулы ClH . Следовательно, как молекула Cl , так и молекула H должны разделиться на две части. Половина молекулы Cl вместе с половиной молекулы H дает тогда молекулу ClH ; две другие половины обеих первоначальных молекул дают при этом другую молекулу ClH .

Для того чтобы учесть этот несомненно составной характер молекул газа, их представляют себе как системы известного числа материальных точек, которые опять-таки удерживаются вместе центральными силами. Однако при таком представлении получается плохое совпадение с опытом; напротив, для ряда газов, по крайней мере в тепловом отношении, получается хорошее совпадение с опытом, если предположить, что их молекулы являются твердыми тельцами, форма которых отличается от шарообразной. Для молекул этих газов связь между их частями представляется поэтому такой тесной, что в тепловом отношении они ведут себя как твердые тела, тогда как при других явлениях, повидимому, должны все-таки происходить колебания их составных частей друг относительно друга [28].

При таком положении вещей будет лучше всего, если мы придадим нашим представлениям о свойствах молекул такую общую форму, что все эти возможности будут в них содержаться как частные случаи. Таким путем мы во всяком случае получим механическую картину, обладающую наибольшей приспособляемостью к новым опытным данным.

Мы будем поэтому рассматривать молекулу как систему, относительно природы которой мы ничего не знаем, помимо того, что изменения ее состояния определяются общими механическими уравнениями Лагранжа и Гамильтона, и речь должна идти прежде всего о самом общем исследовании тех свойств механических систем, которые нам понадобятся в дальнейшем.

Пусть строение произвольной механической системы задано. Положение всех ее частей должно однозначно определяться μ независимыми переменными величинами

$p_1, p_2, \dots, p_\mu$, которые мы назовем обобщенными координатами. Так как геометрическая природа системы и размеры всех ее частей нам заданы, задана также и живая сила L системы как функция скоростей изменения координат. Пусть она будет однородной квадратичной функцией производных $p'_1, p'_2, \dots, p'_\mu$ координат по времени, коэффициенты которой сами опять-таки могут быть функциями координат. Частные производные функции L по p' называются моментами q [29], так что для каждого значения i

$$q_i = \frac{\partial L(p, p')}{\partial p'_i}.$$

Таким образом, q являются линейными функциями p' , коэффициенты которых снова могут быть функциями p . Можно, как известно, выразить обратно p' как функции q . Подставляя соответствующие значения в $L(p, p')$, получаем L как функцию p и q . Эта функция $L(p, q)$ также, следовательно, определяется геометрической природой системы.

Силы, действующие на различные части системы, также должны быть нам точно заданы. Они должны иметь силовую функцию V , являющуюся функцией одних только p , отрицательные частные производные которой по координатам должны давать силы, так что для любого произвольного смещения системы приращение dV этой функции представляет совершаемую системой работу. Если при этом кинетическая энергия системы увеличивается на dL , то согласно принципу сохранения энергии, $dV + dL = 0$.

Таким образом, как геометрическая природа рассматриваемой системы, так и совокупность действующих на нее сил заданы. Тем самым определены уравнения движения системы.

Если требуется определить действительные значения всех координат и моментов в какой-либо момент времени t , то должно быть еще задано начальное состояние системы. Можно задать значения, которые имели координаты и их производные по времени в начальный момент времени (в момент нуль). Но с тем же успехом можно задать значения координат и моментов в момент времени нуль, так

как моменты являются заданными функциями p' . Мы обозначим значения, которые координаты и моменты имели в момент времени нуль, через $P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_1, Q_2, \dots, Q_\mu$. Значения $p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_1, q_2, \dots, q_\mu$ координат и моментов в момент времени t следует рассматривать как заданные функции значений в момент нуль и протекшего времени t .

Так как L и V заданы как функции p и q , мы для каждого момента времени можем вычислить L и V как функции P, Q и t . Если мы это сделаем в интеграле

$$W = \int_0^t (L - V) dt,$$

то он также получится в виде функции начальных значений P, Q и протекшего времени t , так как P и Q определяют все движение, и интеграл можно вычислить, если еще задать время, на которое он распространяется.

Мы только что видели, что 2μ величин p, q заданы как функции P, Q и t , т. е., иными словами, существует 2μ уравнений между $4\mu + 1$ величинами p, q, P, Q и t . До сих пор мы считали, что эти 2μ уравнений определяют 2μ величин p, q как функции остальных. Мы можем, однако, считать, что эти уравнения разрешены относительно 2μ величин q, Q , так что 2μ величин q, Q выражены как функции $2\mu + 1$ остальных p, P, t . Мы будем пока отмечать функцию этих последних переменных чертой сверху. Таким образом, $\overline{q_i}$ означает, что величина q_i предполагается выраженной как функция p, P и времени t . Так как W мы знаем как функцию P, Q и t , мы можем также и в ней выразить Q как функцию p, P и t , вследствие чего и сама W (которую теперь следует обозначить $\overline{W}$) получится как функция p, P и t . Но, как известно ¹⁾,

$$\frac{\partial \overline{W}}{\partial p_i} = \overline{q_i}, \quad \frac{\partial \overline{W}}{\partial P_i} = -\overline{Q_i}.$$

¹⁾ К. Якоби, Лекции по динамике, 19 лекция, уравнение 4, ОНТИ, 1936.

Отсюда тотчас следует:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial P_j} = - \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial p_j}, \quad (42)$$

причем черточки означают только, что при дифференцировании по какому-либо p все прочие p , все P и также время должны рассматриваться как постоянные; то же самое относится к дифференцированию по какому-либо P . i и j могут, независимо друг от друга, принимать любые целые значения от 1 до μ .

§ 26. Теорема Лиувилля

Когда хотят исследовать кривую, уравнение которой содержит произвольный параметр, то часто представляют себе одновременно все кривые (если это возможно—даже изображают их одновременно на доске), для которых этот параметр в непрерывной последовательности принимает все его возможные значения, от наименьшего до наибольшего. Здесь мы имеем механическую систему, определенную заданными уравнениями движения, движение которой зависит еще от 2μ параметров P, Q . Точно так же как представляют себе кривую бесконечное число раз, каждый раз с другими значениями параметров, мы и здесь будем представлять себе нашу механическую систему бесконечное число раз, так что получится бесконечно много механических систем одинаковой природы, подчиненных тем же уравнениям движения, но исходящих из самых различных начальных значений. Среди этого бесконечно большого числа или семейства механических систем будут и такие, для которых начальные значения координат и моментов лежат в определенных, бесконечно близких пределах, например:

$$\left. \begin{aligned} P_1 \text{ и } P_1 + dP_1, P_2 \text{ и } P_2 + dP_2, \dots, P_\mu \text{ и } P_\mu + dP_\mu; \\ Q_1 \text{ и } Q_1 + dQ_1, Q_2 \text{ и } Q_2 + dQ_2, \dots, Q_\mu \text{ и } Q_\mu + dQ_\mu. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

После того как все эти системы будут в течение одинакового времени t двигаться согласно своим уравнениям движе-

ния, их координаты и импульсы будут лежать в пределах

$$\left. \begin{array}{l} p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, p_2 \text{ и } p_2 + dp_2, \dots, p_\mu \text{ и } p_\mu + dp_\mu; \\ q_1 \text{ и } q_1 + dq_1, q_2 \text{ и } q_2 + dq_2, \dots, q_\mu \text{ и } q_\mu + dq_\mu. \end{array} \right\} \quad (44)$$

Наша задача заключается в том, чтобы выразить произведение

$$dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu \quad (45)$$

через произведение

$$dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu. \quad (46)$$

Мы знаем, что q можно также представить как функции p, P и t . Поэтому в дифференциальном выражении (45) вместо p и q можно также ввести p и P . Время t раз навсегда входит как постоянная. Согласно известной теореме Якоби относительно так называемых функциональных определителей, отсюда прежде всего следует:

$$\begin{aligned} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \\ = D dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dP_1 dP_2 \dots dP_\mu, \end{aligned} \quad (47)$$

причем

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial q_1}{\partial P_1} & \frac{\partial q_1}{\partial P_2} & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial q_1}{\partial P_2} & \frac{\partial q_2}{\partial P_2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial P_1} & \frac{\partial q_2}{\partial P_1} & \dots & \dots \\ \frac{\partial q_1}{\partial P_2} & \frac{\partial q_2}{\partial P_2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (48)$$

Но точно так же, выражая Q как функции P, p и t , мы можем ввести в выражение (46) переменные p и P ; при этом мы получим:

$$\begin{aligned} dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu = \\ = \Delta dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu, \end{aligned} \quad (49)$$

причем

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial Q_1}{\partial p_1} & \frac{\partial Q_2}{\partial p_1} & \dots \\ \frac{\partial Q_1}{\partial p_2} & \frac{\partial Q_2}{\partial p_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (50)$$

Частные производные в функциональном определителе D следует понимать так, что q выражены как функции p , P и t , т. е. точно так, как ранее отмеченные чертой сверху. Мы будем поэтому снова их так же отмечать. То же самое относится и к частным производным в функциональном определителе Δ , в котором Q должны рассматриваться как функции тех же переменных p , P и t . Мы можем поэтому применять уравнения (42), и, так как определитель не меняет своего значения, если превратить горизонтальные ряды в вертикальные и наоборот, мы имеем:

$$\Delta = \begin{vmatrix} -\frac{\partial q_1}{\partial P_1} & -\frac{\partial q_2}{\partial P_1} & \dots \\ -\frac{\partial q_1}{\partial P_2} & -\frac{\partial q_2}{\partial P_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = (-1)^\mu D. \quad (51)$$

Так как здесь идет речь только о величине, а не о знаке, из уравнений (47), (49) и (51) уже следует желаемое соотношение:

$$\begin{aligned} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu &= \\ &= dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu. \end{aligned} \quad (52)$$

Мы все-таки получим и правильный знак, если учтем изменение знака, которое вызывается изменением порядка дифференциалов при переходе от формулы (47) к формуле (49).

Пусть в дифференциальном выражении вместо 2μ произвольных переменных $x_1, x_2, \dots, x_{2\mu}$ введены другие 2μ переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2\mu}$, связанные с первыми следующими уравнениями:

$$\xi_1 = x_{\mu+1}, \xi_2 = x_{\mu+2}, \dots, \xi_\mu = x_{2\mu}, \xi_{\mu+1} = x_1, \dots, \xi_{2\mu} = x_\mu.$$

Тогда, согласно теореме о функциональных определителях,

$$dx_1 dx_2 \dots dx_{2\mu} = \Theta d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{2\mu},$$

причем

$$\Theta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Но при перестановке каждых двух горизонтальных рядов определитель меняет свой знак; следовательно,

$$\Theta = (-1)^\mu \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = (-1)^\mu.$$

Если поэтому положить

$$x_1 = p_1, x_2 = p_2, \dots, x_{\mu+1} = P_1, x_{\mu+2} = P_2, \dots,$$

то

$$\xi_1 = P_1, \xi_2 = P_2, \dots, \xi_{\mu+1} = p_1, \xi_{\mu+2} = p_2, \dots$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dP_1 dP_2 \dots dP_\mu = \\ = (-1)^\mu dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu, \end{aligned}$$

и из (47) вытекает:

$$\begin{aligned} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \\ = (-1)^\mu D dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu. \end{aligned}$$

Следовательно, согласно уравнению (51),

$$\begin{aligned} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \\ = \Delta dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu, \end{aligned}$$

что вместе с уравнением (49) дает уравнение (52) уже с правильным знаком.

§ 27. О введении новых переменных в произведениях дифференциалов

Уравнение (52) является для дальнейшего основным уравнением. Прежде чем перейти к его применению, я, однако, хочу упомянуть об одной трудности, которая, правда, относится всецело к теории определенных интегралов, но там не всегда вполне разъясняется.

Я рассмотрю здесь самый общий случай. Пусть нам заданы n произвольных, в определенной области однозначных и непрерывных функций $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ от n независимых переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$. Пусть также и наоборот, x будут однозначными непрерывными функциями ξ . Если мы тогда положим:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial \xi_n}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \xi_n}{\partial x_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_n} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_n} & \dots & \frac{\partial \xi_n}{\partial x_n} \end{vmatrix},$$

то для дифференциалов имеет место уравнение

$$dx_1 dx_2 \dots dx_n = \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n. \quad (53)$$

По своей ясности смысл этого уравнения не оставляет желать лучшего, если ξ_1 является функцией только от x_1 , ξ_2 — только от x_2 и т. д. Если тогда из всех x изменится только x_1 , скажем, увеличится на dx_1 , то из всех ξ изменится также только ξ_1 ; его приращение пусть будет $d\xi_1$. Точно так же приращению x_2 на dx_2 соответствует приращение ξ_2 на $d\xi_2$ и т. д. Для определенных таким путем приращений x и ξ имеет тогда место уравнение (53). Дело обстоит значительно сложнее, если, как это вообще следует принимать, каждое ξ является функцией всех x .

Если тогда x_1 пробегает все возможные значения, лежащие между x_1 и $x_1 + dx_1$, тогда как x_2 имеет постоянное значение, лежащее между x_2 и $x_2 + dx_2$, точно так же

x_3 имеет постоянное значение, лежащее между x_3 и $x_3 + dx_3$, и таким же образом все дальнейшие x имеют постоянные значения, то вообще говоря, меняется отнюдь не одно только ξ_1 ; напротив, одновременно будут изменяться все ξ . Точно так же будут вообще изменяться все ξ , если только x_2 будет пробегать все значения от x_2 до $x_2 + dx_2$, а все остальные x будут оставаться постоянными, причем во втором случае каждое ξ получит совсем иное приращение, чем в первом. Мы, следовательно, имеем n различных приращений величины ξ_1 ; ни одно из них не равно величине, обозначенной в формуле (53) через $d\xi_1$. Точно так же не получилось бы уравнения (53), если бы под $d\xi_h$ мы понимали наибольшее приращение, которое ξ_h вообще может получить, если каждое значение x_1 , лежащее между x_1 и $x_1 + dx_1$, комбинировать с каждым значением x_2 , лежащим между x_2 и $x_2 + dx_2$, далее, каждую полученную таким образом пару значений x_1 и x_2 комбинировать с каждым значением x_3 , лежащим между x_3 и $x_3 + dx_3$, и т. д.

Чтобы ясно представить значение уравнения (53) в общем случае, мы должны поставить вопрос несколько шире. Это уравнение вообще имеет смысл только тогда, когда речь идет о преобразовании интегралов, распространяющихся на определенные области значений всех x , в другие, в которых вместо x введены переменные ξ .

Мы будем пользоваться следующими обозначениями: Пусть значение каждой из переменных x задано; тем самым определены значения всех ξ . Мы назовем их значениями ξ , соответствующими заданным x . Под областью G значений x мы понимаем совокупность систем значений этих переменных, ограниченную следующим образом. К этой области следует прежде всего отнести все вещественные значения x_1 , лежащие между двумя произвольно заданными пределами x_1^0 и x_1^1 . К каждому значению x_1 , лежащему между этими границами, следует присоединить все вещественные значения второй переменной x_2 , лежащие также между произвольно заданными пределами x_2^0 и x_2^1 , причем x_2^0 и x_2^1 могут быть непрерывными функциями значения x_1 , к которому присоединены данные значения x_2 . Точно так же

к каждой паре значений x_1 и x_2 , удовлетворяющей установленным сейчас условиям, присоединяются все значения x_3 , лежащие между x_3^0 и x_3^1 , причем x_3^0 и x_3^1 могут быть непрерывными функциями x_1 и x_2 и т. д.¹⁾ Тогда известно, что понимают под определенным интегралом

$$\int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

распространенным на всю область G . Эта область значений называется всесторонне (по всем n измерениям) бесконечно мало протяженной, или, короче, всесторонне (n -кратно) бесконечно малой, если разность $x_1^1 - x_1^0$, затем разность $x_2^1 - x_2^0$ для любого значения x_1 , разность $x_3^1 - x_3^0$ для любой пары значений x_1 и x_2 и т. д. — все бесконечно малы. Если $n = 2$, то x_1 и x_2 можно представить как координаты точки на плоскости; каждой области значений соответствует тогда ограниченный участок плоскости; для $n = 3$ каждую область значений можно представить ограниченным объемом в пространстве.

Но каждой системе значений x , лежащих в области G , соответствует система значений ξ . Под областью g значений ξ , соответствующей области G значений x , мы понимаем совокупность всех систем значений ξ , соответствующих всем системам значений x , лежащих в области G .

После установления этих определений теорему Якоби о функциональных определителях можно сформулировать следующим, совершенно недвусмысленным образом.

Пусть будет задана произвольная однозначная непрерывная функция независимых переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$. Мы обозначим ее $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Если мы выразим в ней $x_1, x_2, \dots, x_n$ через $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$, то функция $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ превратится в $F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$, так что тождественно

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n).$$

¹⁾ Нарушения непрерывности должны ограничиваться отдельными точками.

Отсюда, однако, отнюдь не следует, что

$$\begin{aligned} \int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = \\ = \int \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n, \end{aligned}$$

если первый интеграл распространен на произвольную область G значений x , а последний — на соответствующую область g значений ξ . Напротив, если функциональный определитель

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

мы снова обозначим через D , то распространенный на область G n -кратный определенный интеграл

$$\int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

всегда равен распространенному на соответствующую область g n -кратному определенному интегралу

$$\int \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n^1).$$

¹⁾ Аналогично, разумеется,

$$\begin{aligned} \int \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \\ = \int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) D \cdot dx_1 dx_2 \dots dx_n, \\ \int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = \\ = \int \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \Delta \cdot d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n, \\ \int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) \frac{1}{\Delta} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \\ = \int \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n, \end{aligned}$$

Если для рассматриваемых значений ξ являются непрерывными функциями от x и область G n -кратно бесконечно мала, то такова же и область g , и значения функций f и F , а также функционального определителя можно рассматривать во всей области как постоянные. Так как, к тому же, значение обеих функций одно и то же, на это значение можно сократить, и тогда получается:

$$\frac{1}{D} \int \int \dots d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \int \int \dots dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (54)$$

Кирхгоф действительно пишет уравнение в этой форме²⁾. Вообще, однако, принято, как мы это и делали в предыдущем параграфе, писать просто

$$\frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

При этом, строго говоря, под $dx_1 dx_2 \dots dx_n$ следует понимать n -кратный интеграл этой величины по произвольной n -кратно бесконечно малой области G , а под $d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n$ — n -кратный интеграл этой величины по соответствующей области g . Так как теорема будет применяться только для вычисления определенных интегралов, распространенных на конечные области, и их всегда можно разбить на бесконечно большое число интегралов, распространенных на бесконечно малые области, всегда полу-

где

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial x_2}{\partial \xi_1} & \dots \\ \frac{\partial x_1}{\partial \xi_2} & \frac{\partial x_2}{\partial \xi_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Все интегралы по x распространяются на произвольную область G , интегралы по ξ — на соответствующую область g .

1) Соответственно $\Delta \int \int \dots d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \int \int \dots dx_1 dx_2 \dots dx_n$.

2) Kirchhoff, Vorles. über Theorie d. Wärme, 1894, стр. 143.

чатся правильные результаты, если записать уравнения в виде

$$\frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

$$F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Тогда

$$F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \cdot \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n =$$

$$= f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

и отсюда вытекает:

$$\int \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \cdot \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n =$$

$$= \int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

Первое из этих уравнений имеет следующий смысл. Каждый n -кратный определенный интеграл, распространенный на все x , может быть разбит на бесконечное число интегралов, распространенных на n -кратно бесконечно малые области. Если в качестве переменных интегрирования ввести ξ , то в каждой из этих областей, а следовательно, и во всей области интегрирования произведение $dx_1 dx_2 \dots dx_n$ следует заменить на

$$\frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n.$$

§ 28. Применение к формулам § 26

Если в § 26 воспользоваться этой точной формулировкой, то вместо того чтобы говорить «для определенных систем начальные значения координат и моментов лежат между

$$P_1 \text{ и } P_1 + dP_1, \dots, Q_\mu \text{ и } Q_\mu + dQ_\mu»,$$

следовало бы сказать: «эти начальные значения лежат в 2μ -кратно бесконечно малой области

$$G = \int dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu».$$

Вместо того чтобы говорить: «тогда в момент t значения лежат между p_1 и $p_1 + dp_1$, ..., q_μ и $q_\mu + dq_\mu$ », следовало бы, соответственно, применить выражение: «они лежат в соответствующей области»

$$g = \int dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu.$$

При этом ради краткости интегрирование по всей рассматриваемой области выражается одним единственным знаком интегрирования.

Соответствующая области G область g охватывает все комбинации значений, которые принимают переменные после считаемого постоянным времени t , если в начальный момент они имели значения, попадающие в область G . Все заключения предшествующего параграфа остаются тогда неизменными, только вместо простых произведений дифференциалов всюду войдут интегралы этих произведений по всесторонне бесконечно малым областям. Уравнение (52) в этой более точной форме гласит:

$$\begin{aligned} \int dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \\ = \int dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu. \end{aligned} \quad (55)$$

Мы видим, таким образом, что в заключение ничего не изменяется, только перед каждым дифференциальным выражением стоит еще знак интегрирования, выражающий интегрирование по соответствующей бесконечно малой области.

Если требуется еще привести пример, то под x можно подразумевать пространственные полярные координаты r , ϑ , φ , под ξ — прямоугольные координаты x , y , z точки. Область значений, для которой x , y и z лежат между

$$x \text{ и } x + dx, \quad y \text{ и } y + dy, \quad z \text{ и } z + dz,$$

определяется параллелепипедом. Будем придавать переменным ϑ и φ различные пары значений, которым должны соответствовать все точки, лежащие внутри этого параллелепипеда. Пределы r и $r + dr$, между которыми лежит r для всех точек, лежащих внутри параллелепипеда, и кото-

рые соответствуют какой-либо определенной из этих пар значений, вовсе не будут одни и те же для всех пар значений. Какое же из этих dr имеется в виду в уравнении

$$dx dy dz = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial \vartheta} & \frac{\partial y}{\partial \vartheta} & \frac{\partial z}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial x}{\partial \varphi} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} dr d\vartheta d\varphi = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi,$$

которое совсем не будет выполняться, если под dr понимать наибольшую из разностей значений r , которые могут быть у точек, лежащих внутри этого параллелепипеда, и $d\vartheta$ и $d\varphi$ истолковать подобным же образом? Это уравнение имеет в действительности следующий смысл. Определенный интеграл

$$\iiint dx dy dz,$$

распространенный на произвольную трижды бесконечно малую область, имеет то же самое значение, что и интеграл

$$\iiint r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi,$$

распространенный на соответствующую область; именно, оба они равны объему, заполненному всеми точками области. Было бы, напротив, совершенно неверно положить

$$\iiint dx dy dz = \iiint dr d\vartheta d\varphi,$$

если и здесь оба интеграла распространяются на соответствующие области.

Из отдельных примеров, которые были рассчитаны¹⁾ для того, чтобы сделать наглядным смысл уравнений (52) и (55), мы укажем здесь наиболее простые. Пусть материальная точка с массой 1 движется в направлении оси

¹⁾ Boltzmann, Wien. Sitzungsber. 74, 508 (1876); Bryan, Phil. Mag. (5) 39, 531 (1895).

абсцисс под действием постоянной силы, имеющей то же направление и сообщаящей ей ускорение γ . Здесь под переменными, которые в начале этого параграфа мы называли x , мы будем понимать начальную абсциссу X и начальную скорость U материальной точки, под ξ — абсциссу x и скорость u по истечении неизменно заданного времени t . Таким образом,

$$x = X + Ut + \frac{\gamma t^2}{2}, \quad u = U + \gamma t. \quad (56)$$

Так как мы имеем только две переменные, мы можем как их начальные значения, так и значения в момент t представить точкой на плоскости, абсцисса которой равна абсциссе материальной точки, а ордината — ее скорости. Все точки прямоугольника со сторонами dX и dU представляют собой двукратно бесконечно малую область переменных x , т. е. они представляют все возможные материальные точки, для которых в начальный момент координата и скорость лежали между

$$X \text{ и } X + dX \quad \text{и} \quad U \text{ и } U + dU.$$

Соответствующая этой области G область g переменных ξ охватывает координаты x и скорости u , которые имеют все эти материальные точки по истечении рассматриваемого как постоянное времени t . Согласно уравнениям (56) u больше, чем U , просто на постоянную γt . Напротив, разность $x - X$ тем больше, чем больше U . Легко поэтому видеть, что область g является косоугольным параллелограммом, основание которого равно dX и высота dU ; следовательно, как это и должно быть согласно уравнению (52), он по площади равен прямоугольнику $G = dX dU$.

§ 29. Второе доказательство теоремы Лиувилля

Мы дадим еще другое доказательство уравнения (52) или (55), причем мы будем переходить не непосредственно от времени нуль к времени t , а сперва от времени t к бесконечно близкому времени $t + \delta t$. В то же время мы, однако, несколько обобщим теорему, не предполагая относительно

нашей независимой переменной, что она непременно является временем. Мы обозначим ее через s и оставим совершенно неопределенной, хотя для наглядности мы всегда можем представлять себе независимую переменную как время. Произвольные зависимые переменные $s_1, s_2, \dots, s_n$ должны определяться, как функции независимой переменной s , дифференциальными уравнениями

$$\frac{\delta s_1}{\delta s} = \frac{\sigma_1}{\sigma}, \quad \frac{\delta s_2}{\delta s} = \frac{\sigma_2}{\sigma}, \quad \dots, \quad \frac{\delta s_n}{\delta s} = \frac{\sigma_n}{\sigma}. \quad (57)$$

Здесь σ должны быть явно заданы, как функции $s, s_1, s_2, \dots, s_n$. Так как букву d мы хотим сохранить для другого рода приращений, приращение независимой переменной мы обозначили через δs , соответствующие приращения зависимых переменных — через $\delta s_1, \delta s_2, \dots, \delta s_n$.

Для системы материальных точек δs было бы тождественно с приращением δt времени. Под $\delta s_1, \delta s_2, \dots, \delta s_n$ следовало бы понимать как приращения $\delta x_1, \delta y_1, \dots$ координат, так и приращения $\delta u_1, \delta v_1, \dots$ составляющих скоростей за время δt . Так, например, было бы $\delta x_1 = u_1 \delta t$.

Значения зависимых переменных $s_1, s_2, \dots, s_n$ должны определяться как однозначные функции независимой переменной s их начальными значениями

$$S_1, S_2, \dots, S_n, \quad (58)$$

относящимися к какому-либо определенному s , например $s=0$, и раз навсегда неизменно заданными дифференциальными уравнениями (57).

Мы можем мысленно представить себе все значения зависимых переменных, которые при заданных начальных значениях относятся ко всем возможным значениям независимой переменной s . Совокупность всех этих значений мы будем называть последовательностью значений. Она соответствует всему ходу движения механической системы, которая начинает свое движение, исходя из определенного начального состояния.

В последовательности значений, исходящей из начальных значений (58) для определенного значения s независимой

переменной, зависимые переменные должны принимать значения

$$s_1, s_2, \dots, s_n, \quad (59)$$

а для бесконечно мало отличающегося значения $s + \delta s$ независимой переменной — значения

$$s'_1 = s_1 + \delta s_1, \quad s'_2 = s_2 + \delta s_2, \dots, s'_n = s_n + \delta s_n. \quad (60)$$

Для краткости мы будем называть значения (59) значениями зависимых переменных, «соответствующими начальным значениям (58) для s » (для значения s независимой переменной). Значения (60) мы должны поэтому называть значениями зависимых переменных, соответствующими начальным значениям (58) для $s + \delta s$. Согласно дифференциальным уравнениям (57), значения (59) и (60) связаны уравнениями:

$$s'_1 = s_1 + \frac{\sigma_1}{\sigma} \delta s, \quad s'_2 = s_2 + \frac{\sigma_2}{\sigma} \delta s, \dots, s'_n = s_n + \frac{\sigma_n}{\sigma} \delta s, \quad (61)$$

причем в заданные функции $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ следует подставить значения (59) зависимых переменных и соответствующее значение независимой переменной.

Мы пойдем еще дальше и вместо одной последовательности представим себе все возможные последовательности значений, исходящие из всех возможных начальных значений. Из всех этих последовательностей мы, однако, выделим только те, для которых начальные значения лежат в пределах

$$S_1 \text{ и } S_1 + dS_1, \quad S_2 \text{ и } S_2 + dS_2, \dots, S_n \text{ и } S_n + dS_n,$$

или в как-нибудь иначе ограниченной n -кратно бесконечно малой области G ¹⁾, в которой лежат также и значения (58). Значения зависимых переменных, «соответствующие для s » всем начальным значениям, лежащим в области G , снова образуют n -кратно бесконечно малую область — назовем ее областью g .

¹⁾ Смысл этого выражения подробно разъяснен в § 27.

Областью же g' мы назовем область, охватывающую все значения зависимых переменных, «соответствующие при $s + \delta s$ » всем начальным значениям, лежащим в области G . Интеграл произведения $ds_1 ds_2 \dots ds_n$ дифференциалов всех зависимых переменных, распространенный на всю область g , обозначим просто через

$$\int ds_1 ds_2 \dots ds_n;$$

тот же самый интеграл, но распространенный на область g' , — через

$$\int ds'_1 ds'_2 \dots ds'_n.$$

Эти интегралы означают, следовательно, интегрирование по всем последовательностям значений, исходящим из n -кратно бесконечно малой области G . Тогда, согласно уравнению (54),

$$\int ds'_1 ds'_2 \dots ds'_n = D \int ds_1 ds_2 \dots ds_n, \quad (62)$$

причем под D опять понимается функциональный определитель

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} & \frac{\partial s'_2}{\partial s_1} & \dots \\ \frac{\partial s'_1}{\partial s_2} & \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

При составлении частных производных в этом определителе как s , так и $s + \delta s$, а следовательно, и δs следует рассматривать как постоянные, так как s для всех последовательностей значений, по которым здесь производится интегрирование, имеет одно и то же значение, и точно так же δs . Из уравнения (61) вытекает поэтому:

$$\frac{\partial s'_1}{\partial s_1} = 1 + \frac{\delta s}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} - \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_1} \right), \quad \frac{\partial s'_1}{\partial s_2} = 1 + \frac{\delta s}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial s_2} - \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_2} \right)$$

и т. д.

Если пренебречь членами, умноженными на высшие степени бесконечно малой величины δs , то

$$\begin{aligned} D &= 1 + \frac{\delta s}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} \right) - \\ &\quad - \frac{\delta s}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_1} + \dots + \frac{\sigma_n}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_n} \right) = \\ &= 1 + \frac{\delta \tau}{\tau} - \frac{\delta \sigma}{\sigma} = \frac{\tau'}{\sigma'} \cdot \frac{\sigma}{\tau}, \end{aligned}$$

где

$$\tau = e^{\int \frac{\delta s}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} \right)}. \quad (63)$$

Штрих сверху всегда означает, что соответствующее значение относится к значению $s + \delta s$ независимой переменной, тогда как в качестве начальных значений берутся значения (58). Уравнение (62) можно поэтому записать в виде

$$\frac{\sigma'}{\tau'} \int ds'_1 ds'_2 \dots ds'_n = \frac{\sigma}{\tau} \int ds_1 ds_2 \dots ds_n. \quad (64)$$

Подобно тому как мы здесь переходили от значения s независимой переменной к значению $s + \delta s$, мы можем переходить также и от значения $s + \delta s$ к $s + 2\delta s$, от $s + 2\delta s$ к $s + 3\delta s$ и т. д., а также и от $s - \delta s$ к s и т. д. Мы можем, например, все значения, относящиеся к значению $s + 2\delta s$ независимой переменной, исходящие из начальных значений (58), обозначать двумя штрихами сверху.

Пусть g'' будет область, охватывающая все значения зависимых переменных, соответствующие лежащим в области G начальным значениям для значения $s + 2\delta s$ независимой переменной. Пусть, далее

$$\int ds''_1 ds''_2 \dots ds''_n$$

означает интеграл произведения дифференциалов всех зависимых переменных, распространенный на область g'' .

Тогда, подобно тому как мы получили уравнение (64), мы находим:

$$\begin{aligned}\frac{\sigma''}{\tau''} \int ds_1'' ds_2'' \dots ds_n'' &= \frac{\sigma'}{\tau'} \int ds_1' ds_2' \dots ds_n' = \\ &= \frac{\sigma}{\tau} \int ds_1 ds_2 \dots ds_n.\end{aligned}$$

Так как аналогичное уравнение имеет место для всех предшествующих и последующих приращений независимой переменной s , имеем вообще:

$$\frac{\sigma}{\tau} \int ds_1 ds_2 \dots ds_n = \frac{\sigma_0}{\tau_0} \int dS_1 dS_2 \dots dS_n. \quad (65)$$

Здесь σ_0 и τ_0 — значения σ и τ при $s=0$; $\int dS_1 dS_2 \dots dS_n$ означает интеграл произведения дифференциалов всех независимых переменных, распространенный на область G .

Сразу же видно, что уравнение (55) является тем частным случаем уравнения (65), который получается, если под переменной s опять понимать время, а под $s_1, s_2, \dots, s_n$ — обобщенные координаты $p_1, p_2, \dots, p_\mu$ и моменты $q_1, q_2, \dots, q_\mu$ произвольной механической системы. Действительно, если, как в § 25, L и V означают кинетическую и потенциальную энергию механической системы и если положить $L + V = E$, то уравнения Лагранжа для механической системы гласят:

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial q_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial p_i} \quad (66)$$

Знак d имеет здесь то же значение, что и знак δ в наших прежних выкладках. Мы должны поэтому в предшествующих

1) Якоби, Лекции по динамике, 9 лекция, уравнение 8, ОНТИ, 1936, Thomson и Tait, Nat. phil., т. I, ч. 1, стр. 307, Rausenberger, Mechanik, Leipzig, 1888, т. I, стр. 200. [См. также Г. К. Сулов, Теоретическая механика, гл. XXXIII, Гостехиздат, 1946. *Ред.*]

формулах положить $n = 2\mu$, $\sigma = 1$, $s = t$,

$$s_i = p_i, \quad \sigma_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} \quad \text{при } 1 \leq i \leq \mu,$$

$$s_i = q_i, \quad \sigma_i = -\frac{\partial E}{\partial p_i} \quad \text{при } \mu + 1 \leq i \leq 2\mu.$$

Поэтому

$$\frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} = 0, \quad \tau = \text{const},$$

и уравнение (65) тотчас переходит в уравнение (55).

Соображения, совершенно аналогичные содержанию этого параграфа, впервые были развиты Лиувиллем¹⁾ и затем Якоби (последним в его «Лекциях по динамике», при выводе теоремы о последнем множителе). Однако к статистическому исследованию движения во времени одной системы и семейства одновременно существующих систем они были впервые применены автором этой книги и затем Максвеллом²⁾.

§ 30. Теорема Якоби о последнем множителе

Так как все необходимые уравнения у нас сейчас как раз под рукой, мы выведем здесь еще, хотя и не стоящую в непосредственной связи с дальнейшим, теорему о последнем множителе³⁾.

Обозначим через

$$\varphi_i(s, s_1, s_2, \dots, s_n) = \text{const}, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

n интегралов дифференциальных уравнений (57). Пусть начальным значениям (58) соответствуют значения $a_1, a_2, \dots, a_n$ постоянных интегрирования, так что

$$\varphi_i(0, S_1, S_2, \dots, S_n) = a_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (67)$$

¹⁾ Liouv. journ. 3, 348.

²⁾ Boltzmann, Wien. Sitzungsber. (II) 63, 397, 679 (1871); 58, 517 (1868); Maxwell, On Boltzmann's theorem, Cambr. phil. trans. XII, 3, 547 (1879); Scient. Pap. II, стр. 713.

³⁾ См. Г. К. С у л о в, Теоретическая механика, гл. XL. Ред.

Всем начальным значениям зависимых переменных, лежащих внутри области, которую в предыдущем параграфе мы назвали областью G , соответствуют определенные значения постоянных интегрирования a , опять образующие n -кратно бесконечно малую область, которую мы назовем областью A .

$$\int da_1 da_2 \dots da_n$$

должен означать интеграл произведения дифференциалов постоянных интегрирования, распространенный на всю область A . Так же как и в предыдущем параграфе, значения зависимых переменных, соответствующие начальным значениям (58) «для значения s независимой переменной», мы будем обозначать через $s_1, s_2, \dots, s_n$. Следовательно,

$$\varphi_i(s, s_1, s_2, \dots, s_n) = a_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (68)$$

причем величины a имеют те же значения, что и в уравнении (67).

Точно так же как в предыдущем параграфе, через g мы обозначим область, образованную всеми значениями зависимых переменных, которые соответствуют всем лежащим в области G начальным значениям для значения s независимой переменной; через

$$\int ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

— интеграл произведения дифференциалов зависимых переменных, распространенный на область g , и через

$$\int dS_1 dS_2 \dots dS_n$$

— соответствующий интеграл по области G . Но a связаны с s уравнением (67), а с $s_1, \dots, s_n$ — уравнениями (68), в которых s следует рассматривать как постоянные; следовательно,

$$\int da_1 da_2 \dots da_n = \Delta_0 \int dS_1 dS_2 \dots dS_n = \Delta \int ds_1 ds_2 \dots ds_n,$$

где

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_1} & \dots \\ \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} & \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix},$$

а Δ_0 представляет значение Δ при $s = 0$. Поэтому, согласно уравнению (65),

$$\frac{\Delta \tau}{\sigma} = \frac{\Delta_0 \tau_0}{\sigma_0} = C.$$

Выражения Δ_0 , τ_0 и σ_0 зависят только от начальных значений зависимых переменных или, если угодно, от постоянных интегрирования a , но не от значения s ; следовательно, C зависит также только от этих величин.

Будем теперь считать, что мы уже знаем все интегралы, за исключением одного, $\varphi_1 = a_1$. Уравнение

$$\int da_1 da_2 \dots da_n = \Delta \int ds_1 ds_2 \dots ds_n \quad (69)$$

справедливо при любом значении s . Мы будем считать, что s придано в нем произвольное постоянное значение, и подставим в определенные интегралы справа и слева переменные $s_1, a_2, a_3, \dots, a_n$; так как считается, что s задано постоянным, они являются однозначными функциями как $a_1, a_2, \dots, a_n$, так и $s_1, s_2, \dots, s_n$. Мы получаем, таким образом:

$$\int ds_1 ds_2 \dots ds_n = \frac{1}{\Delta_1} \int ds_1 da_2 \dots da_n,$$

причем в

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_2} & \dots \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_3} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} & \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix}$$

при частном дифференцировании s и s_1 всегда должны рассматриваться как постоянные. В интеграле же с левой

стороны уравнения (69) следует положить

$$da_1 = ds_1 \cdot \frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s_1}.$$

Так как область интегрирования n -кратно бесконечно мала, последний множитель можно вынести из-под интеграла и, сократив на $\int ds_1 da_2 da_3 \dots da_n$, мы получаем:

$$\frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s_1} = \frac{\Delta}{\Delta_1} = C \frac{\sigma}{\Delta_1 \tau}. \quad (70)$$

Если, однако, все интегралы, кроме φ_1 , известны, то с их помощью в последнем, еще не проинтегрированном дифференциальном уравнении

$$\delta s_1 = \delta s \frac{\sigma_1}{\sigma} \quad (71)$$

можно выразить величины $s_2, s_3, \dots, s_n$ через s, s_1 и постоянные $a_2, a_3, \dots, a_n$, и тогда выражение (70) является интегрирующим множителем этого последнего дифференциального уравнения. При умножении на него левая сторона уравнения превращается в

$$\frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s_1} \delta s_1.$$

Следовательно, правая сторона должна превратиться в

$$- \frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s} \delta s.$$

Это и есть теорема Якоби о последнем множителе. Так как C является функцией только постоянных интегрирования, $\sigma/\Delta_1 \tau$ и есть интегрирующий множитель дифференциального уравнения (71)

σ задано. Δ_1 можно вычислить, если все интегралы, кроме φ_1 , известны. Правда, τ вообще неизвестно, но его часто можно случайно найти, как, например, в тех механических задачах, в которых оно сводится к постоянной.

Если уравнения движения (66) материальной системы явно времени не содержат, то и после исключения

дифференциала времени они имеют вид (57), причем, однако, теперь s является одной из координат, например p_1 . Тогда

$$\sigma = \frac{\partial E}{\partial q_1}, \quad \sigma_i = \frac{\partial E}{\partial q_i}, \quad \dots, \quad \sigma_n = -\frac{\partial E}{\partial p_n},$$

и уравнение

$$\frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} = 0,$$

из которого следует $\tau = \text{const}$, всегда имеет место. Поэтому для дифференциального уравнения сразу можно найти интегрирующий множитель, который выражает дифференциал последней координаты через дифференциалы остальных координат и моментов, если эти координаты и моменты уже найдены посредством исключения времени, как функции постоянных интегрирования и двух последних координат. В большинстве применений, которые Якоби делает для принципа последнего множителя, общие уравнения применяются именно таким образом.

§ 31. Введение дифференциала энергии

Прежде чем перейти к специальным применениям в теории газов, мы выведем некоторые общие теоремы.

Вернемся к рассмотренному уже в § 26 бесконечному семейству одинаковых механических систем. Пусть опять состояние каждой из них описывается переменными, введенными в § 25. Как и прежде, пусть L будет кинетическая энергия системы, V — потенциальная, $E = L + V$ — полная энергия. Мы предположим, что системы — так называемые консервативные, т. е. для каждой из них в течение всего ее движения E остается постоянной. Для этого диссипативные силы, как трение, сопротивление среды и т. п., вообще должны быть исключены, и в каждой системе либо должны действовать только внутренние силы, либо, если имеются внешние силы, то они должны исходить от неподвижных, неизменных во времени масс. Силы вообще должны зависеть только от положения; следовательно, V должна быть функцией (и притом однозначной) только от координат $p_1, \dots, p_n$.

Значения

$$p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_1, \dots, q_\mu, \quad (72)$$

которые принимают координаты и моменты в момент времени t для системы, для которой в начальный момент времени (в момент времени нуль) они имели значения

$$P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_1, \dots, Q_\mu, \quad (73)$$

мы назовем соответствующими этим начальным значениям. Начальными значениями (73) определяется также и значение E энергии системы, которое мы также назовем энергией, соответствующей этим начальным значениям. Так как системы консервативны, энергия каждой системы в любой более поздний момент времени t имеет то же значение, что и в начальный момент.

Рассмотрим теперь все системы, исходящие из начальных значений, заполняющих какую-либо 2μ -кратно бесконечно малую область G , включающую в себя значения (73). Областью g назовем область, заполненную значениями координат и моментов, к которым придут все эти системы по истечении какого-то определенного, одинакового для всех систем времени t . Интеграл произведения дифференциалов координат и моментов, распространенный на область G , мы будем обозначать

$$\int dP_1 \dots dQ_\mu, \quad (74)$$

а такой же интеграл, распространенный на область g , —

$$\int dp_1 \dots dq_\mu. \quad (75)$$

Тогда прежде всего согласно уравнению (55),

$$\int dP_1 \dots dQ_\mu = \int dp_1 \dots dq_\mu. \quad (76)$$

В каждом из этих интегралов вместо одного из дифференциалов, например вместо дифференциала первого момента q_1 , мы можем ввести дифференциал энергии E . При этом как время t , которое при всех этих интегрированиях

играет роль постоянной, так и все координаты и все прочие моменты мы должны рассматривать как постоянные. Мы получаем, таким образом:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial q_1} dq_1,$$

где при частном дифференцировании указанные сейчас величины нужно считать постоянными. Но

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial V}{\partial q_1} + \frac{\partial L}{\partial q_1}.$$

Так как V является функцией только координат, первое слагаемое справа равно нулю; далее, если мы дифференцирование по времени снова будем обозначать штрихом, то, как известно,

$$\frac{\partial L}{\partial q_1} = p_1'.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = p_1'$$

и

$$dE = p_1' dq_1.$$

Точно так же

$$dE = P_1' dQ_1,$$

где P_1' — значение, которое производная p_1 по времени имеет в начальный момент времени. Подстановка этих значений в уравнение (76) дает:

$$\begin{aligned} \frac{1}{p_1'} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu dE = \\ = \frac{1}{P_1'} \int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu dE. \quad (77) \end{aligned}$$

Это уравнение справедливо, на какие бы области ни распространялось интегрирование, если только эти области 2μ -кратно бесконечно малы и g является областью, соот-

1) Якоби, Лекции по динамике, 9 лекция, уравнение 4.

ветствующей области G . Мы можем поэтому выбрать область G так, чтобы при всех значениях прочих переменных энергия лежала между одними и теми же пределами E и $E + dE$, тогда как остальные переменные, а именно:

$$\begin{aligned} &\text{координаты } p_1, \dots, p_\mu \\ &\text{и моменты } q_2, \dots, q_\mu. \end{aligned} \quad (78)$$

лежали в произвольной $(2\mu - 1)$ -кратно бесконечно малой области G_1 , включающей значения

$$P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu. \quad (79)$$

Один момент Q_1 при этом опущен, так как он уже определен значениями переменных (78) и энергии.

Для всех систем, удовлетворяющих этим начальным условиям, по истечении времени t энергия опять будет лежать между теми же пределами; пусть $(2\mu - 1)$ -кратно бесконечно малая область, заполненная значениями, которые переменные (78) будут теперь иметь для наших систем, называется областью g_1 . Она, конечно, включает значения координат и импульсов, соответствующие для времени t начальным значениям (79). Если выбрать область таким образом, то, как видим, с обеих сторон уравнения (77) можно вынести dE из-под интеграла и затем сократить на него; это дает:

$$\begin{aligned} \frac{1}{p_1'} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu = \\ = \frac{1}{P_1'} \int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu. \end{aligned} \quad (80)$$

Здесь слева интеграл распространяется на область g_1 , справа — на область G_1 , тогда как E постоянна.

Уравнение (80) имеет, таким образом, следующий смысл. Мы рассматриваем очень много систем, для которых энергия имеет одно и то же значение E , тогда как значения переменных (78) в начальный момент времени лежат в $(2\mu - 1)$ -кратно бесконечно малой области G_1 , а недостающий момент q_1 определяется принятым значением E . Для всех

этих систем по истечении времени t энергия будет иметь опять то же значение E ; область же, заполненная значениями переменных (78), к которым все эти системы придут по истечении одинакового времени t , обозначается g_1 и должна называться областью, соответствующей области G_1 для времени t . Тогда всегда имеет место уравнение (80), если интеграл справа распространяется на область G_1 , а слева — на соответствующую область g_1 .

§ 32. Эргоды

Представим себе опять чрезвычайно большое число механических систем, обладающих одинаковыми, описанными выше свойствами. Также и полная энергия E для всех систем должна иметь в точности одно и то же значение. В остальном же координаты и моменты для различных систем должны в начальный момент времени иметь различнейшие значения. Пусть вообще

$$f(p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu, t) dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu$$

будет число систем, для которых в момент времени t переменные (78) лежат в пределах

$$\begin{aligned} p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, & \quad p_\mu \text{ и } p_\mu + dp_\mu, \\ q_2 \text{ и } q_2 + dq_2, \dots, & \quad q_\mu \text{ и } q_\mu + dq_\mu, \end{aligned}$$

причем q_1 , конечно, определяется принятым значением энергии. Таким образом, в момент t число систем, для которых значения переменных (78) заполняют произвольную $(2\mu - 1)$ -кратно бесконечно малую область q_1 , включающую значения

$$p_1, \dots, p_\mu, \quad q_2, \dots, q_\mu, \quad (81)$$

равно

$$f(p_1, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu, t) \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu, \quad (82)$$

причем интегрирование должно распространяться на область g_1 .

Вместо того чтобы сказать, что переменные (78) лежат для определенных систем в области g_1 , мы для удобства

часто будем говорить, что эти системы имеют фазу pq . Мы можем поэтому также сказать: выражение (82) дает число систем, имеющих в момент t фазу pq .

Областью G_1 мы назовем область, в которой лежат значения переменных (78) в момент времени нуль для всех систем, которые в момент t имеют фазу pq . Так как область g_1 включает значения (81), область G_1 должна, конечно, включать начальные значения переменных

$$P_1, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu, \quad (83)$$

соответствующие значениям (81). Вместо того чтобы говорить, что для какой-то системы значения переменных лежат в области G_1 , мы опять-таки будем употреблять выражение: система имеет фазу PQ . Интеграл произведения дифференциалов переменных (78), распространенный на область G_1 , соответственно обозначению, примененному в формуле (82), должен обозначаться

$$\int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu.$$

Так как t в выражении (82) может иметь любое значение, число систем, имеющих в начальный момент времени фазу PQ , будет:

$$f(P_1, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu, 0) \int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu. \quad (84)$$

Так как, далее, это как раз те самые системы, которые в момент t имеют фазу pq , выражения (82) и (84) должны быть равны друг другу; отсюда, принимая во внимание уравнение (80), получаем:

$$\begin{aligned} p'_1 f(p_1, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu, t) = \\ = P'_1 f(P_1, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu, 0). \end{aligned} \quad (85)$$

Мы будем теперь называть распределение состояний среди систем стационарным, если число систем, имеющих любую фазу pq , для которых, следовательно, значения переменных лежат в любой области g_1 , со временем не меняется. Число систем, имеющих в момент времени t фазу pq , дается выражением (82); поэтому условие того,

что распределение состояний стационарно, можно выразить так, что для любых значений переменных и для любых областей g_1 значение выражения (82) совершенно не зависит от значения времени t , если область g_1 и значения переменных (78) остаются теми же самыми. Считая поэтому значения, которые имеет выражение (82) в момент времени нуль и в любой другой момент t , равными друг другу, можно сократить на интегралы, распространенные по области g_1 , и условие того, что состояние стационарно, принимает тогда вид

$$f(p_1, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu, t) = f(p_1, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu, 0), \quad (86)$$

причем переменные p, q имеют любые, но справа и слева одинаковые значения. Их можно поэтому обозначить также соответствующими большими буквами, если под PQ опять понимать любые значения, но одинаковые по обе стороны знака равенства; уравнение (86) принимает тогда вид

$$\begin{aligned} f(P_1, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu, t) = \\ = f(P_1, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu, 0). \end{aligned} \quad (87)$$

Если принять во внимание это уравнение, то уравнение (85) переходит в

$$\begin{aligned} P'_1 f(P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu, t) = \\ = P'_1 f(p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu, t)^1. \end{aligned}$$

Так как функция f теперь не содержит времени, лучше опустить t под знаком функции и написать:

$$\begin{aligned} P'_1 f(P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu) = \\ = P'_1 f(p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu). \end{aligned} \quad (88)$$

¹⁾ Это или тождественное с ним уравнение (88) необходимо для того, чтобы распределение было стационарным; оно, однако, и достаточно для этого, так как из него и из уравнения (85) тотчас следует опять уравнение (87) для любых значений переменных P и Q или (86) для любых p и q , которое и является как раз математическим выражением того, что распределение стационарно.

Здесь $P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu$ — совершенно произвольные начальные значения; $p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu$ — значения координат и моментов, к которым приходит система, исходящая из этих начальных значений, по истечении, впрочем, также произвольного времени t .

Если мы представим себе поэтому некоторую систему S , которая движется, исходя из произвольных начальных значений координат и моментов, то в ходе движения ее координаты и моменты будут принимать все новые и новые значения. Координаты и моменты являются, таким образом, функциями начальных значений и времени. Однако существуют вообще определенные функции координат и моментов (мы назовем их инвариантами), которые в течение всего движения имеют постоянные значения, как, например, для свободной системы — составляющие скорости центра тяжести или суммы моментов количества движения, неизменные по закону площадей. Представим себе теперь, что в выражение $p'_1 f(p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu)$ подставляются сперва начальные значения, из которых исходила система, а затем, одна за другой, те совокупности значений, которые последовательно принимают координаты и моменты этой системы с течением времени. Для того чтобы распределение было стационарным, необходимо и достаточно, чтобы значение $p'_1 f$ оставалось при этом неизменным, или, иными словами, $p'_1 f$ должно содержать только такие функции координат и моментов, которые в течение всего движения системы остаются постоянными и зависят, таким образом, от начальных значений, но не от протекшего времени; $p'_1 f$ должно, следовательно, быть функцией только величин, которые мы только что назвали инвариантами.

Простейший случай стационарного распределения состояний между системами мы получим, если приравняем величину $p'_1 f(p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_2, \dots, q_\mu)$ постоянной; тогда, следовательно,

$$\frac{C}{p'_1} \int dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu \quad (89)$$

Умножая все r на один и тот же множитель, который опять-таки подобно коэффициентам b и α является, вообще говоря, функцией координат, можно сделать определитель, составленный из коэффициентов b , равным 1. В дальнейшем мы будем обозначать через r величины, уже помноженные

на этот множитель. Их можно, конечно, также и обратно линейно выразить через q . Я предложил называть их моментоидами, соответствующими координатам p .

Представим себе, что ограничена μ -кратно бесконечно малая область H переменных q ; в распространенном на нее интеграле

$$\int dq_1 dq_2 \dots dq_\mu$$

введем при помощи уравнений (90) величины r вместо q в качестве переменных интегрирования. Мы рассматриваем при этом p как постоянные. Так как определитель величин b равен 1, мы имеем:

$$\int dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \int dr_1 dr_2 \dots dr_\mu, \quad (91)$$

причем последний интеграл должен распространяться на область переменных r , соответствующую области H , т. е. на область, охватывающую все комбинации значений r , которые, согласно уравнениям (90), соответствуют всем комбинациям значений q , содержащимся в области H .

Введем теперь в интеграле с правой стороны уравнения (76) в качестве переменных интегрирования вместо переменных q связанные с ними уравнениями (90) величины r . Согласно уравнению (91) этот интеграл превращается в

$$\int dp_1 \dots dp_\mu dq_1 \dots dq_\mu = \int dp_1 \dots dp_\mu dr_1 \dots dr_\mu.$$

Второй интеграл распространяется на область, соответствующую области интегрирования первого интеграла, которая ранее обозначалась через q .

В этом уравнении мы введем теперь слева вместо q_1 и справа вместо r_1 переменную интегрирования E , точно так же как мы это делали при выводе уравнений (77) и (80) из уравнения (76). Поскольку

$$\frac{\partial E}{\partial r_1} = \frac{\partial L}{\partial r_1} = \frac{1}{a_1 r_1},$$

при этом получается:

$$\begin{aligned} \frac{1}{p_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu dE = \\ = \frac{1}{\alpha_1 r_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu dE. \end{aligned}$$

Теперь, так же как мы это делали при выводе уравнения (80) из (77), мы можем выбрать область так, чтобы, при всех возможных значениях прочих переменных, E лежало между одними и теми же пределами E и $E + dE$. Тогда можно сократить на dE , и при постоянном E мы находим:

$$\frac{1}{p_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu = \frac{1}{\alpha_1 r_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu.$$

Подставляя это в формулу (89), мы находим, что при эргодическом распределении состояний число систем, для которых переменные

$$p_1, \dots, p_\mu, r_2, \dots, r_\mu \quad (92)$$

лежат в произвольной $(2\mu - 1)$ -кратно бесконечно малой области, охватывающей эти значения, равно

$$\frac{C}{\alpha_1 r_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu, \quad (93)$$

причем интегрирование должно распространяться на эту же область.

Границы этой области произвольны. Для дальнейшего мы установим их простейшим способом, потребовав, чтобы переменные (92) лежали в пределах

$$p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, p_2 \text{ и } p_2 + dp_2, \dots, p_\mu \text{ и } p_\mu + dp_\mu; \quad (94)$$

$$r_2 \text{ и } r_2 + dr_2, r_3 \text{ и } r_3 + dr_3, \dots, r_\mu \text{ и } r_\mu + dr_\mu. \quad (95)$$

Согласно (93), число систем, для которых выполнены эти условия,

$$dN = \frac{C}{\alpha_1 r_1} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu. \quad (96)$$

Если для краткости мы обозначим произведение дифференциалов $dp_1 dp_2 \dots dp_\mu$ через $d\pi$, а произведение $dr_{k+1} dr_{k+2} \dots dr_\mu$ через dr_k , то

$$dN_1 = \frac{C d\pi dr_\mu}{\alpha_1} \int \dots \int \frac{1}{r_1} dr_2 dr_3 \dots dr_{\mu-1} = \\ = \frac{C d\pi dr_\mu}{\alpha_1} \int \frac{1}{r_1} \frac{dr_1}{dr_\mu} \quad (97)$$

есть число систем, для которых координаты лежат между пределами (94), а r_μ — между

$$r_\mu \text{ и } r_\mu + dr_\mu, \quad (98)$$

тогда как остальные r могут принимать все возможные значения, совместимые с уравнением живой силы. Число систем, подчиненных только тому условию, что координаты лежат в пределах (94), тогда как моменты не подчинены никакому другому условию, кроме уравнения энергии, равно

$$dN_2 = \frac{C d\pi}{\alpha_1} \int \frac{1}{r_1} dp_1. \quad (99)$$

Наконец, полное число всех систем имеет значение

$$N = C \int \int \frac{d\pi dp_1}{\alpha_1 r_1}; \quad (100)$$

при этом всюду, где произведение многих дифференциалов символически выражено одним единственным знаком дифференциала, интегрирование по всем значениям всех содержащихся в нем дифференциалов выражено также одним знаком интегрирования.

§ 34. Выражения для вероятностей; средние значения

Выражения 1) dN/N , 2) dN_1/N , 3) dN_2/N являются определениями следующих вероятностей: 1) того, что для системы координаты и моменториды лежат в пределах (94) и (95); 2) того, что координаты лежат в пределах (94),

а моментоид r_μ — в пределах (98); 3) того, что только координаты лежат в пределах (94).

Для всех систем, число которых дается формулой (96), координаты и моментоиды которых, следовательно, лежат в пределах (94) и (95), соответствующая первому моментоиду r_1 живая сила $\frac{1}{2} \alpha_1 r_1^2$ одна и та же. Среднее значение этой величины для всех систем, координаты которых удовлетворяют условиям (94), будет поэтому:

$$\frac{\overline{\alpha_1 r_1^2}}{2} = \frac{1}{dN_2} \int \alpha_1 r_1^2 dN = \frac{\alpha_1 \int r_1 d\rho_1}{2 \int \frac{1}{r_1} d\rho_1}, \quad (101)$$

где знак интегрирования означает только интегрирование по всем возможным значениям моментоидов. Среднее значение $\frac{1}{2} \alpha_1 r_1^2$ для всех вообще систем равно

$$\frac{\overline{\alpha_1 r_1^2}}{2} = \frac{\int d\pi \int r_1 d\rho_1}{2 \int \frac{d\pi}{\alpha_1} \int \frac{d\rho_1}{r_1}}. \quad (102)$$

Среднее же значение силовой функции V для всех систем равно

$$\bar{V} = \frac{\int \frac{V}{\alpha_1} d\pi \int \frac{d\rho_1}{r_1}}{\int \frac{d\pi}{\alpha_1} \int \frac{d\rho_1}{r_1}}. \quad (103)$$

Интегрирование по моментоидам легко выполняется по следующей схеме. Пусть A и α будут постоянные; тогда подстановкой

$$r = \sqrt{\frac{2A}{\alpha}} \cdot \sqrt{x}$$

находим следующее уравнение:

$$\begin{aligned}
 +\sqrt{\frac{2A}{\alpha}} \int \left(A - \frac{\alpha r^2}{2}\right)^{\frac{\lambda}{2}} dr &= \sqrt{\frac{2}{\alpha}} A^{\frac{\lambda}{2} + \frac{1}{2}} \int_0^1 x^{-\frac{1}{2}} (1-x)^{\frac{\lambda}{2}} dx = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\alpha}} A^{\frac{\lambda}{2} + \frac{1}{2}} B\left(\frac{1}{2}, \frac{\lambda}{2} + 1\right) = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\alpha}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{\lambda}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{\lambda}{2} + \frac{3}{2}\right)} A^{\frac{\lambda}{2} + \frac{1}{2}}. \quad (104)
 \end{aligned}$$

Через B и Γ обозначены известные функции Эйлера.

Эту формулу мы применим прежде всего к вычислению интеграла

$$J_z = \int r_1^2 d\rho_1.$$

Мы обозначим величину

$$E - V = \frac{\alpha_{k+1} r_{k+1}^2}{2} - \frac{\alpha_{k+2} r_{k+2}^2}{2} - \dots - \frac{\alpha_\mu r_\mu^2}{2}$$

через A_k , величину $E - V$ через A_μ . Тогда

$$r_1 = \sqrt{\frac{2A_1}{\alpha_1}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha_1}} \sqrt{A_2 - \frac{\alpha_2 r_2^2}{2}},$$

откуда

$$J_z = \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \int d\rho_2 \int \left(A_2 - \frac{\alpha_2 r_2^2}{2}\right)^{\frac{x}{2}} dr_2.$$

Моментонд r_2 принимает крайние возможные значения, когда $r_1 = 0$, так что $r_2 = \pm \sqrt{\frac{2A_2}{\alpha_2}}$. Интеграл по r_2 нужно, следовательно, брать между этими пределами,

Вычисляя его по формуле (104), находим:

$$J_x = \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x}{2} + \frac{3}{2}\right)} \int A_2^{\frac{x}{2} + \frac{1}{2}} d\rho_2 =$$

$$= \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_1}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x}{2} + \frac{3}{2}\right)} \int d\rho_3 \int_{-V\sqrt{\frac{2A_3}{\alpha_3}}}^{+V\sqrt{\frac{2A_3}{\alpha_3}}} \left(A_3 - \frac{\alpha_3 r_3^2}{2}\right)^{\frac{x}{2} + \frac{1}{2}} dr_3.$$

Выполняя также и интегрирование по r_3 по формуле (104), получаем:

$$J_x = \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_2} \cdot \frac{2}{\alpha_3}} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^2 \cdot \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x}{2} + \frac{4}{2}\right)} \times$$

$$\times \int_{-V\sqrt{\frac{2A_4}{\alpha_4}}}^{+V\sqrt{\frac{2A_4}{\alpha_4}}} d\rho_4 \int \left(A_4 - \frac{\alpha_4 r_4^2}{2}\right)^{\frac{x}{2} + \frac{1}{2}} dr_4. \quad (105)$$

Мы найдем отсюда интеграл формулы (97), опустив последний дифференциал dr_μ вместе с его знаком интегрирования, выполняя остальные интегрирования точно так же, как мы уже дважды выполнили в выражении для J_x , и положив $x = -1$. Таким образом,

$$\int \int \dots \frac{1}{r_1} dr_2 dr_3 \dots dr_{\mu-1} =$$

$$= \sqrt{\frac{\alpha_1}{2} \cdot \frac{2}{\alpha_2} \frac{2}{\alpha_3} \dots \frac{2}{\alpha_{\mu-1}}} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^{\mu-1}}{\Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \left(A_\mu - \frac{\alpha_\mu r_\mu^2}{2}\right)^{\frac{\mu-3}{2}}.$$

Если последнее выражение обозначить через γ , то среднее значение $\frac{1}{2} \alpha_{\mu} r_{\mu}^2$ для всех систем, для которых координаты лежат в пределах (94),

$$\overline{\frac{\alpha_{\mu} r_{\mu}^2}{2}} = \left(\frac{\int_{-\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}}^{\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}} \frac{\alpha_{\mu} r_{\mu}^2}{2} \gamma dr_{\mu}}{\int_{-\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}}^{\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}} \gamma dr_{\mu}} \right) : \left(\frac{\int_{-\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}}^{\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}} \gamma dr_{\mu}}{\int_{-\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}}^{\sqrt{\frac{2A_{\mu}}{\alpha_{\mu}}}} \gamma dr_{\mu}} \right).$$

Выполнение интегрирования дает:

$$\overline{\frac{\alpha_{\mu} r_{\mu}^2}{2}} = \frac{A_{\mu}}{\mu} = \frac{E - V}{\mu}. \quad (105a)$$

Если же оставить x в формуле (105) произвольным и выполнить все интегрирования, то получается:

$$J_x = \int r_1^x d\rho_1 = \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_2} \frac{2}{\alpha_3} \dots \frac{2}{\alpha_{\mu}}} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^{\mu-1} \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x + \mu + 1}{2}\right)} A_{\mu}^{\frac{x + \mu - 1}{2}}.$$

При помощи двух последних формул можно сразу написать результат, получающийся после выполнения интегрирований по r во всех предшествующих выражениях, и вычислить dN_1 , dN_2 и $\frac{1}{2} \alpha_1 r_1^2$ в замкнутом виде. Для выполнения интегрирований по p нужно было бы, конечно, знать силовую функцию V . Так, например, для вероятности того, что для системы, удовлетворяющей условиям (94), r_{μ} лежит между r_{μ} и $r_{\mu} + dr_{\mu}$, получается значение

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{\Gamma\left(\frac{\mu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_{\mu}}{2} \frac{\left(A_{\mu} - \frac{\alpha_{\mu} r_{\mu}^2}{2}\right)^{\frac{\mu-3}{2}}}{A_{\mu}^{\frac{\mu-2}{2}}}} dr_{\mu}. \quad (106)$$

Если положить $\frac{1}{2} \alpha_{\mu} r_{\mu}^2 = x$, то $dr_{\mu} = \frac{1}{2\sqrt{x}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_{\mu}}}$; поэтому вероятность того, что для системы, удовлетворяющей условиям (94), r_{μ} положительно и $\frac{1}{2} \alpha_{\mu} r_{\mu}^2$ лежит между x и $x + dx$, равна

$$\frac{\Gamma\left(\frac{\mu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \frac{(A_{\mu}-x)^{\frac{\mu-3}{2}}}{2A_{\mu}^{\frac{\mu-2}{2}}} \frac{dx}{\sqrt{x}}.$$

Так как для отрицательных r_{μ} такое же значение $\frac{1}{2} \alpha_{\mu} r_{\mu}^2$ столь же вероятно, вероятность того, что $\frac{1}{2} \alpha_{\mu} r_{\mu}^2$ лежит между x и $x + dx$, при положительном или отрицательном r_{μ} равна

$$\frac{\Gamma\left(\frac{\mu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \frac{(A_{\mu}-x)^{\frac{\mu-3}{2}}}{A_{\mu}^{\frac{\mu-2}{2}}} \frac{dx}{\sqrt{x}}. \quad (107)$$

При этом под r_{μ} можно понимать любой моментонд. Если μ очень велико и если положить $A_{\mu} = \mu \xi$, то это выражение переходит в

$$e^{-\frac{x}{\xi}} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\xi x}}. \quad (108)$$

Из общих формул находим далее:

$$\frac{\overline{\alpha_1 r_1^2}}{2} = \frac{\alpha_1 J_1}{2J_{-1}} = \frac{A_{\mu}}{\mu} = \frac{E - V}{\mu} \quad (109)$$

в согласии с формулой (105a). Так как то же самое относится, конечно, и к частям живой силы, соответствующим прочим моментоидам, мы получаем:

$$\frac{\overline{\alpha_1 r_1^2}}{2} = \frac{\overline{\alpha_2 r_2^2}}{2} = \dots = \frac{\overline{\alpha_{\mu} r_{\mu}^2}}{2}. \quad (110)$$

Таким образом, как бы ни были выбраны пределы (94), при том (эргодическом) распределении состояний среди систем, которое мы предположили, всегда будет справедлива следующая теорема. Мы выделяем из всех систем только те, для которых координаты лежат в пределах (94). Живую силу, соответствующую какому-либо моментоиду, мы обозначим $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$ и вычислим среднее из всех значений, которые имеет величина $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$ для всех выделенных систем в какой-либо момент времени t . Это среднее одинаково для всех моментов времени и для всех значений значка i . Оно равно μ -й части того значения энергии $E - V$, которое в каждой системе при принятых значениях координат имеет вид живой силы.

Интегрирование по координатам можно, конечно, только обозначить, и для среднего значения $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$ для всех вообще систем мы найдем, снова независимо от значения i :

$$\frac{\overline{\alpha_i r_i^2}}{2} = \frac{\int \frac{\alpha_i r_i^2}{2} dN_i}{N} = \frac{\int (E - V) \frac{d\pi}{\alpha_i}}{\mu \int \frac{d\pi}{\alpha_i}}. \quad (111)$$

Само собой разумеется, это равенство средних значений живых сил, соответствующих всем моментоидам, доказано только для предположенного (эргодического) распределения состояний. Это распределение состояний заведомо стационарно. Однако возможны и, вообще говоря, существуют также и другие стационарные распределения состояний, для которых эти теоремы не имеют места.

В том частном случае, когда V является такой же квадратичной функцией координат, как L — моментов, интегрирование по координатам можно выполнить точно таким же способом, каким мы выполнили его для моментов. Тогда из формулы (103) получается

$$\bar{V} - \bar{L} = \frac{E}{2}, \quad (111a)$$

если в V постоянную определить так, чтобы V обращалась

в нуль, когда все материальные тела находятся в своих положениях равновесия.

Прежде чем я перейду к применению полученных выше теорем к теории газов с многоатомными молекулами, я хочу изложить совершенно общие соображения, которые, правда, не остаются на последовательно математической точке зрения и с самого начала привлекают на помощь известные опытные факты, но все же, быть может, оправдывают предположение, что значение изложенных выше теорем не ограничивается теорией многоатомных молекул газа.

§ 35. Общая связь с температурным равновесием

Представим себе произвольное нагретое тело, как одну из рассмотренных до сих пор механических систем, т. е. как систему атомов или каких-либо иных составных частей, положение которых может быть определено обобщенными координатами.

Всякий раз, когда одно и то же тело с той же самой тепловой энергией и в тех же внешних условиях представляется самому себе, с течением времени оно, как показывает опыт, приходит в одно и то же состояние, из какого бы начального состояния его ни приводили в эти условия. С точки зрения механического мировоззрения это происходит потому, что доступны восприятию только определенные средние значения, как-то: средняя живая сила молекулы в какой-либо конечной части тела, количество движения, которое молекулы переносят в среднем за конечное время через конечную поверхность и т. д. Однако при подавляюще большом числе вообще возможных состояний эти средние значения одни и те же. Всякое состояние, в котором эти средние имеют такие значения, мы называем вероятным состоянием.

Поэтому, если начальное состояние и не было вероятным, то при неизменных внешних условиях тело все-таки вскоре перейдет в вероятное состояние и при дальнейшем наблюдении будет в нем оставаться; хотя состояние и будет непрестанно меняться и в течение длительного времени, выходящего за все рамки доступного представлению и

наблюдению, оно даже будет то здесь, то там значительно отклоняться от наиболее вероятного, все же создается впечатление, что тело пришло в стационарное конечное состояние, так как все доступные наблюдению средние значения остаются неизменными.

Математически наиболее совершенный метод состоял бы, конечно, в том, чтобы для каждого определенного состояния данного нагретого тела учесть начальные условия, случайно исходя из которых, оно придет как раз к тому тепловому состоянию, в котором оно затем неизменно находится в течение длительного времени. Так как, однако, каково бы ни было начальное состояние, каждый раз устанавливаются одни и те же средние значения, они не могут отличаться от тех средних значений, которые мы получим, если вместо одного теплого тела мы представим себе бесконечно много совершенно независимых друг от друга тел, исходящих произвольным образом из всех возможных начальных состояний с одинаковым количеством тепла и в одинаковых внешних условиях. Таким образом, мы получим средние значения, действительные для теплых тел, если в нашей механической картине вместо одной единственной механической системы мы представим себе бесконечно много одинаковых систем, исходящих из любых различных начальных условий. Только средние значения должны получаться одинаковыми для любого момента времени, а это заведомо будет иметь место, если среднее состояние совокупности всех систем будет оставаться стационарным и рассматриваемые нами состояния не являются отдельными сингулярными состояниями, а охватывают все возможные состояния системы [81].

Эти условия будут выполнены, если мы представим себе бесконечно много механических систем, среди которых в начальный момент существовало то распределение состояний, которое в § 32 мы называли эргодическим. Действительно, во-первых, мы видели, что это распределение состояний является стационарным, и, во-вторых, оно охватывает вообще все состояния, совместимые с уравнением живой силы.

Поэтому весьма вероятно, что найденные в § 34 средние значения действительны не только для определенной там

совокупности систем, но и для стационарного конечного состояния любого теплого тела, и в частности, что и в этом случае равенство средних живых сил, соответствующих различным моментоидам, является условием температурного равновесия между различными частями теплого тела. То, что условие температурного равновесия теплого тела имеет очень простой механический смысл, не зависящий от его начального состояния, вероятно уже потому, что на это равновесие не влияет сжатие отдельных частей тела, растяжение, сдвиг и т. п.

Если в качестве нашей общей системы взять систему, состоящую из двух различных газов, разделенных твердой, проводящей тепло перегородкой, что, очевидно, является частным случаем рассмотренного ранее общего случая, то под некоторыми r мы можем понимать помноженные на полную массу молекулы составляющие скорости ее центра тяжести. Согласно уравнению (110), средняя живая сила центра тяжести молекулы для обоих газов должна, следовательно, быть одинакова, откуда, таким образом, вытекает закон Авогадро.

Эта средняя живая сила, кроме того, должна быть равна средней живой силе, соответствующей любому моментоиду, определяющему молекулярное движение любого тела, находящегося в тепловом равновесии с газом. Если поэтому мы будем применять идеальный газ в качестве термометрического вещества, то приращение живой силы, соответствующей каждому такому моментоиду, равно приращению температуры, помноженному на постоянную, одинаковую для всех моментоеидов. Таким образом, теплота, содержащаяся в каком-либо теле в форме живой силы молекулярного движения, равна произведению абсолютной температуры на число моментоеидов, определяющих молекулярное движение, и на постоянную величину, одинаковую для всех тел и температур.

Если в качестве одной из механических систем мы возьмем один единственный газ со сложными молекулами, что опять-таки является частным случаем, то отсюда вытекает, что для каждой молекулы средняя живая сила центра тяжести должна быть равна трехкратной живой силе, соот-

ветствующей любому моментоиду, определяющему внутреннее движение молекулы. Впрочем, поскольку эти теоремы относятся к газам, мы выведем их в дальнейших параграфах совсем иным путем.

Под шестью моментоидами Γ системы, в которой действуют только внутренние силы, мы можем понимать три составляющие скорости центра тяжести и моменты количества движения относительно трех прямоугольных осей. Для эргодических систем соответствующая им средняя живая сила равна средней живой силе, соответствующей любому другому моментоиду; она, следовательно, исчезающе мала, если система состоит из очень многих атомов. Таким образом, наши рассуждения относятся в действительности к покоящемуся, не вращающемуся телу также и тогда, когда в нем действуют только внутренние силы.

Подобно тому как в § 32 мы ограничивались такими системами, в которых энергия имеет одно и то же значение, мы можем ввести дальнейшие ограничения, рассматривая только системы, для которых еще и другие величины, остающиеся при всем движении системы постоянными, имеют одно и то же значение, как, например, составляющие скорости центра тяжести или моменты количества движения, если речь идет о системах, в которых действуют только внутренние силы. Тогда следует ввести их дифференциалы вместо дифференциалов каких-либо моментов, подобно тому как в § 31 мы ввели дифференциал энергии. Таким путем получают другие, не эргодические распределения состояний. Относящиеся сюда теоремы, быть может, не были бы лишены интереса с точки зрения механика; мы, однако, не хотим входить в них подробнее, так как для дальнейшего они не потребуются ¹⁾.

¹⁾ Cp. Boltzmann, Wien. Sitzungsber. (II) 63, 704 (1871); Maxwell, Camb. phil. trans. XII, 3, 561 (1878); Scient. Pap. II, стр. 730.





ГЛАВА IV

ГАЗЫ СО СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

§ 36. Частный случай сложных газовых молекул

Мы вернемся теперь к общим уравнениям § 26, в основе которых лежат только те гипотезы, из которых выводятся основные законы механики. Применим их к следующему частному случаю. Пусть в сосуде, окруженном со всех сторон упругими стенками, находится газ. Молекулы его могут и не быть все одинаковыми; таким образом, мы не исключаем случай смеси нескольких газов.

Будем рассматривать каждую молекулу как механическую систему, как мы ее определили в § 25. В теории газов, как правило, принимается, что центры тяжести каждых двух молекул лежат в среднем на таком расстоянии друг от друга, что время, в течение которого одна молекула взаимодействует с другой, мало по сравнению со временем, в течение которого это взаимодействие отсутствует. Мы, однако, не исключаем здесь случай, когда две или более молекул взаимодействуют в течение более продолжительного времени, как это имеет место у частично диссоциированных газов; однако число молекул, одновременно взаимодействующих друг с другом в одной точке пространства, всегда должно быть чрезвычайно мало по сравнению с общим числом содержащихся в сосуде молекул. В газе всегда должны взаимодействовать лишь отдельные малые группы молекул, расстояние которых от всех других молекул должно быть очень велико по сравне-

нию с их сферой действия. Благодаря этому каждая молекула с момента выхода из взаимодействия со всеми остальными молекулами до момента, когда она вновь вступает с ними во взаимодействие, будет проходить очень большой путь, так что частота различных видов столкновений может вычисляться по принципам исчисления вероятностей.

Пусть положение молекулы какого-то определенного сорта, который мы назовем первым, так же как и относительное положение ее составных частей, определяется μ обобщенными координатами

$$p_1, p_2, \dots, p_\mu.$$

Эти координаты и соответствующие им моменты $q_1, q_2, \dots, q_\mu$ мы назовем

переменные (112).

Пусть соответствующие им моментонды будут $r_1, r_2, \dots, r_\mu$.

Три координаты будут определять абсолютное положение в сосуде какой-либо точки молекулы, например ее центра тяжести. Пусть ими будут три координаты p_1, p_2 и p_3 ; для получения определенного представления мы предположим, что это — прямоугольные координаты центра тяжести данной молекулы. Вращение молекулы вокруг центра тяжести и относительное положение ее составных частей определяются, таким образом, остальными координатами.

Если внешние силы отсутствуют, то все точки внутри сосуда равноправны. Следовательно, все возможные значения трех координат p_1, p_2 и p_3 одинаково вероятны.

Но для того чтобы поставить задачу в наиболее общем виде, мы не будем исключать и внешних сил. Таким образом, помимо сил, действующих между молекулами и стенкой сосуда, мы имеем еще силы троякого рода: 1) внутренние силы молекулы, или внутримолекулярные силы, действующие между различными составными частями одной и той же молекулы; 2) внешние силы, как, например, сила тяжести, с которыми действуют на молекулы тела,

находящиеся вне сосуда; 3) силы взаимодействия, возникающие между двумя, а при случае и большим количеством различных молекул, когда они встречаются необычайно близко.

Силовая функция двух первых видов сил должна быть функцией только координат соответствующих молекул, силовая функция третьего вида сил будет функцией координат всех молекул, находящихся во взаимодействии. Относительно внешних сил мы предположим еще, что внутри сосуда они изменяются от точки к точке лишь очень медленно, так что весь объем внутри сосуда мы можем разбить на элементы объема $dp_1 dp_2 dp_3$ со следующими свойствами. Каждый из этих элементов объема должен содержать еще очень много молекул каждого сорта, но все же силовая функция внешних сил должна испытывать лишь исчезающе малое изменение, когда центр тяжести какой-либо молекулы переместится в любое другое место внутри элемента объема, без какого-либо иного изменения положения или состояния молекулы [32]. Если в отсутствии внешних сил вообще все точки внутри сосуда равноправны, то теперь по крайней мере для каждого из этих элементов объема должны быть равноправны все его точки.

§ 37. Применение метода Кирхгофа к газам со сложными молекулами

Пусть в начальный момент времени, который мы снова назовем нулевым, число молекул первого сорта, центр тяжести которых находится в расположенном любым образом параллелепипеде $dP_1 dP_2 dP_3$, для которых значения переменных

$$P_4, \dots, P_\mu, \quad q_1, \dots, q_\mu \quad (113)$$

лежат между пределами

$$P_4 \text{ и } P_4 + dP_4, \dots, Q_\mu \text{ и } Q_\mu + dQ_\mu$$

и которые не взаимодействуют ни с какими другими молекулами, равно

$$A_1 e^{-2hE_1} dP_1 \dots dQ_\mu.$$

При этом пусть A_1 будет постоянная, имеющая для разных сортов молекул различные значения, $\hbar$ — постоянная, значение которой одинаково для всех сортов молекул. Пусть E_1 означает сумму полной живой силы молекулы и силовой функции внутримолекулярных и внешних сил, действующих на молекулу в начальный момент времени. Под силовой функцией мы понимаем при этом такую функцию, отрицательные частные производные которой по координатам дают силы, так что E_1 представляет собой полную энергию молекулы, значение которой остается постоянным, пока молекула не вступает во взаимодействие с другими молекулами.

Число не находящихся во взаимодействии с другими молекулами молекул первого сорта, для которых в нулевой момент времени переменные, названные нами в предыдущем параграфе переменными (112), лежат в 2μ -кратно бесконечно малой области G , содержащей в себе значения

$$P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_1, Q_2, \dots, Q_\mu, \quad (114)$$

равно, таким образом:

$$dN_1 = A_1 e^{-2\hbar E_1} \int dP_1 \dots dQ_\mu, \quad (115)$$

причем интегрирование должно распространяться на область G . При этом внутри области G для центра тяжести должно быть еще так много места, что хотя все переменные и заключены в очень узких пределах, выражение (115) все же представляет собой очень большое число.

Если молекула первого сорта, не вступая во взаимодействие с другими, передвигается только под влиянием внутренних и внешних сил и при этом переменные (112) вначале имеют значения (114), то по истечении произвольного времени t они должны иметь значения

$$P_1, P_2, \dots, q_\mu. \quad (116)$$

Это должны быть определенные значения этих переменных, тогда как (112) лишь обозначает их в общем виде. Пусть ε_1 является значением, которое тогда имеет полная энергия, т. е. сумма живой силы и силовой функции внутримоле-

кулярных и внешних сил в момент t , так что по закону сохранения энергии

$$\epsilon_1 = E_1. \quad (117)$$

Если, далее, все молекулы, для которых значения переменных (112) сначала заполняли область G , опять-таки не вступая во взаимодействие с другими, перемещаются лишь под влиянием внутренних и внешних сил, то для них значения этих переменных спустя время t должны заполнить область, которую мы назовем областью g . Она, конечно, содержит в себе значения (116).

Если бы теперь не было никакого взаимодействия ни между различными молекулами одного и того же сорта, ни между молекулами разных сортов, то молекулы, для которых в нулевой момент времени переменные лежали в области G , были бы теми же, для которых они в момент t лежат в области g . Если обозначить число последних молекул через dn_1 , то dn_1 было бы, таким образом, равно выражению (115), т. е.

$$dn_1 = A_1 e^{-2hE_1} \int dP_1 \dots dQ_\mu.$$

Но, согласно уравнению (55),

$$\int dP_1 \dots dQ_\mu = \int dp_1 \dots dq_\mu,$$

причем последнее интегрирование должно распространяться на область G , соответствующую области g для времени t . Если учесть еще уравнение (117), то получим:

$$dn_1 = A_1 e^{-2h\epsilon_1} \int dp_1 \dots dq_\mu. \quad (118)$$

Это выражение отличается от выражения (115) только тем, что вместо значений (114) появились значения переменных (116), т. е., в частности, ϵ_1 вместо E_1 и область g вместо области G . Но так как формула (115) должна быть справедлива для любых значений переменных и любых заключающих их областей, выражение (118) представляет также число молекул первого сорта, для которых в начальный момент времени значения переменных (112) лежали

в области g . Следовательно, число молекул первого сорта, для которых значения переменных (112) лежат в области g , не изменилось с течением времени. Так как, наконец, область G , а следовательно, и область g были выбраны совершенно произвольно, это должно быть справедливо для любой области, т. е. число молекул, для которых переменные (112) лежат в произвольной области, не испытывает в течение также произвольного времени t никакого изменения; распределение состояний, если речь идет только о внутримолекулярном движении, остается стационарным.

§ 38. О возможности того, чтобы для очень большого числа молекул переменные, определяющие их состояние, лежали в очень узких пределах

До сих пор мы предполагали, что области G и g очень узко ограничены, и тем не менее принимали, что для очень большого числа молекул значения переменных лежат внутри этих областей. При отсутствии внешних сил это не представляет никаких затруднений. Все точки внутри всего газа в качестве положения для центра тяжести молекулы тогда совершенно равноправны. Область

$$\Gamma = \int \int \int dP_1 dP_2 dP_3,$$

в которой должен лежать центр тяжести молекулы, при этом не обязательно должна быть бесконечно малой; ее можно даже выбрать сколь угодно большой, поскольку в качестве нее мы можем взять всю область внутри содержащего газ сосуда, который можно выбрать сколь угодно большим. Только область, в которой заключены остальные переменные $p_4, \dots, q_\mu$ и которую мы символически назовем областью G/Γ , должна быть $(2\mu - 3)$ -кратно бесконечно малой.

Мы имеем, таким образом, две величины; одна из них (а именно, область Γ) может быть выбрана сколь угодно большой, тогда как другая (а именно, область G/Γ) должна быть сделана очень малой, без того, однако, чтобы порядок величины одной был как бы то ни было связан с порядком

другой. Дифференциалы $dp_1, \dots, dq_n$ выражают только то, что область G/Γ мы можем выбрать сколь угодно малой. Однако при каждом определенном ее выборе мы можем выбрать область Γ , порядок величины которой совершенно независим, настолько большой, что в области G все еще будет лежать очень много молекул.

Если, напротив, действуют внешние силы, то величина области Γ имеет верхний предел. Действительно, эта область должна быть выбрана настолько малой, что силовая функция внешних сил могла бы рассматриваться в ней как постоянная. Тогда, следовательно, область G , а также область g следует считать $2n$ -кратно очень малыми, и условие, что число молекул, для которых значения переменных лежат в одной из таких областей, должно быть очень большим, было бы выполнимо лишь в том случае, если бы число молекул в единице объема было бесконечно в математическом смысле. Но в теории газов принимается, что число молекул в единице объема хотя и очень велико, но все же в математическом смысле не бесконечно. Поэтому указанное выше условие относится лишь к идеальному случаю, от которого, тем не менее, можно ожидать согласия с опытом на основании следующих соображений.

В молекулярной теории мы всегда предполагаем, что законы происходящих в природе явлений существенно не отклоняются от того предела, к которому они должны были бы стремиться при бесконечном числе и бесконечно малой величине молекул. Это предположение уже делалось в первой части и обосновано на стр. 71. Оно неизбежно при любом применении исчисления бесконечно малых к молекулярной теории; действительно, без него наши представления, всегда связанные с большими конечными числами, строго говоря, вообще невозможно перенести на кажущиеся непрерывными величины. Насколько обосновано это предположение, яснее всего тому, кто размышлял о непосредственном экспериментальном доказательстве атомного строения материи. Даже в ближайшем соседстве с мельчайшими взвешенными в газе тельцами число молекул уже так велико, что кажется безнадежным пытаться найти даже для очень малых промежутков времени сколько-

нибудь заметное отклонение от предела, к которому стремятся явления при бесконечном числе молекул [93].

Однако при этом предположении должно получиться согласие с опытом, если мы вычисляем пределы, к которым стремятся законы явлений при возрастающем до бесконечности числе молекул и уменьшающейся их величине. В самом деле, при вычислении этих пределов мы снова имеем две величины, которые независимо одна от другой могут быть сделаны сколь угодно малыми: величину элемента объема и размеры молекул, и при всякой заданной сколь угодно малой первой величине мы можем выбрать вторую столь малой, что каждый элемент объема содержит еще очень много молекул, свойства которых заключены в заданных узких пределах.

Если подобно Кирхгофу под выражениями (115) и (118) понимать только степень вероятности, то эти выражения можно рассматривать также как дроби или даже как очень малые величины; однако мы проигрываем при этом в наглядности. Мы вернемся еще к этому вопросу в конце книги, в § 92.

§ 39. Столкновения двух молекул

До сих пор взаимодействия каждой двух молекул мы не учитывали, и нам нужно еще исследовать условия, при которых существующее в начальный момент времени распределение состояний между молекулами не изменяется также и при их столкновениях. С этой целью мы должны исследовать вероятность существования групп из нескольких молекул. Ограничимся сначала случаем, когда одновременное взаимодействие более чем двух молекул происходит настолько редко, что оно совершенно не оказывает влияния и потому может не рассматриваться. Тогда мы можем ограничиться рассмотрением пар молекул.

Пусть в начальный момент времени число молекул первого сорта, для которых переменные (112) лежат в содержащей значения (114) области G и из которых ни одна не находится во взаимодействии с другой молекулой, определяется снова формулой (115).

Аналогично пусть координаты и моменты, определяющие положение и состояние молекулы, принадлежащей к другому сорту, который мы назовем вторым, обозначаются через

$$P_{\mu+1}, P_{\mu+2}, \dots, P_{\mu+\nu}, \quad q_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+\nu}. \quad (119)$$

О третьем сорте молекул мы пока не будем говорить. Впрочем, при распространении наших выводов на случай одновременного взаимодействия более чем двух молекул не наименьшей трудностью явилось бы то, что выражения стали бы при этом еще более громоздкими.

Пусть в начальный момент времени число молекул второго сорта, для которых переменные (119) лежат в содержащей значения

$$P_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu} \quad (120)$$

области H и из которых ни одна не находится во взаимодействии с другой молекулой, равно

$$dN_2 = A_2 e^{-2hE_2} \int dP_{\mu+1}, \dots, dQ_{\mu+\nu} \quad (121)$$

причем интегрирование распространяется на область H . Здесь A_2 — постоянная, E_2 — полная энергия рассматриваемой молекулы второго сорта.

Пусть, кроме того, центры тяжести всех этих молекул как первого, так и второго сорта внутри таких областей, в которых силовую функцию внешних сил можно считать приблизительно постоянной, распределены совершенно неупорядоченно, так что при вычислении вероятностей оба события, — что для молекулы первого сорта переменные лежат в области G и что, с другой стороны, для молекулы второго сорта они лежат в области H , — могут рассматриваться как события, совершенно друг от друга независимые. Таким образом, в начальный момент времени число пар молекул, из которых одна принадлежит первому сорту и для нее значения переменных лежат в области G , тогда как другая молекула принадлежит второму сорту и для нее значения переменных лежат в области H , будет

произведением выражений (115) и (121), т. е. оно будет иметь значение

$$dN_{12} = A_1 A_2 e^{-2h(E_1 + E_2)} \int dP_1 \dots dQ_\mu dP_{\mu+1} \dots dQ_{\mu+\nu}. \quad (122)$$

Мы выражаем интегрирование с помощью одного единственного знака интеграла и общую область, на которую оно должно распространяться, обозначим как область J всех переменных; ее, следовательно, нужно понимать как совокупность обеих областей G и H .

Выражения, аналогичные выражению (122), будут, конечно, справедливы, если обе молекулы принадлежат к первому сорту или же обе — ко второму.

Порядок величины различных областей следует здесь выбирать совершенно различным. При отсутствии внешних сил область

$$\Gamma = \iiint dP_1 dP_2 dP_3,$$

внутри которой лежит центр тяжести первой молекулы, можно взять равной всему объему содержащего газ сосуда, т. е. сколь угодно большой. Тогда под $P_{\mu+1}$ можно понимать разность x -координат центров тяжести обеих молекул и аналогично под $P_{\mu+2}$ и $P_{\mu+3}$ — разности соответствующих y - и z -координат. Этим не затрагивается справедливость выражения (121), в котором $P_{\mu+1}$, $P_{\mu+2}$, $P_{\mu+3}$ были просто координатами центра тяжести молекулы второго сорта, так как для них также все точки пространства одинаково вероятны. Далее, при таком протяжении области Γ выражение (115), а именно,

$$dN_1 = A_1 e^{-2hE_1} \int dP_1 \dots dQ_\mu,$$

дает число молекул первого сорта во всем сосуде, для которых переменные (113) лежат в $(2\mu - 3)$ -кратно бесконечно малой области $\int dP_4 \dots dQ_\mu$. Всем этим молекулам соответствуют совершенно одинаково расположенные относительно их центров тяжести элементы объема

$$\int dP_{\mu+1} dP_{\mu+2} dP_{\mu+3};$$

число этих элементов объема равно, следовательно, числу dN_1 , которое определяется формулой (115), и их общий объем равен

$$dN_1 \int \int \int dP_{\mu+1} dP_{\mu+2} dP_{\mu+3}.$$

Число молекул второго сорта, лежащих во всех этих элементах объема и для которых, кроме того, остальные переменные лежат в области

$$\int dP_{\mu+1} \dots dQ_{\mu+\nu},$$

равно, таким образом, согласно уравнению (121)

$$dN_1 \cdot A_2 e^{-2hE_2} \int dP_{\mu+1} \dots dQ_{\mu+\nu}.$$

Это в то же время равно числу dN_{12} пар молекул, для которых все переменные лежат в области J , что находится в согласии с формулой (122). Таким образом, эта формула, которую ранее мы вывели из закона вероятности совпадения нескольких событий, получена нами здесь посредством простого подсчета.

В случае наличия внешних сил область

$$\Gamma = \int \int \int dP_1 dP_2 dP_3$$

следует выбрать настолько малой, чтобы силовая функция внешних сил в ней заметно не изменялась, но значительно большей, чем все пространство, занимаемое сферой действия двух взаимодействующих молекул, так чтобы она содержала чрезвычайно большое число пар молекул, для которых переменные лежат в области J .

Область же для центра тяжести второй молекулы нужно предполагать чрезвычайно малой по сравнению с областью Γ .

Если все области бесконечно малы и в элементе объема содержится лишь конечное число молекул, то, естественно, снова значения переменных для большого числа молекул не могут лежать в этих областях, т. е. в математически бесконечно узких пределах. Таким образом, при наличии

внешних сил мы снова ставим перед собой лишь задачу отыскать предел, к которому должны были бы стремиться явления, если бы число молекул в единице объема было бесконечным, и предполагаем, что реальные явления не отклоняются заметным образом от этого предела. (Ср. § 38.)

Под $p_{\mu+1}$, $p_{\mu+2}$, $p_{\mu+3}$ мы снова понимаем вместо координат центра тяжести второй молекулы разность координат центров тяжести двух молекул; этим, как и прежде, справедливость формулы (121) не нарушается. Затем здесь, точно так же как ранее, при отсутствии внешних сил, находим число dN_{12} , и для него снова получается значение (122).

Так как мы пока исключаем случаи одновременного взаимодействия более чем двух молекул, мы должны лишь рассмотреть еще все пары молекул, которые взаимодействуют как раз в начальный момент времени. Мы снова рассмотрим сначала такую пару, где одна молекула принадлежит первому сорту, а другая — второму. Число таких пар, которые взаимодействуют как раз в начальный момент времени и для которых переменные, определяющие положение и состояние первой и второй молекул, лежат в $2(\mu + \nu)$ -кратно бесконечно малой области J , должно даваться выражением

$$dN'_{12} = A_1 A_2 e^{-2h(E_1 + E_2 + \Psi)} \int dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu}. \quad (123)$$

Пусть эта область снова включает заданные значения переменных (112) и (119), которые мы, как и прежде, обозначим через $P_1, \dots, Q_\mu$ и $P_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu}$ и так же, как и там, назовем переменными (114) и (120), хотя они не могут, конечно, численно совпадать со значениями, ранее так обозначенными, так как сейчас при этих значениях имеет место взаимодействие, тогда как ранее его не было. В формуле (123) интегрирование распространяется на область J . Ψ означает силовую функцию сил взаимодействия, т. е. сил, которые в течение времени взаимодействия действуют между составными частями той и другой молекулы. Аддитивная постоянная, добавляющаяся к Ψ , должна определяться так, чтобы эта функция обращалась в нуль при

всех расстояниях между молекулами, на которых взаимодействие отсутствует. Под $p_{\mu+1}$, $p_{\mu+2}$ и $p_{\mu+3}$ можно снова понимать разности координат центров тяжести обеих молекул.

Впрочем, для всякой рассматриваемой пары молекул центр тяжести первой молекулы снова с одинаковой вероятностью может находиться в любой точке части объема сосуда, если только эта часть объема настолько мала, что силовая функция внешних сил может в ней рассматриваться как постоянная.

§ 40. Доказательство того, что принятое в § 37 распределение состояний не нарушается столкновениями

Формулу (123) можно, впрочем, рассматривать как наиболее общую формулу, содержащую в себе также и формулу (122), так как в случаях, когда взаимодействие обеих молекул отсутствует в начальный момент времени, когда, следовательно, $\Psi = 0$ и область J распадается на две разобщенные области G и H , она переходит в формулу (122).

Если обе взаимодействующие молекулы принадлежат одному сорту, то опять-таки будет справедлива формула, аналогичная формуле (123).

Пусть теперь пройдет произвольное время t , которое, однако, должно быть так мало, что случаями, когда в течение этого времени одна молекула придет во взаимодействие с другой более чем один раз, можно пренебречь.

Если для пары молекул, из которых одна принадлежит одному, а другая — другому сорту, в начальный момент времени переменные, определяющие положение первой молекулы, имеют значения (114), а переменные, определяющие положение второй молекулы, — значения (120), то по истечении времени t эти переменные должны иметь значения

$$p_1, \dots, q_\mu, p_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+\nu}. \quad (124)$$

Относящиеся сюда значения полной энергии для первой молекулы обозначим через ϵ_1 , для второй — через ϵ_2 , причем в энергию включается только живая сила и сумма

силовых функций внутренних и внешних сил, но не сил взаимодействия; значение силовой функции этих последних обозначим через ψ . Значения (124), конечно, снова численно отличаются от значений (116) и (119), хотя они и обозначены одинаковыми буквами.

Область, которую заполняют значения переменных, характеризующих положение и состояние обеих молекул в момент t , если они в начальный момент времени заполняли область J , назовем областью i .

Совокупность обеих молекул мы, во всяком случае, можем рассматривать как механическую систему, для которой, следовательно, будет справедливо уравнение, аналогичное уравнению (55), так что

$$\int dp_1 \dots dq_{\mu+\nu} = \int dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu}, \quad (125)$$

причем второй интеграл распространяется на область J , а первый — на соответствующую ей область i . Справедливость этого уравнения не зависит от того, находились ли молекулы во взаимодействии в начальный момент времени или в момент t , или нет. Это уравнение справедливо также, если обе молекулы не вступали во взаимодействие в течение всего времени t , и в этом случае каждая из двух областей J и i распадается на две разобщенные области, первая — на области G и H , вторая — на области g и h . Далее, вследствие закона сохранения энергии, вообще

$$E_1 + E_2 + \Psi = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \psi. \quad (126)$$

Последнее уравнение также справедливо независимо от того, имеет ли место взаимодействие или нет, так как во всякий момент, когда взаимодействие отсутствует, силовая функция сил взаимодействия просто обращается в нуль.

Для числа пар молекул, для которых в начальный момент времени значения переменных, определяющих их положение и состояние, заполняют область J , вообще справедливо выражение (123). Это выражение, с учетом уравнений (125) и (126), переходит в

$$dn'_{12} = A_1 A_2 e^{-2h(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \psi)} \int dp_1 \dots dq_{\mu+\nu}, \quad (127)$$

причем интегрирование распространяется на область i , соответствующую области J .

Но пары молекул, для которых в начальный момент времени значения переменных заполняли область J , тождественны с парами молекул, для которых значения переменных в момент t заполняют область i . Формула (127) дает, следовательно, также и число этих последних пар молекул. Число же пар молекул, для которых значения переменных заполняют в начале промежутка времени t область i , снова можно вычислять по общей формуле (123). В ней нужно лишь заменить E_1, E_2, Ψ и область J на $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \psi$ и область i . Мы получаем тогда снова в точности выражение (127), т. е. результат снова не зависит от того, имеет или не имеет места взаимодействие в нулевой момент времени или в момент t , или вообще в течение этого промежутка времени. Но область J , а значит, и определяемая ею область i совершенно произвольны; следовательно, для произвольно выбранных областей число пар молекул, для которых значения переменных лежат внутри этих областей, в начальный момент времени и в момент t одно и то же; таким образом, распределение состояний остается стационарным также и с учетом столкновений.

Сразу видно, что совершенно аналогичные рассуждения можно применить и к парам молекул, у которых обе молекулы принадлежат одному и тому же сорту газа, и что наши рассуждения совершенно аналогичным образом можно распространить также и на случаи, когда в сосуде находится более чем два сорта газа.

До сих пор мы выбирали время t настолько малым, что можно было не рассматривать молекулы, которые в течение этого времени дважды приходили во взаимодействие с другими молекулами. Но так как мы видели, что в момент времени t снова имеет место такое же точно распределение состояний, как в момент нуля, мы можем опять применить те же рассуждения к следующему отрезку времени t точно такой же длительности, а затем еще раз к такому же отрезку времени и т. д. Мы видим, таким образом, что распределение состояний должно длительно оставаться стационарным. Также и сделанное нами пред-

положение, что при вычислении вероятности протекающей определенным образом встречи двух молекул два события, состоящие в том, что одна и другая молекулы находятся в каких-то определенных состояниях, могут рассматриваться как совершенно независимые друг от друга события, должно соответствовать действительности также и во все более поздние моменты времени; действительно, согласно нашему предположению, каждая молекула от места, где она в последний раз находилась во взаимодействии с другой молекулой, до места, где она вслед за тем вступит снова во взаимодействие с какой-то молекулой, пролетает мимо очень большого числа других молекул, и следовательно, состояние газа во втором месте совершенно не зависит от его состояния в первом месте и определяется только законами вероятностей. Нужно помнить, однако, что это именно законы вероятностей. Возможность отклонения от них практически не имеет значения; тем не менее, вероятность этого в случаях, когда число молекул конечно, хотя и чрезвычайно мала, но все же не равна нулю; ее, впрочем, можно даже подсчитать по законам вероятностей для каждого определенного случая; она обращается в нуль только в предельном случае бесконечного числа молекул.

§ 41. Обобщения

Мы ограничили себя, предположив, что случаи, когда взаимодействуют более чем две молекулы, не играют роли. Понятно, однако, что это ограничение было сделано только для упрощения доказательства, правильность которого от него совершенно не зависит. Точно так же, как мы рассматривали вероятность появления определенных пар молекул, мы могли бы вычислить и вероятность появления групп из трех и более молекул; тогда получилось бы, что возможное взаимодействие трех и более молекул не нарушает теоремы о том, что распределение состояний, представленное формулой, аналогичной формуле (123), является стационарным. Не должно нарушать стационарный характер этого распределения состояний также и не рассмотренное до сих пор влияние стенок в случае, когда молекулы отскакивают от

них как раз так, как если бы по ту сторону стенки находился такой же газ. При любых других свойствах стенок потребовались бы, конечно, новые вычисления. Однако очевидно, что и тогда, при достаточной величине сосуда, влияние стенок не распространилось бы далеко вглубь.

До сих пор мы, конечно, не доказали, что распределение состояний, выражаемое формулой (123), является при всех обстоятельствах единственно возможным стационарным распределением. Этого и нельзя доказать в таком общем виде, так как действительно существуют другие частные распределения состояний, которые тоже могут оставаться стационарными. Такие случаи могли бы, например, возникнуть, если бы все газовые молекулы состояли из материальных точек, которые первоначально лежали все в одной плоскости или вдоль одной прямой и стенки были бы всюду перпендикулярны к этой плоскости или к этой прямой. Но это — частные распределения состояний, при которых все переменные принимают сравнительно лишь немногие из возможных для них значений, тогда как формула (123) дает распределение состояний, для которого все переменные принимают все возможные для них значения.

С самого начала трудно себе представить, что может существовать несколько таких распределений состояний, которые стационарны и при которых все переменные могут пробегать без ограничений все возможные для них значения. К тому же имеется полная аналогия, которую обнаруживает распределение состояний, представленное формулой (123), с формулой, найденной для газов с одноатомными молекулами. Эта аналогия имеет определенные внутренние основания.

Действительно, подобно тому как при игре в лото каждая определенная пятерка ни на волос не более вероятна, чем пятерка 12345, и последняя имеет перед остальными лишь то преимущество, что она обладает определенным выделяющим ее свойством, какого нет ни у какой другой, наиболее вероятное распределение состояний обладает своим свойством вероятности лишь постольку, поскольку те же самые средние значения, с помощью которых оно становится доступным наблюдению, встречаются у большей

части одинаково возможных распределений состояний¹⁾. Таким образом, наиболее вероятным является такое распределение состояний, которое допускает наибольшее число перестановок отдельных значений между отдельными молекулами без изменения этих средних значений. Я уже показывал в первой части, § 6, как математическое условие этого для одноатомных газовых молекул приводит к максвелловскому распределению состояний. Не входя в это более подробно, я все же хочу заметить, что справедливость приведенных там рассуждений отнюдь не ограничивается случаем одноатомных молекул; совершенно аналогичные рассуждения можно провести и для случая сложных молекул. При этом моменториды, соответствующие обобщенным координатам, играют точно такую же роль, какую у одноатомных молекул играют составляющие скорости центра тяжести, а силовая функция внутренних и внешних сил вместе играет ту же роль, как прежде силовая функция одних только внешних сил, так что в качестве обобщения формул, найденных в первой части, мы получаем непосредственно формулу (123).

В VII главе мы попытаемся привести некоторые соображения в пользу того, что формула (123) является единственной соответствующей тепловому равновесию; для нескольких простейших частных случаев мы дадим также и прямое доказательство этого. Мы не хотим, однако, слишком долго задерживаться на чересчур абстрактных вопросах; поэтому, ограничиваясь пока тем, что уже было сказано в пользу формулы (123), мы получим сейчас наиболее важные ее следствия.

§ 42. Среднее значение живой силы, соответствующей моменториду

Рассмотрим сначала случай, когда в сосуде имеется несколько газов, из которых, однако, ни один не диссоциируется. Тогда в каждый момент времени число молекул, находящихся во взаимодействии друг с другом, исче-

¹⁾ Критерий одинаковой возможности дает теорема Лиувилля.

зающе мало по сравнению с числом тех молекул, которые не взаимодействуют с другими; следовательно, при вычислении средних значений можно принимать во внимание только эти последние молекулы, к которым относится формула (118).

Если ввести в этом случае вместо моментов $q_1, q_2, \dots, q_\mu$ соответствующие моментониды $r_1, r_2, \dots, r_\mu$, то, поскольку определитель для преобразования переменных q в переменные r равен 1, число молекул соответствующего сорта, для которых координаты и моментониды лежат в какой-то области K , включающей значения

$$p_1, p_2, \dots, p_\mu, r_1, \dots, r_\mu, \quad (128)$$

равно

$$dn = Ae^{-2\hbar\epsilon} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_1 \dots dr_\mu. \quad (129)$$

Это выражение действительно для любого содержащегося в сосуде газа. Постоянная $\hbar$ должна иметь одно и то же значение для всех газов, содержащихся в одном и том же сосуде. Постоянная A , напротив, может иметь для каждого сорта газа другое значение. ϵ означает сумму кинетической энергии одной молекулы и силовой функции внутримолекулярных и внешних сил для той же молекулы; эту силовую функцию мы обозначим теперь через V .

Как мы видели, для кинетической энергии молекулы получается выражение

$$L = \frac{1}{2} (\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_\mu r_\mu^2) = \frac{1}{2} \sum \alpha r^2,$$

где мы снова первый член будем называть связанной с первым моментонидом частью живой силы.

Если, таким образом, мы выберем область K простейшим способом, т. е. так, чтобы она охватывала все комбинации значений, для которых координаты лежат между пределами

$$p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, \dots, p_\mu \text{ и } p_\mu + dp_\mu \quad (130)$$

и моментониды лежат между пределами

$$r_1 \text{ и } r_1 + dr_1, \dots, r_\mu \text{ и } r_\mu + dr_\mu, \quad (131)$$

то получим:

$$dn = A e^{-h(2V + \sum \sigma r^2)} dp_1 dp_2 \dots dr_\mu. \quad (132)$$

Это — число молекул какого-то определенного сорта, для которых значения переменных заключены между пределами (130) и (131).

Среднее значение связанной с моментом r_i части $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$ живой силы равно для произвольного i :

$$\frac{1}{2} \frac{\alpha_i r_i^2}{\alpha_i r_i^2} = \frac{\int \alpha_i r_i^2 dn}{2 \int dn} = \frac{\int \alpha_i r_i^2 e^{-h(2V + \sum \sigma r^2)} dp_1 \dots dr_\mu}{2 \int e^{-h(2V + \sum \sigma r^2)} dp_1 \dots dr_\mu}, \quad (133)$$

где единственный знак интеграла означает интегрирование по всем возможным значениям дифференциалов.

Если в числителе и знаменателе сначала выполнить интегрирование по r_i , то как в числителе, так и в знаменателе все не содержащие r_i множители можно вынести за знак интеграла, выражающего интегрирование по r_i . Появляющееся при этом выражение перед знаком интеграла одинаково в числителе и в знаменателе. Интеграл, берущийся по r_i , в числителе имеет вид

$$\int \alpha_i r_i^2 e^{-h \alpha_i r_i^2} dr_i,$$

а в знаменателе —

$$2 \int e^{-h \alpha_i r_i^2} dr_i.$$

Для того чтобы найти здесь пределы интегрирования, мы должны учесть, что для скорости p' изменения любой координаты возможны все значения от $-\infty$ до $+\infty$. r являются линейными функциями от p' и могут, следовательно, также пробегать все значения от $-\infty$ до $+\infty$. Это и будут, таким образом, пределы интегрирования по r_i , и мы имеем:

$$\int \alpha_i r_i^2 e^{-h \alpha_i r_i^2} dr_i = \frac{1}{2h} \int e^{-h \alpha_i r_i^2} dr_i.$$

Это получается либо путем интегрирования первого интеграла по частям, либо путем вычисления обоих интегралов по формуле (39) § 7 первой части.

Множитель $1/2h$ в числителе и множитель 2 в знаменателе можно вынести за все знаки интегрирования; тогда выражения в числителе и в знаменателе, умножаемые на каждый из этих множителей, будут равны; можно на них сократить, и получается:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \overline{\alpha_i r_i^2} &= \frac{1}{4h}, \\ \bar{L} &= \frac{\mu}{4h}. \end{aligned} \right\} \quad (134)$$

При этом $\bar{L}$ означает среднее значение полной живой силы молекулы соответствующего сорта. Таким образом, живая сила, соответствующая каждому моментуму, имеет в среднем одно и то же значение, причем это значение равно для всех сортов газа, так как h имеет одинаковое значение для всех сортов газа.

Точно так же как в первой части, стр. 170, эту теорему можно распространить также на газы, которые разделены теплопроводящей стенкой и находятся друг с другом в тепловом равновесии.

Так как мы всюду интегрировали по каждому p и r независимо от остальных и вообще рассматривали p всегда как независимые переменные, мы, следовательно, все время предполагали, что обобщенные координаты $p_1, p_2, \dots, p_\mu$ не связаны никаким уравнением. Следовательно, μ есть число независимых переменных, требующихся для определения абсолютного положения всех составных частей молекулы в пространстве и их относительного положения друг относительно друга. μ называют числом степеней свободы молекулы, рассматриваемой как механическая система.

В качестве трех из r всегда можно выбрать три составляющие скорости центра тяжести молекулы в трех координатных направлениях, так как полная живая сила системы всегда равна сумме живой силы движения центра тяжести и живой силы движения относительно центра тя-

жести¹⁾. Произведение половины полной массы молекулы на средний квадрат одной из составляющих скорости ее центра тяжести является тогда средней живой силой, связанной с соответствующим моментом; согласно (134) эта живая сила имеет, следовательно, для каждого координатного направления значение $1/4h$. Но сумма этих трех средних живых сил для трех координатных направлений равна произведению половины общей массы молекулы на средний квадрат скорости ее центра тяжести. Это последнее произведение мы назовем средней живой силой движения центра тяжести или поступательного движения соответствующей молекулы и обозначим через $\bar{S}$. Мы имеем, следовательно,

$$\bar{S} = \frac{3}{4h}, \quad \bar{S} : \bar{L} = 3 : \mu. \quad (135)$$

Таким образом, средняя живая сила движения центра тяжести молекулы также одинакова для любых находящихся друг с другом в тепловом равновесии газов. Отсюда следует, как мы видели в § 7 первой части, закон Бойля-Шарля-Авогадро; тем самым этот закон кинетически обоснован и для газов со сложными молекулами²⁾.

1) Ср. Boltzmann, Vorles. üb. d. Principe d. Mechanik, ч. I, § 64, стр. 208. [См. также: Г. К. Сулов, Теоретическая механика, № 187, стр. 317, Гостехиздат, 1946. *Ред.*]

2) Представим себе определенное твердое или капельно-жидкое тело в виде агрегата, состоящего из n материальных точек, которые, следовательно, имеют $3n$ степеней свободы, скажем $3n$ прямоугольных координат. Если оно окружено много большей массой газа, то его в каком-то смысле можно рассматривать как одну газовую молекулу и к нему можно применить найденные в тексте законы. Следовательно, его полная живая сила равна $\frac{3n}{4h}$. Если температура повышается, причем $\frac{1}{4h}$ увеличи-

вается на $d \left(\frac{1}{4h} \right)$, то измеренное в единицах работы полное тепло, которое должно быть подведено для увеличения средней живой силы,

$$dQ_l = 3nd \left(\frac{1}{4h} \right).$$

Это тепло, приходящееся на единицу массы и единицу повышения температуры, является тем, что Клаузиус называет истин-

§ 43. Отношение κ теплоемкостей

Мы примем сейчас, что в рассматриваемом сосуде имеется один газ и что действующими на него внешними силами можно пренебречь, так что единственными силами, которые следует принимать во внимание, являются внутримолекулярные силы, силы взаимодействия молекул и обратное давление стенок сосуда на газ.

Обозначим, как в § 8 первой части, через dQ_2 количество тепла, которое затрачивается на повышение живой силы движения центров тяжести всех молекул, а через dQ_3 — тепло, затрачиваемое на повышение живой силы и силовой функции внутримолекулярного движения, когда газ испытывает определенный прирост температуры dT . Отношение dQ_3/dQ_2 мы обозначим, так же как в § 8 первой части, через β . Пусть при этом теплота измеряется всегда в единицах работы.

Количество тепла dQ_3 естественно распадается на две части: на часть dQ_6 , которая затрачивается на повышение живой силы внутримолекулярного движения, и часть dQ_8 , идущую на повышение значения силовой функции сил, действующих между составными частями молекулы, т. е. внутримолекулярных сил.

Среднюю живую силу движения центра тяжести молекулы мы обозначили через $\bar{S}$. Если n есть общее число

ной теплоемкостью. Она неизменна во всех состояниях и агрегатных формах и совпадала бы с полной теплоемкостью, если бы тело находилось в состоянии диссоциированного на свои атомы газа. Для всех тел эта теплоемкость пропорциональна числу атомов, из которых они состоят.

Полная теплоемкость также пропорциональна этому числу (закон Дюлонга-Пти для химических элементов, закон Неймана для химических соединений), если подводимое тепло dQ_L , затрачиваемое на совершение внутренней работы, находится в постоянном соотношении с теплом dQ_L , идущим на повышение живой силы. Это имеет место, когда действующие на каждый атом внутренние силы пропорциональны расстоянию атома от его положения покоя или, еще общее, являются линейными функциями изменений его координат. Тогда силовая функция V является однородной квадратичной функцией координат, точно так же как живая сила L является такой же функцией момен-

молекул газа, то полная живая сила движения центров тяжести его молекул равна, следовательно, $n\bar{S}$, поэтому $dQ_3 = n d\bar{S}$. Так как полную среднюю живую силу молекулы мы обозначили через $\bar{L}$, $\bar{L} - \bar{S}$ является средней живой силой внутримолекулярного движения молекулы. Живая сила внутримолекулярного движения всех молекул газа равна, следовательно, $n(\bar{L} - \bar{S})$, или согласно формуле (135) $n\bar{S}(\frac{\mu}{3} - 1)$, откуда следует:

$$dQ_5 = n\left(\frac{\mu}{3} - 1\right)d\bar{S} = \left(\frac{\mu}{3} - 1\right)dQ_3. \quad (136)$$

Обозначая среднее значение силовой функции для одной молекулы через $\bar{V}$, имеем:

$$dQ_6 = n d\bar{V}. \quad (137)$$

Последнюю величину нельзя вычислить, не сделав какого-либо предположения о силовой функции V . Поэтому, не ограничивая общности, мы положим просто:

$$dQ_6 = \varepsilon dQ_3,$$

и тогда получим:

$$\beta = \frac{dQ_5 + dQ_6}{dQ_3} = \frac{\mu}{3} - 1 + \varepsilon.$$

тов. При этом интегрирования в формуле для $\bar{V}$ можно выполнить в точности так, как те, с помощью которых была получена формула (134), и мы находим: $dQ_4 = dQ_1$. (Ср. формулу (111a) и конец § 45.) Полная теплоемкость равна тогда удвоенной истинной, или теплоемкости в состоянии одноатомного газа.

Принятый нами закон для внутренних молекулярных сил приближенно имеет место у большинства твердых тел. Для таких твердых тел, теплоемкость которых меньше половины теплоемкости, вытекающей из закона Дюлонга-Пти (алмаз), следует принять, что движения, связанные с некоторыми параметрами, приходят в равновесие с другими движениями настолько медленно, что их можно не принимать во внимание при экспериментах с теплоемкостью [84]. (Ср. § 35. О случае, когда молекулы совершают приблизительно маятникообразные колебания, см. Wien. Sitzungsber. 53, 219 (1866); 56, 686 (1867); 63, 781 (1871); Richarz, Wied. Ann. 48, 708 (1893); Staigmüller, Wied. Ann. 65, 670 (1898).)

Отношение κ теплоемкостей газа будет, следовательно, согласно формуле (56) § 8 первой части равно

$$\kappa = 1 + \frac{2}{\mu + 3\varepsilon}. \quad (138)$$

§ 44. Значения κ для частных случаев

В случае, когда молекулы представляют собой отдельные материальные точки, мы имеем одно только движение центра тяжести; следовательно, $\varepsilon = 0$. Для определения положения молекулы в пространстве достаточно трех прямоугольных координат; таким образом, $\mu = 3$, $\kappa = 1 \frac{2}{3}$.

Будем теперь рассматривать молекулы как абсолютно гладкие недеформируемые упругие тела; тогда изменение силовой функции внутримолекулярных сил исключается, и следовательно, $\varepsilon = 0$.

Если при этом каждая молекула построена совершенно симметрично относительно своего центра тяжести или, еще общее, если она имеет форму шара, центр тяжести которого совпадает с его центром, то каждая молекула, правда, может вращаться произвольным образом вокруг произвольной, проходящей через ее центр оси; однако ни у одной молекулы скорость этого вращения не может как-либо изменяться вследствие столкновений. Если первоначально все молекулы не вращались, то они и в дальнейшем не будут вращаться. Если же, напротив, первоначально молекулы вращались, то каждая молекула, независимо от всех прочих, сохранит свое вращение, не оказывающее никакого наблюдаемого действия.

Таким образом, из переменных, определяющих положение молекулы, для столкновений существенны только три координаты центра тяжести, и мы снова имеем:

$$\mu = 3, \quad \kappa = 1 \frac{2}{3}^1).$$

¹⁾ Вообще в этих обоих случаях мы из формулы (118) сразу же снова получаем все формулы, которые были выведены в первой части для одноатомных молекул, а именно, для случая отсутствия

Иначе обстоит дело, если молекулы являются абсолютно гладкими недеформируемыми телами, которые имеют либо форму тел вращения, отличную от шарообразной, либо форму шаров, но такую, что центр тяжести не совпадает с центром шара. Если они являются телами вращения, не имеющими формы шара, то принимается, что либо масса их расположена вообще совершенно симметрично относительно оси вращения, либо что ось вращения является по крайней мере главной осью инерции, что центр тяжести лежит на ней и моменты инерции молекулы относительно всех прямых, проведенных через центр тяжести перпендикулярно к оси вращения, одинаковы. Если они являются шарами с эксцентрично расположенным центром тяжести, то точно так же моменты инерции молекулы относительно всех прямых, проведенных через центр тяжести перпендикулярно к линии, соединяющей центр тяжести с центром молекулы, должны быть одинаковы. Тогда только вращение относительно оси симметрии не будет оказывать влияния на столкновения. Все другие вращения будут все время изменяться столкновениями, так что их живая сила должна прийти в тепловое равновесие с живой силой поступательного движения.

Для определения положения молекулы в пространстве теперь необходимы пять переменных: три координаты ее центра тяжести и два угла, определяющие положение ее оси симметрии в пространстве. Таким образом, $\mu = 5$ и, так как ϵ снова равно нулю, $\kappa = 1,4$.

Если молекулы являются абсолютно гладкими, недеформируемыми упругими шарами, которые, однако, не относятся ни к одному из только что рассмотренных случаев, то их вращение вокруг всех возможных осей изменяется столкновениями. Тогда, следовательно, для определения положения молекулы, кроме трех координат ее центра тяжести, требуются еще три угла, определяющие полное вращение вокруг центра тяжести, и мы имеем: $\mu = 6$, $\kappa = 1\frac{1}{3}$.

внешних сил — в § 7, при наличии их — в § 19. Таким образом, эти формулы являются лишь частными случаями формулы (118).

§ 45. Сравнение с опытом

Замечательно, что для паров ртути, молекулы которых на основании химических данных уже давно считались одноатомными, исследования Кундта и Варбурга действительно дали для χ значения, очень близкие к значению $1\frac{2}{3}$, получающемуся для простых молекул. Для гелия, неона, аргона, ксенона и криптона Ремсей также получил приблизительно такое же значение для χ . Ничтожная химическая активность этих газов также говорит в пользу одноатомности их молекул.

Для многих газов с очень просто построенными сложными молекулами (пожалуй, для всех, у которых до сих пор не удалось установить изменение χ с температурой) значения χ , полученные из опыта, очень близки к двум другим найденным нами значениям, 1,4 и $1\frac{1}{3}$.

Правда, этим вопрос далеко еще не исчерпан. Многие газы имеют еще меньшие значения χ ; помимо того, Вюльнер нашел, что часто, в частности как раз для этих последних газов, χ сильно изменяется с температурой. Из нашей теории, вообще говоря, также получается изменение χ с температурой, если только силовая функция V внутримолекулярных сил, действующих между составными частями молекулы, также оказывает влияние. Легко видеть, однако, что и этим теория отношения теплоемкостей не может быть исчерпана.

Если молекулы являются шарами, заполненными массой симметрично относительно их центров, то они, конечно, не могут благодаря столкновениям начать вращаться, либо, уже вращаясь, изменить свое вращение. Тем не менее маловероятно, чтобы они действительно оставались вечно невращающимися или вращающимися совершенно одинаковым образом. Много удовлетворительнее предположение, что такими свойствами они обладают лишь в очень хорошем приближении, так что их вращательное состояние остается без существенных изменений лишь в течение времени, затрачиваемого на определение теплоемкости; в те-

чение же очень длительного времени это вращательное состояние все-таки выравнивается с прочими молекулярными движениями, но настолько медленно, что имеющий при этом место обмен энергии не поддается нашему наблюдению.

Тогда по аналогии мы можем принять, что в газах, для которых $\kappa = 1,4$, составные части молекул связаны отнюдь не в абсолютно недеформируемые тела, но что, скорее, эта связь лишь настолько сильна, что в течение времени, затрачиваемого на наблюдение теплоемкостей, колебания этих составных частей друг относительно друга заметно не изменяются; лишь в дальнейшем они приходят в тепловое равновесие с поступательным движением, причем так медленно, что этот процесс уже не доступен наблюдению. Во всяком случае для воздуха при температурах, при которых он начинает заметно излучать тепло, кроме указанных пяти переменных, определяющих состояние молекулы, в течение времени, затрачиваемого на наблюдения, в тепловом равновесии должны участвовать еще другие переменные, так что κ будет изменяться с температурой и значение его будет меньше 1,4; то же самое должно быть справедливо для всех прочих газов.

Естественно, что, благодаря скрытому характеру молекулярных процессов, все гипотезы относительно их природы должны высказываться с большой осторожностью. Приведенная здесь гипотеза нашла бы экспериментальное подтверждение, если бы оказалось, что у тех газов, у которых κ изменяется с температурой, длительные наблюдения давали бы меньшее значение κ , чем более кратковременные [35].

Несмотря на появление силовой функции внутримолекулярных сил, κ остается независимым от температуры в том случае, когда составные части молекул имеют определенные относительные положения покоя, а силы, возникающие при их удалении из этих положений, являются линейными функциями расстояния от точки равновесия. Если тогда λ означает число переменных, от которых зависит относительное положение составных частей молекулы, то координаты всегда можно выбрать таким образом,

чтобы силовая функция приняла вид

$$\frac{1}{2} (\beta_1 p_1^2 + \beta_2 p_2^2 + \dots + \beta_\lambda p_\lambda^2).$$

Назовем тогда величину $\frac{1}{2} \beta_i p_i^2$ потенциальной внутримолекулярной энергией, соответствующей координате p_i . Ее среднее значение можно вычислить точно так же, как мы только что вычислили среднее значение величины $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$, и оно получается равным $1/4h$ для любого i . Отсюда имеем:

$$\bar{V} = \nu/4h, \quad \bar{S} : \bar{V} = 3 : \lambda.$$

Так как эти уравнения совершенно аналогичны уравнениям (135), имеем:

$$dQ_6 = \frac{1}{3} \lambda dQ_3,$$

откуда

$$\epsilon = \frac{1}{3} \lambda, \quad \kappa = 1 + \frac{2}{\mu + \lambda} {}^1).$$

В качестве примера рассмотрим случай, когда каждая молекула состоит из двух простых материальных точек или из двух абсолютно гладких шаров, заполненных массой совершенно симметрично относительно их центров. Пусть на определенном расстоянии эти шары никак не действуют друг на друга, на больших расстояниях притягиваются, на меньших же отталкиваются, причем силы как притяжения, так и отталкивания пропорциональны изменению расстояния. Тогда это расстояние является единственной координатой, определяющей относительное положение, и следовательно, $\lambda = 1$. Для определения абсолютного положения в пространстве требуются, кроме того, еще пять координат. Общее число μ степеней свободы, т. е. p , равно, таким образом, шести, и $\kappa = 1 \frac{2}{7} = 1,2857$.

Нетрудно было бы рассмотреть другие частные случаи, но мне кажется это излишним, пока не имеется достаточного экспериментального материала.

¹⁾ Ср. Staigmüller, Wied. Ann. 65, 655 (1898) и сноски к стр. 387 — 389 настоящей книги.

§ 46. Другие средние значения

Мы вычисляли выше то среднее значение связанной с моментондом живой силы, которое получается, если взять среднее из всех значений, встречающихся у всех молекул определенного сорта, имеющих в сосуде. Это среднее значение не изменяется, если на одну или несколько координат наложить в то же время произвольные ограничения, например, если брать среднее только из таких значений, которые встречаются у молекул этого сорта, центры тяжести которых лежат внутри произвольной малой области $\iint dP_1 dP_2 dP_3$, — температура во всех точках газа одинакова. Эта теорема, которая очевидна в отсутствии внешних сил, справедлива также и при наличии произвольных внешних сил.

Соответствующие средние значения изменятся столь же мало, если мы будем включать в среднее только те молекулы, у которых еще и другие координаты заключены в любых конечных или очень узких пределах. Тогда соответствующее среднее значение снова в точности дается формулой (133); только интегрирование распространяется не на все значения координат, а лишь на заданную область, разумеется одинаковую для числителя и знаменателя. Тогда можно, в точности как в § 42, в числителе и в знаменателе вынести за знак интеграла весь множитель, стоящий у интеграла по dr_i , и, проинтегрировав по r_i , сократить на него числитель и знаменатель, благодаря чему мы, как и там, получим для интеграла значение $1/4h$.

Если α постоянны, то, как показывает формула (132), относительная вероятность того, лежит ли значение какого-либо моментонда между такими-то пределами или между какими-нибудь другими пределами, совершенно не зависит от положения молекулы в пространстве и от относительного положения ее составных частей. Эту теорему, которой мы воспользуемся позже, мы назовем теоремой S. Случай, к которому она относится, имеет место, когда под r понимаются величины, пропорциональные составляющим скорости материальных точек или угловой скорости твердого тела вокруг его главных осей инерции.

Для сорта газа, к которому относится формула (129), число dn' молекул, для которых только значения координат лежат между пределами (130), значения же моментов никак не ограничиваются, находится интегрированием формулы (129) по всем r от $-\infty$ до $+\infty$. Мы получаем таким образом:

$$dn' = \frac{A\pi^{\frac{\mu}{2}}}{h^{\frac{\mu}{2}} \sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_\mu}} e^{-2hV} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu. \quad (139)$$

Среднее значение $\bar{V}$ силовой функции равно $\left(\int V dn'\right) : \left(\int dn'\right)$, где интегрирование распространяется на все возможные значения координат.

Число молекул, для которых координаты лежат в какой-то μ -кратно бесконечно малой области F , относится, таким образом, к числу молекул, для которых они лежат в также μ -кратно бесконечно малой области F' , т. е. без ограничения значений моментов, как

$$\left(\frac{e^{-2hV}}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_\mu}} \int dp_1 \dots dp_\mu\right) : \left(\frac{e^{-2hV'}}{\sqrt{\alpha'_1 \alpha'_2 \dots \alpha'_\mu}} \int dp'_1 \dots dp'_\mu\right), \quad (140)$$

причем буквы без штриха относятся к значениям для области F , а буквы со штрихом — к значениям для области F' ; первый интеграл распространяется на первую область, а второй — на вторую.

Если нет вообще никаких внутримолекулярных и внешних сил и молекулы состоят из простых материальных точек, то это равно отношению произведения объемов всех элементов объема, предоставленных материальным точкам в области F , к аналогичному произведению для области F' . Тогда экспоненциальные члены равны 1, и следовательно,

$$\frac{\int dp_1 \dots dp_\mu}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_\mu}} : \frac{\int dp'_1 \dots dp'_\mu}{\sqrt{\alpha'_1 \alpha'_2 \dots \alpha'_\mu}}$$

постоянно равно отношению этих произведений элементов объема,

§ 47. Молекулы, находящиеся во взаимодействии

В предыдущих параграфах мы все время исходили из формулы (129), т. е. предполагали, что взаимодействие двух молекул настолько кратковременно, что при вычислении средних значений можно пренебречь теми молекулами, которые как раз в этот момент взаимодействуют с другими молекулами. Однако теоремы, выведенные в этом и в предыдущих параграфах, справедливы и для молекул, находящихся во взаимодействии.

Рассмотрим, например, все пары молекул в газе, у которых одна молекула принадлежит первому, а другая — второму сорту и для которых координаты обеих молекул лежат в какой-то $(\mu + \nu)$ -кратно бесконечно малой области D , не налагая при этом каких-либо ограничений на моментоиды. Если внешние силы отсутствуют, то мы можем, конечно, снова распространить область для центра тяжести одной из молекул на весь объем сосуда. Проинтегрировав выражение (127), введя предварительно r вместо q , по всем r , для числа этих пар молекул мы получим выражение

$$dN = AA_1 e^{-h(V+V_1+\psi)} \int dp_1 \dots dp_{\mu+\nu} \int e^{-h\Sigma \alpha r^2} dr_1 \dots dr_{\mu+\nu}.$$

Здесь V означает силовую функцию внутримолекулярных и внешних сил для первой молекулы, а V_1 — для второй. ψ — силовая функция сил взаимодействия. Сумма берется по всем моментоидам обеих молекул. Интегрирование по p , т. е. по координатам обеих молекул, распространяется на область D , интегрирование же по r — на все возможные значения этих переменных, т. е. по каждому r от $-\infty$ до $+\infty$. Интегрирование по r дает:

$$dN = \frac{\pi^{\frac{\mu+\nu}{2}} AA_1 e^{-2h(V+V_1+\psi)}}{h^{\frac{\mu+\nu}{2}} V^{\alpha_1 \dots \alpha_{\mu+\nu}}} \int dp_1 \dots dp_{\mu+\nu}. \quad (141)$$

Мы можем теперь вычислить среднее значение живой силы $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$, связанной с одним моментоидом, для всех

молекул первого сорта, находящихся во всех этих парах молекул, общее число которых было обозначено через dN . Это среднее значение снова получается равным $1/4h$. Я не буду выписывать подробно формулы, из которых это вытекает, так как они совершенно аналогичны соответствующим формулам, выведенным нами в § 42 для одной молекулы. Для всех этих пар молекул средняя живая сила движения центра тяжести каждой пары также равна $3/4h$.

Я выведу только еще одну теорему, которая нам понадобится в дальнейшем. Кроме области, обозначенной только что через D , мы рассмотрим еще другую произвольную $(\mu + \nu)$ -кратно бесконечно малую область D' для координат обеих молекул и все значения переменных, относящиеся к этой области, будем отмечать штрихом, так что теперь, следовательно, p' обозначают не производные по времени, а другие значения p .

Число пар молекул, из которых одна принадлежит первому, другая — второму сорту и для которых переменные лежат в области D' , без какого-либо ограничения для значений моментумов, равно, согласно формуле (141),

$$dN = \frac{AA_1 \pi^{\frac{\mu+\nu}{2}}}{h^{\frac{\mu+\nu}{2}} V \alpha'_1 \dots \alpha'_{\mu+\nu}} e^{-2h(V' + V'_1 + \psi')} \int dp'_1 \dots dp'_{\mu+\nu}.$$

Следовательно,

$$\frac{dN'}{dN} = \frac{e^{-2h(V' + V'_1 + \psi')} V \alpha_1 \dots \alpha_{\mu+\nu} \int dp'_1 \dots dp'_{\mu+\nu}}{e^{-2h(V + V_1 + \psi)} V \alpha'_1 \dots \alpha'_{\mu+\nu} \int dp_1 \dots dp_{\mu+\nu}}. \quad (142)$$

Эта формула, так же как и формула (140), является не чем иным, как замечательным по своей простоте и симметрии обобщением формулы (167) первой части, представляющей собой совершенно тривиальную формулу для барометрического измерения высоты, согласно которой числа молекул в единице объема, находящиеся на различных высотах z , относятся как

$$e^{-2hmgz} = e^{-\frac{gz}{rT}}.$$

Так как эта формула позволяет вычислить давление насыщенного пара и получить законы диссоциации (ср. §§ 60 и 62—73), ее следует считать одной из фундаментальных формул теории газов.

Если бы, без изменения всех прочих обстоятельств, пары молекул не взаимодействовали ни тогда, когда переменные лежат в области D , ни тогда, когда они лежат в области D' , то для отношения $\frac{dN'}{dN}$ мы имели бы то же самое выражение, но только в нем следовало бы положить $\psi = \psi' = 0$. Если, таким образом, нам удалось вычислить отношение $\frac{dN'}{dN}$ для этого последнего случая, то из него можно получить значение, которое принимает это отношение, когда имеется какое-либо взаимодействие, помножив значение dN/dN , полученное для случая отсутствия взаимодействия, на $e^{-2h(\psi' - \psi)}$, следовательно на $e^{-2h\psi'}$, если в области D' взаимодействие один раз имеет место, а другой раз отсутствует, в области же D взаимодействие отсутствует в обоих случаях. Отношение dN'/dN можно также назвать относительной вероятностью двух событий — того, что для пары молекул значения переменных лежат в области D' или же в области D .

Легко показать, что совершенно аналогичная теорема справедлива и для взаимодействия более чем двух молекул. Относительная вероятность двух их встреч в $e^{-2h(\psi' - \psi)}$ раз больше в случае взаимодействия обеих молекул, чем в случае отсутствия взаимодействия, причем ψ и ψ' являются значениями силовой функции сил взаимодействия для обеих встреч.





ГЛАВА V

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА С ПОМОЩЬЮ ПОНЯТИЯ ВИРИАЛА

§ 48. Уточнение пунктов, в которых выводы ван-дер-Ваальса нуждаются в дополнении

В I главе, при выводе уравнений ван-дер-Ваальса, мы следовали, в общем, его первоначальному методу, который отличается большой простотой и наглядностью. Однако уже в замечании на стр. 269 было отмечено, что этот метод, быть может, не вполне безупречен.

Прежде всего можно подвергнуть сомнению предположение, сделанное нами в § 3 и также позже, что как во всем сосуде, так и в цилиндре, лежащем вблизи границы газового пространства, который мы назвали там цилиндром γ , все элементы объема одинаково вероятны в качестве места нахождения центра молекулы, независимо от того, находятся ли они от центра другой молекулы на расстоянии, лишь ненамного большем чем σ , или же на значительно большем расстоянии.

Если кроме сил удара никакие другие силы не действуют, то справедливость этого предположения вытекает, конечно, непосредственно из уравнения (140), в котором V тогда постоянно, и, следовательно, среднее число центров молекул, содержащихся в равных элементах объема, всюду получается одинаковое.

Ваальсовская сила сцепления, напротив, приводит к более плотному расположению молекул внутри жидкости, чем

в непосредственной близости от стенки; ван-дер-Ваальс этого, однако, не учитывает ни при выводе выражения для ударов о стенку, ни при вычислении зависимости члена a/v^2 от плотности газа. В обоих случаях существенны как раз элементы объема, лежащие у границы газа, и вся величина, которую требуется вычислить, тем ближе к нулю, чем меньше частиц, лежащих у внешней поверхности, по сравнению с числом лежащих внутри. Поэтому там нельзя, как это будет с формулами этой главы, неограниченно повышать точность, считая, что объем неограниченно увеличивается по сравнению с поверхностью.

Как показано в I главе, ван-дер-Ваальс вычисляет поправку к закону Бойля-Шарля, обусловленную конечной протяженностью жесткого ядра молекул, так, как если бы сила сцепления отсутствовала; член же, добавляющийся к внешнему давлению вследствие силы сцепления, он вычисляет, считая, напротив, молекулы исчезающе малыми. Так как в законности этого можно было бы усомниться, мы дадим еще другой вывод ваальсовской формулы, исходя из теории вириала (который, впрочем, применял и ван-дер-Ваальс); против него уже нельзя будет сделать такого возражения. Этот второй вывод показывает, что рассуждения ван-дер-Ваальса вполне обоснованы. Однако входящую в ваальсовскую формулу величину, обратную v — b , которую сам ван-дер-Ваальс считал неточной, мы уже, конечно, в точности не получим; в действительности получается бесконечный ряд, расположенный по степеням b/v .

§ 49. Общее понятие вириала

Понятие вириала было введено в теорию газов Клаузиусом. Пусть имеется произвольное число материальных точек. Пусть m_h означает массу одной из них, x_h , y_h , z_h , c_h , u_h , v_h , w_h — ее прямоугольные координаты, ее скорость и составляющие этой скорости по координатным осям в какой-то момент времени t ; пусть ξ_h , η_h , ζ_h будут составляющие полной силы, действующей на эту

материальную точку в тот же момент времени. Действующие силы должны быть таковы, чтобы все материальные точки могли двигаться под их влиянием в течение сколь угодно длительного времени так, чтобы ни одна из их координат или составляющих скорости не возрастала до бесконечности, и начальные условия должны быть такими, чтобы это действительно имело место. Как бы ни была велика продолжительность движения, все же абсолютное значение каждой из координат и составляющих скорости должно оставаться меньше какой-то определенной конечной величины; пусть для координат эта величина равна E , а для составляющих скорости — e . Такие движения, к которым, очевидно, принадлежат все молекулярные движения в телах конечной протяженности, приводящие к тепловым явлениям, мы назовем остающимися конечными [38].

Если G есть значение какой-либо величины в определенный момент t , то, как и до сих пор, мы назовем величину

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} G dt = \bar{G}$$

временным средним величины G за время τ .

Согласно уравнениям движения механики

$$m_h \frac{du_h}{dt} = \xi_h.$$

Отсюда

$$\frac{d}{dt} (m_h x_h u_h) = m_h u_h^2 + x_h \xi_h.$$

Умножая это уравнение на dt , интегрируя по произвольному времени (от нуля до τ) и деля, наконец, на τ , получим:

$$m_h \overline{u_h^2} + \overline{x_h \xi_h} = \frac{m_h}{\tau} (x_h^{\tau} u_h^{\tau} - x_h^0 u_h^0),$$

где значок τ сверху относится к значениям в момент τ , а значок нуль — к значениям в начальный момент времени.

В силу того, что движение носит характер остающегося конечным, величина

$$m_h(x_h^{\tau}u_h^{\tau} - x_h^0u_h^0)$$

меньше чем $2m_hE\varepsilon$. При беспредельном возрастании времени τ всего движения величина $2m_hE\varepsilon$ остается конечной; поэтому выражение $2m_hE\varepsilon/\tau$ с возрастанием τ стремится в пределе к нулю. Если поэтому взять средние значения для достаточно длительного времени движения, то

$$\overline{m_h u_h^2} + \overline{x_h \xi_h} = 0.$$

Аналогичные уравнения получаются для всех координатных направлений и всех материальных точек. Сложив их все вместе, получим:

$$\Sigma m_h \overline{c_h^2} + \overline{\Sigma (x_h \xi_h + y_h \eta_h + z_h \zeta_h)} = 0. \quad (143)$$

$\frac{1}{2} \Sigma m_h c_h^2$ есть живая сила L системы. Выражение

$$\Sigma (x_h \xi_h + y_h \eta_h + z_h \zeta_h)$$

Клаузиус назвал вириалом сил, действующих на систему. Полученное уравнение гласит, следовательно, что удвоенное временное среднее живой силы равно отрицательному временному среднему вириала системы в течение очень длительного времени.

Предположим теперь, что между каждыми двумя материальными точками m_h и m_k , находящимися на расстоянии r_{hk} друг от друга, действует сила $f_{hk}(r_{hk})$ в направлении r_{hk} , которую мы назовем внутренней силой и припишем ей знак плюс, если это сила отталкивания, и знак минус, если это сила притяжения. Пусть, кроме того, на каждую материальную точку m_h действует еще внешняя сила, происходящая от причин, лежащих вне нашей системы точек, составляющие которой вдоль координатных направлений мы обозначим через X_h , Y_h и Z_h . Тогда

$$\xi_1 = X_1 + \frac{x_1 - x_2}{r_{12}} f_{12}(r_{12}) + \frac{x_1 - x_3}{r_{13}} f_{13}(r_{13}) + \dots$$

Легко увидеть ¹⁾, что тогда уравнение (143) переходит в

$$2\bar{L} + \sum (\overline{x_h X_h + y_h Y_h + z_h Z_h}) + \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) = 0. \quad (144)$$

Первое слагаемое является удвоенным временным средним живой силы всей системы. Второе назовем внешним вириалом и третье — внутренним вириалом. Обозначим эти вириалы через W_a и W_i , так что уравнение (144) переходит в

$$2\bar{L} + W_a + W_i = 0. \quad (145)$$

§ 50. Вириал действующего на газ внешнего давления

Рассмотрим в качестве частного случая находящийся в равновесии газ, молекулы которого ведут себя в точном соответствии с предположениями ван-дер-Ваальса, разобранными в I главе. Пусть этот газ заключен в произвольном сосуде объема V ; мы будем считать, что он состоит из n одинаковых молекул с массой m и диаметром σ ; средний квадрат скорости молекулы пусть будет равен $\overline{c^2}$. Тогда

$$2L = \sum m_h \overline{c_h^2} = n m \overline{c^2}. \quad (146)$$

Пусть внешние силы отсутствуют, за исключением действующего на сосуд давления, величина которого, отнесенная к единице поверхности, равна p . Предположим, сосуд имеет у нас форму параллелепипеда с ребрами α , β , γ ; три пересекающихся ребра мы выберем в качестве осей x , y и z . Боковым поверхностям параллелепипеда площади $\beta\gamma$ припишем, соответственно, абсциссы нуль и α . На них действуют в направлении положительной оси абсцисс силы давления $p\beta\gamma$ и $-p\beta\gamma$. Следовательно, для

¹⁾ Проще всего в этом убедиться, если вычислить по отдельности вириал каждой силы, действующей между любыми двумя материальными точками, так же как и вириал внешних сил, и учесть, что при одновременном действии нескольких силовых систем вириал равен сумме вириалов, соответствующих каждой силовой системе в отдельности, так как ξ_h , η_h , ζ_h входят в выражение для вириала линейно.

этих двух боковых поверхностей вместе сумма $\Sigma x_h X_h$ имеет значение $-p\alpha\beta\gamma = -pV$. Поскольку то же самое справедливо также и для двух других координатных направлений, для всего газа имеем:

$$\Sigma (x_h X_h + y_h Y_h + z_h Z_h) = -3pV.$$

Так как силы давления со временем не изменяются, это равно также и среднему значению этой величины, а следовательно, внешнему вириалу W_a .

Легко получить такое же уравнение также и для сосуда любой формы. Пусть $d\omega$ есть элемент поверхности проекции ω поверхности сосуда на плоскость yz и K — цилиндр, построенный вертикально на $d\omega$ и простирающийся в обе стороны до бесконечности. Пусть этот цилиндр подряд вырезает из поверхности сосуда элементы поверхности $d\sigma_1, d\sigma_2, \dots$, абсциссы которых $x_1, x_2, \dots$ и $N_1, N_2, \dots$ — нормали к ним, проведенные во внутреннее пространство газа. x -я составляющая силы давления, действующей на $d\sigma_1$, равна

$$p d\sigma_1 \cos(N_1 x) = p d\omega.$$

Такая же x -я составляющая для элемента поверхности $d\sigma_2$ имеет значение

$$p d\sigma_2 \cos(N_2 x) = -p d\omega,$$

и т. д. Следовательно, сумма $\Sigma x_h X_h$, простирающаяся на все элементы поверхности, лежащие внутри цилиндра K , имеет значение

$$-p d\omega (x_2 - x_1 + x_4 - x_3 + \dots).$$

Множитель при величине $-p$ равен в точности объему, вырезаемому цилиндром K из внутреннего пространства сосуда. Сумма $\Sigma x_h X_h$ по всему газу находится путем интегрирования этого выражения по всем элементам поверхности $d\omega$ общей проекции ω , в результате чего получается произведение полного объема V газа на величину $-p$. Так как те же рассуждения применимы к осям y и z , мы снова получаем:

$$\Sigma (x_h X_h + y_h Y_h + z_h Z_h) = -3pV = W_a. \quad (147)$$

§ 51. Вероятность присутствия пар молекул с заданным расстоянием между центрами

Внутренний вириал будет состоять из двух частей; первая из них, W'_i , связана с силами, действующими во время столкновения двух молекул, а вторая, W''_i , — с принятыми ван-дер-Ваальсом силами притяжения.

Для того чтобы найти W'_i , обозначим, как и прежде, через σ диаметр одной молекулы и назовем описанный вокруг центра молекулы шар радиуса σ ее сферой перекрытия, так что объем сферы перекрытия будет в восемь раз больше объема самой молекулы. Тогда центр второй молекулы может подойти к центру нашей молекулы не ближе чем на расстояние σ , и мы вычислим прежде всего вероятность того, что центр определенной выделенной молекулы находится на расстоянии, лежащем между σ и $\sigma + \delta$ от центра одной из прочих молекул, которые для определенности мы назовем остающимися молекулами, причем δ должно быть еще бесконечно мало по сравнению с σ .

Для того чтобы по возможности более безупречно ввести понятие вероятности, представим себе, что тот же самый газ бесконечно много раз (N раз) повторяется в точно таких же сосудах, находящихся в различных местах пространства. В каждом из этих N газов выделенная нами молекула будет, вообще говоря, находиться в новом месте сосуда. Пусть в N_1 газах из всех N газов одна из остающихся молекул находится почти в том же положении относительно сосуда. N_1 будет тогда очень мало по сравнению с N , но все же оно должно быть очень большим числом. Влияние стенок на газ внутри сосуда можно во всяком случае сделать тем меньше, чем больше выбирается сосуд, внутри же сосуда вальсовские силы сцепления, действующие на молекулу во всех направлениях, взаимно уравниваются. Поэтому согласно уравнению (140) для центра выделенной молекулы все возможные места в сосуде во всех этих N_1 газах одинаково вероятны. Следовательно, полное число N_1 этих газов относится к числу N_2 их, в которых центр выделенной молекулы находится на рас-

стоянии, лежащем между σ и $\sigma + \delta$ от одной из остающихся молекул, как полный объем, предоставленный центру выделенной молекулы в одном из N_1 газов, относится к объему, в котором должен находиться этот центр для того, чтобы его расстояние от центра одной из остающихся молекул лежало между σ и $\sigma + \delta$. Последний объем мы назовем благоприятным объемом.

Так как во всех N_1 газах положение центра каждой из остающихся молекул задано и так как центр выделенной молекулы не может подойти к нему ближе чем на расстояние σ , мы получим объем, вообще предоставленный центру выделенной молекулы в одном из этих газов, если из всего объема V газа вычтем объем сфер перекрытия всех остающихся молекул, т. е. величину

$$\Gamma = \frac{4\pi(n-1)\sigma^3}{3}.$$

Так как единицей можно пренебречь по сравнению с n , общий объем, предоставленный центру выделенной молекулы в одном из газов, равен

$$V - \frac{4\pi n\sigma^3}{3}. \quad (148)$$

Отрицательный член представляет собой полный объем всех сфер перекрытия, содержащихся в объеме V , или восьмикратный объем молекул, содержащихся в объеме V . Он должен быть мал по сравнению с V , и мы назовем степень его малости относительно V малостью первого порядка.

Для того чтобы найти благоприятный объем, построим вокруг центра каждой из остающихся молекул шаровой слой, заключенный между двумя шаровыми поверхностями, центр которых совпадает с центром молекулы, а радиусы равны σ и $\sigma + \delta$. Сумма объемов всех этих шаровых слоев и есть благоприятный объем. Получаем для него значение

$$\Delta = 4\pi(n-1)\sigma^2\delta,$$

вместо чего можно также написать:

$$\Delta = 4\pi n\sigma^2\delta,$$

В первом приближении отрицательным членом в выражении (148) можно пренебречь; следовательно, отношение благоприятного объема к доступному вообще объему равно

$$4\pi n\sigma^2\delta/V.$$

Таким образом, в

$$4\pi n\sigma^2 N_1 \delta/V$$

из наших N_1 газов центр выделенной молекулы находится на расстоянии, лежащем между σ и $\sigma + \delta$ от центра одной из остающихся молекул. Но так как состояние наших N_1 газов выбрано опять-таки совершенно произвольно, то же самое справедливо также и для всех N газов. В $4\pi n\sigma^2 N\delta/V$ из них центр выделенной молекулы будет обладать указанным свойством. Так как то же самое относится и ко всем другим молекулам, во всех N газах будет всего

$$4\pi n^2\sigma^2 N\delta/V$$

молекул, центры которых находятся на расстоянии, лежащем между σ и $\sigma + \delta$ от центра какой-либо другой молекулы. Таким образом, в каждом газе

$$4\pi n^2\sigma^2\delta/V$$

молекул удовлетворяют этому условию, и число пар молекул, имеющих в газе, для которых расстояние между центрами лежит между σ и $\sigma + \delta$, равно

$$2\pi n^2\sigma^2\delta/V. \quad (149)$$

Если мы хотим также учесть члены, которые являются малыми следующего, более высокого, порядка малости, то помимо того, что мы должны заменить V выражением (148), следует еще внести поправку в числитель. Δ было общим объемом всех шаровых слоев толщиной δ , которые мы построили вокруг центров всех остающихся молекул. Не весь этот объем должен засчитываться как благоприятный. В самом деле, сферы перекрытия двух молекул могут частично пересекаться. Тогда часть такого шарового слоя будет лежать внутри сферы перекрытия другой молекулы; она, следовательно, будет недоступна

для центра выделенной молекулы, и ее нужно вычесть из благоприятного объема Δ .

Строго говоря, то, что две сферы перекрытия могут накладываться друг на друга, следовало бы учесть и при вычислении объема Γ , который мы отнимали от V для получения вообще доступного объема; однако сразу видно, что при этом мы получили бы член, который является бесконечно малой второго порядка по сравнению с членом V , стоящим рядом в качестве первого слагаемого; им, следовательно, здесь можно пренебречь, поскольку мы учитываем только малые члены первого порядка. Величина δ/σ должна быть малой значительно более высокого порядка, чем σ^3/V . Таким образом, всеми членами, содержащими δ^2 , т. е. случаями, когда среди покоящихся молекул два или более шаровых слоя толщины δ накладываются друг на друга, можно пренебречь; точно так же не нужно учитывать ни случаи одновременного наложения друг на друга трех сфер перекрытия, ни взаимодействие трех молекул.

Вычислим теперь поправочный член величины Δ . Сферы перекрытия двух молекул накладываются друг на друга, когда расстояние между их центрами лежит между σ и 2σ . Если r есть длина, лежащая в этих пределах, то, аналогично формуле (149), число встречающихся в одном из газов пар молекул, расстояние между центрами которых лежит между r и $r + dr$, равно

$$\nu = 2\pi n^2 r^2 dr / V.$$

Под сферой перекрытия мы понимали шаровую поверхность, проведенную вокруг центра молекулы радиусом σ . Так как $\sigma < r < 2\sigma$, сферы перекрытия всех этих ν пар молекул накладываются друг на друга, и простое вычисление показывает, что для каждой из таких пар молекул часть поверхности сферы перекрытия, лежащая внутри другой сферы, равна $\pi\sigma(2\sigma - r)$. Над всей сферой перекрытия лежит шаровой слой толщины δ . Следовательно, объем той части этого шарового слоя, которая лежит внутри сферы перекрытия другой молекулы, т. е. недоступна для центра выделенной молекулы, равен $\pi\sigma(2\sigma - r)\delta$.

Такая же часть шарового слоя, связанного с другой молекулой из рассматриваемой пары, лежит внутри сферы перекрытия первой молекулы этой пары и, следовательно, также недоступна. Таким образом, из обоих шаровых слоев пары молекул следует вычесть объем $2\pi\sigma(2\sigma - r)\delta$, как недоступный для центра выделенной молекулы. Для всех же пар нужно вычесть объем

$$\frac{4\pi^2}{V} n^2 \sigma \delta (2\sigma - r) r^2 dr.$$

Поскольку r может принимать все значения между σ и 2σ , полный объем, который следует отнять от всех шаровых слоев, равен

$$\frac{4\pi^2}{V} n^2 \sigma \delta \int_{\sigma}^{2\sigma} (2\sigma - r) r^2 dr = \frac{11\pi^2 n^2 \sigma^5 \delta}{3V}.$$

Общий объем всех шаровых слоев, находящихся в газе, был равен $\Delta = 4\pi n \sigma^2 \delta$. Поэтому благоприятный объем, т. е. объем, внутри которого может лежать центр выделенной молекулы, когда его расстояние от центра одной из остающихся молекул заключено между σ и $\sigma + \delta$, остается равным

$$4\pi n \sigma^2 \delta \left(1 - \frac{11}{12} \frac{\pi n \sigma^3}{V}\right).$$

Отношение этой величины к полному доступному объему

$$V \left(1 - \frac{4\pi n \sigma^3}{3V}\right),$$

который, поскольку мы не учитываем членов второго порядка, можно написать в виде

$$\frac{4\pi n \sigma^2 \delta}{V} \left(1 + \frac{5\pi n \sigma^3}{12V}\right),$$

дает вероятность того, что центр выделенной молекулы находится от центра одной из других молекул на расстоянии, лежащем между σ и $\sigma + \delta$. Остальные выводы остаются прежними. Последнее выражение, умноженное на $\frac{1}{2}n$, дает для произвольно выбранного момента времени число пар

молекул газа, у которых расстояние между центрами молекул лежит между σ и $\sigma + \delta$. Число этих пар молекул равно, следовательно,

$$\frac{2\pi n^2 \sigma^2 \delta}{V} \left(1 + \frac{5\pi n \sigma^3}{12V}\right). \quad (150)$$

Число молекул, из которых составлены эти пары, равно, разумеется, удвоенной величине.

§ 52. Вириал, связанный с конечной протяженностью молекул

Средний вириал мы можем отсюда определять различными способами. Проще всего воспользоваться формулой (142) § 47. Мы заменим там упругость молекул силой отталкивания $f(r)$ их центров, являющейся функцией расстояния r между ними, которая при $r \geq \sigma$ обращается в нуль, а как только r становится лишь немного меньше σ , сразу беспредельно возрастает. Расстояние между центрами двух молекул, которое лишь ненамного меньше чем σ , будем теперь обозначать через r . Если бы отталкивание начиналось только на расстояниях, ненамного меньших чем r , то число пар молекул, расстояние между центрами которых лежит между r и $r + \delta$, было бы, аналогично формуле (150), равно

$$\frac{2\pi n^2 r^2 \delta}{V} \left(1 + \frac{5\pi n r^3}{12V}\right). \quad (151)$$

Поскольку r лишь бесконечно мало отличается от σ , вместо этого выражения можно взять само выражение (150). Мы должны еще вычислить, насколько уменьшается число этих пар молекул силой отталкивания. Подставив в формуле (142) вместо p прямоугольные координаты центров молекул, мы найдем, что число систем, для которых они лежат в определенных элементах объема $do_1, do_2, \dots$, пропорционально $e^{-2hV_0} do_1 do_2 \dots$, причем V_0 означает потенциальную энергию, производная которой по координатам с обратным знаком дает силы, стремящиеся увеличить эти координаты. Для наших пар молекул V_0 является функцией только r , а именно, она равна интегралу от $f(r) dr$ с обратным знаком. Как только расстояние между центрами двух молекул

становится равным или больше σ , отталкивание прекращается, а следовательно, потенциальная энергия имеет такое же значение, как на бесконечном расстоянии; обозначим его через $F(\infty)$. Значение же потенциальной энергии на расстоянии r мы обозначим через $F(r)$.

Таким образом, вероятность того, что расстояние между центрами двух молекул в отсутствии всех сил отталкивания лежит между r и $r+\delta$, относится к вероятности того, что оно при наличии сил отталкивания лежит в тех же пределах, как

$$e^{-2hF(\infty)} : e^{-2hF(r)},$$

и вместо выражения (151) для числа пар молекул, расстояние между центрами которых лежит в пределах от r до $r+\delta$, мы находим выражение

$$\frac{2\pi n^2 r^2 \delta}{V} \left(1 + \frac{5\pi n r^3}{12V}\right) e^{2h[F(\infty) - F(r)]}. \quad (152)$$

Поскольку

$$V_0 = F(r) = - \int f(r) dr,$$

мы имеем:

$$F(\infty) - F(r) = - \int_r^\infty f(r) dr.$$

Так как, далее, δ в формуле (152) представляет бесконечно малый прирост r , мы обозначим его, как вообще принято в дифференциальном исчислении, через dr , и следовательно, формула (152) переходит в

$$\frac{2\pi n^2 r^2 dr}{V} \left(1 + \frac{5\pi n r^3}{12V}\right) e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr}. \quad (153)$$

Умножая это выражение на вириал $r f(r)$ соответствующей пары молекул и интегрируя по всем молекулам, участвующим в столкновении, мы получим полный вириал W'_i , связанный с силами, действующими во время столкновений. Таким образом, если σ — σ — наименьшее расстояние, до

которого сближаются центры двух молекул, летящих друг на друга с громадной скоростью, то мы получаем:

$$W'_i = \frac{2\pi n^2}{V} \int_{\sigma-\varepsilon}^{\sigma} \left(1 + \frac{5\pi n r^3}{12V}\right) r^3 f(r) dr e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr}.$$

Так как r всегда бесконечно мало отличается от σ , то в тех случаях, когда оно не стоит под знаком функции f , его можно заменить на σ и вынести за знак интеграла; следовательно,

$$W'_i = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{V} \left(1 + \frac{5\pi n \sigma^3}{12V}\right) \int_{\sigma-\varepsilon}^{\sigma} f(r) dr e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr}.$$

Последний интеграл легко найти, вводя новую переменную

$$x = \int_r^{\infty} f(r) dr,$$

которая на верхнем пределе равна нулю, а на нижнем — бесконечности, т. е. равняется живой силе, с которой одна молекула должна подлетать к другой, покоящейся, для того чтобы их центры сблизилась до расстояния $\sigma - \varepsilon$; вводя эту новую переменную, мы получим:

$$\int_{\sigma-\varepsilon}^{\sigma} f(r) dr e^{-2h \int_r^{\infty} f(r) dr} = \int_0^{\infty} e^{-2hx} dx = \frac{1}{2h} = \frac{\overline{mc^2}}{3},$$

так как, согласно § 42, $1/4h$ равна соответствующей одному моментонду средней живой силе $\frac{1}{2} \overline{mu^2}$ и каждая из составляющих полной скорости c является моментондом. (Ср. также часть I, уравнение (44).) Если, как и прежде, в уравнении (20) (стр. 267) положить

$$b = 2\pi\sigma^3/3m,$$

то, следовательно,

$$W'_i = nmc^2 \frac{b}{v} \left(1 + \frac{5b}{8v}\right), \quad (154)$$

где $v = V/n$ есть удельный объем.

§ 53. Вириал вальсовских сил сцепления

Вириал, происходящий от сил притяжения, находится без затруднений при сохранении сделанного в § 2 (стр. 255) предположения о характере действия этих сил. Если ρ есть плотность газа и $d\omega$ и $d\omega$ — два элемента объема газа, находящиеся на расстоянии r , на котором молекулы притягиваются с силой $F(r)$ и, следовательно, отталкиваются с силой $-F(r)$, то $\rho d\omega/m$ и $\rho d\omega/m$ представляют числа молекул в том и в другом элементе объема, а

$$-\frac{\rho^2 d\omega d\omega}{m^2} r F(r)$$

— вириал молекул, содержащихся в обоих элементах объема.

$$-\frac{\rho^2}{m^2} d\omega \int d\omega r F(r)$$

является, следовательно, полным вириалом молекул, содержащихся в $d\omega$, по отношению ко всем остальным. Так как здесь сказываются только молекулы, находящиеся на молекулярных расстояниях, величина

$$\frac{1}{m^2} \int d\omega r F(r)$$

имеет одно и то же значение для всех элементов объема $d\omega$ внутри газа. Поскольку это значение зависит только от природы функции F , оно должно быть постоянной, характеризующей вещество, которую мы обозначим через $3a$. Полный вириал W'_i мы найдем, если еще проинтегрируем по всем элементам объема $d\omega$, в результате чего получаем весь объем V . Молекулы, лежащие очень близко к по-

Верхности, сказываются здесь лишь бесконечно мало. Следовательно,

$$W''_i = 3\rho^2 a V. \quad (155)$$

Подставив $W_i = W'_i + W''_i$ со значениями (154) и (155) для W'_i и W''_i , а также значения (146) и (147) в уравнение вириала (145), получим; следовательно:

$$nm\bar{c}^2 \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5b^2}{8v^2}\right) - 3aV\rho^2 = 3pV.$$

Положим, согласно уравнению (21), $\bar{c}^2 = 3rT$. Далее, $V/nm = v = 1/\rho$, так что последнее уравнение переходит в

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v} \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5b^2}{8v^2}\right). \quad (156)$$

Если пренебречь величинами порядка $\frac{b^2}{v^2}$, то правая часть совпадет с найденным ван-дер-Ваальсом выражением $rT/(v-b)$. Однако уже члены порядка b^2/v^3 не совпадают. То, что выражение ван-дер-Ваальса справедливо не при любом v , заметил уже сам ван-дер-Ваальс, так как, согласно этому выражению, при $v=b$ p должно было бы стать бесконечным, в то время как очевидно, что давление может стать бесконечным только при значительно меньших значениях v .

§ 54. Формулы, заменяющие формулу ван-дер-Ваальса

Эти наши рассуждения показывают, что выражение для давления, данное ван-дер-Ваальсом, уже для очень малых значений v не совпадает с получающимся теоретически, если учитывать члены порядка b^2/v^2 . Но так как теоретическое определение членов еще более высокого порядка крайне громоздко, можно попытаться заменить уравнение ван-дер-Ваальса таким, которое дает совпадение с теорией по крайней мере для членов порядка b^2/v^2 . Мы видели, далее, что можно определить теоретически также наименьшее

значение v , при котором давление становится бесконечным. Оно равно $v = \frac{1}{3}b$ (ср. § 6), так как, по крайней мере приближенно, при этом значении v молекулы располагаются так плотно, как это вообще возможно, и при всяком уменьшении v они должны были бы проникать друг в друга. Поэтому можно, кроме того, придать еще уравнению состояния такой вид, чтобы p при этом значении v становилось бесконечным.

Для того чтобы по возможности мало отойти от вида уравнения ван-дер-Ваальса, напомним уравнение состояния в виде

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - xb) = rT \left(1 + \frac{yb}{v} + \frac{zb^2}{v^2}\right), \quad (157)$$

обозначив через x , y и z числа, которые следует соответствующим образом подобрать.

Мы имеем тогда еще то преимущество, что при заданных p и T мы получаем для v уравнение третьей степени. Если положить $y = 1 - x$, $z = \frac{5}{8} - x$, то при малых значениях b/v члены порядка b^2/v^2 еще совпадают с теми, которые мы нашли теоретически. Если положить

$$x = \frac{1}{3}, \text{ следовательно } y = \frac{2}{3}, \quad z = \frac{7}{24}, \quad (158)$$

то выполняется также условие, что при $v = \frac{1}{3}b$ p обращается в нуль. Впрочем, так как все наши рассуждения лишь приближенно правильны, было бы, повидимому, рациональнее придать числам x , y и z не в точности эти значения, а такие, при которых было бы достигнуто возможно лучшее согласие с наблюдениями.

Если не желательно в числителе добавлять к rT какой-либо множитель, то появилась бы квадратичная функция от b/v в знаменателе, т. е. получился бы закон вида

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v} \left(1 + \frac{xb}{v} + \frac{yb^2}{v^2}\right)^{-1},$$

который едва ли можно особенно рекомендовать; действительно, если члены с первой степенью b/v должны совпа-

дать, то p , если оно вообще становится бесконечным, должно было бы становиться бесконечным также и для значения v , которое больше или равно $\frac{1}{2}$.

Последний случай имел бы место, если бы мы положили

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v} \left(1 - \frac{b}{2v}\right)^{-2}.$$

Было бы лучше положить

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v - \epsilon b} \quad (158a)$$

и в качестве ϵ выбрать трансцендентную функцию или алгебраическую функцию более высокой степени, которая при больших v приблизительно равна 1, при $v = \frac{1}{3}b$ приблизительно равна $\frac{1}{3}$, а в остальном возможно лучше передает данные наблюдений. Формулой (158a) я обязан устному сообщению ван-дер-Ваальса. (Ср. также цитированную на стр. 430 статью Каммерлинг-Оннеса.) Впрочем, формула ван-дер-Ваальса столь удачна, что нелегко будет с помощью тончайших соображений получить формулу, существенно более пригодную, чем найденная ван-дер-Ваальсом в какой-то мере с помощью вдохновения.

Более общий путь к тому, чтобы привести первоначальную формулу ван-дер-Ваальса к лучшему согласию с опытом, состоял бы в том, чтобы попытаться в обоих выражениях a/v^2 и $v - b$ этой формулы вместо постоянных подставить эмпирически подбираемые функции объема и температуры или, вообще, вместо a/v^2 и $v - b$ попытаться подставить возможно лучше соответствующие наблюдениям функции, которые, разумеется, должны быть выбраны таким образом, чтобы теоремы о критических величинах и о сжижении качественно не изменились. В этом направлении изменили формулу ван-дер-Ваальса Клаузиус и Заррау. Хотя они и руководствовались теоретическими идеями (Клаузиус, повидимому, в особенности хотел учесть соединения молекул в более крупные

комплексы), все же их уравнения носят скорее характер эмпирических приближенных формул, в которые я здесь не хочу входить более подробно, не отрицая, конечно, их практической пользы.

§ 55. Вириал для произвольного закона отталкивания молекул

С помощью уравнения (153) тем же методом можно вычислить W'_i также для случая, когда молекулы ведут себя не как упругие шары, а как материальные точки, между которыми во время столкновения действует произвольное центральное отталкивание $f(r)$. Так как тогда нельзя более пренебрегать временем, в течение которого две молекулы при столкновении действуют друг на друга, поправка, благодаря которой формула (150) получилась из (149), уже не является правильной; однако последняя формула в первом приближении все еще правильна.

Число пар молекул в газе, расстояние между которыми лежит между r и $r + dr$, равно, таким образом, $2\pi n^2 r^2 dr/v$, если только на расстоянии r еще никакая сила не действует. Изменение этого числа благодаря действию сил отталкивания было найдено ранее по общей формуле (142). Эта формула здесь также остается применимой без изменения, и следовательно, если на расстоянии r действует сила отталкивания, то, согласно формуле (153), число пар молекул, находящихся друг от друга на расстоянии, лежащем в пределах от r до $r + dr$, равно

$$\frac{2\pi n^2 r^2 dr}{v} e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr}.$$

Каждая такая пара молекул добавляет в вириал W'_i величину $rf(r)$. Сумма всех этих величин равна, таким образом,

$$W'_i = \frac{2\pi n^2}{v} \int_0^\infty r^3 f(r) dr e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr}, \quad (159)$$

где ζ является наименьшим расстоянием, которого могут достигнуть две молекулы, а σ — наибольшим расстоянием, на котором они уже перестают действовать друг на друга. Впрочем, вместо интегрирования от ζ до σ можно интегрировать от нуля до ∞ , так как при $r < \zeta$ обращается в нуль экспоненциальная функция, а при $r > \sigma$ обращается в нуль $f(r)$.

Если положить, как в III главе первой части, $f(r) = K/r^5$, то, конечно, сделанные здесь предположения выполняются не строго, так как, собственно, все молекулы постоянно отталкиваются друг от друга; однако с увеличением расстояния это отталкивание уменьшается так быстро, что изменение, вызываемое этим в наших формулах, повидимому, совершенно незначительно. Мы получаем, таким образом:

$$W'_i = \frac{2\pi n^2}{v} K \int_0^{\infty} \frac{dr}{r^2} e^{-\frac{hK}{2r^4}} = \frac{2\pi n^2}{v} \sqrt[4]{\frac{2}{h}} K^{\frac{3}{4}} \int_0^{\infty} e^{-x^4} dx.$$

Введем здесь использованное еще в первой части, стр. 246, расстояние, до которого сближались бы две молекулы, если бы одна была закреплена, а вторая подлетала к ней со скоростью, квадрат которой равен среднему квадрату скорости молекулы. Но здесь мы обозначим это расстояние через σ , а не через s , как обозначали там. Тогда

$$K/2mc^2 = \frac{1}{3} hK = \sigma^4.$$

Поэтому

$$W'_i = \frac{4\pi n^2 \sigma^3 n}{v} \sqrt[4]{\frac{2}{3}} \int_0^{\infty} e^{-x^4} dx.$$

Если, кроме того, считать, что существуют предполагаемые ван-дер-Ваальсом силы притяжения и учесть их, как и прежде, то после подстановки всех значений в уравнение (145) мы получим следующее уравнение для единицы массы газа:

$$rT\left(\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2}\right) = p + \frac{a}{v^2},$$

причем

$$b = 4\pi n \sigma^3 \sqrt[4]{\frac{2}{3}} \int_0^{\infty} e^{-x^4} dx.$$

Но теперь σ уже не постоянная, а обратно пропорциональна корню четвертой степени из абсолютной температуры. Таким образом, только численный коэффициент b одного из поправочных членов становится другим и изменяется с температурой. Действительно, величина b обратно пропорциональна степени $\frac{3}{4}$ абсолютной температуры, так как величина σ обратно пропорциональна корню четвертой степени из температуры.

§ 56. Принцип метода Лоренца

Раньше, для случая, когда молекулы газа ведут себя, как упругие шары, мы выводили внутренний вириал из формулы (154) с помощью формулы (142). Его можно найти также и не пользуясь этой формулой, другим путем, который впервые указал Г. А. Лоренц.

Согласно определению,

$$W'_i = \frac{1}{t} \int_0^t \Sigma r f(r) dt,$$

причем сумма распространяется на все пары молекул, сталкивающихся в течение очень длительного времени t . Так как состояние стационарно, вместо очень длительного времени t можно выбрать также единицу времени, т. е. положить $t=1$. Интегрируя каждый член суммы по отдельности, получим:

$$W'_i = \Sigma \int_0^1 r f(r) dt, \quad (160)$$

причем сумма распространяется на все пары молекул, сталкивающихся в течение единицы времени.

Но относительное движение молекул происходит точно так, как если бы одна из них покоилась, а другая обладала половиной массы. Если при этом относительном движении первая молекула подлетает ко второй, которую считаем покоящейся, с относительной скоростью g , то составляющая g , перпендикулярная к линии центров молекул, не изменяется. Составляющая же γ в направлении линии центров под влиянием общей силы $f(r)$ делается как раз противоположной. Таким образом, для каждого столкновения

$$\int f(r) dt = \frac{m}{2} \cdot 2\gamma = m\gamma.$$

Но

$$\int rf(r) dt = \sigma \int f(r) dt,$$

так как во время столкновения r всегда приблизительно равно σ . Подставляя это в уравнение (160), получим:

$$W'_i = m\sigma \Sigma \gamma, \quad (161)$$

где сумма распространяется на все пары молекул, сталкивающихся за единицу времени.

Для того чтобы вычислить эту сумму, выясним прежде всего, сколько молекул сталкивается в газе в течение очень короткого времени dt определенным образом. Чтобы молекулы столкнулись в течение времени dt , их центры уже в начале промежутка dt должны находиться друг от друга на расстоянии, лишь очень незначительно большем чем σ . Согласно формуле (150), в любой момент времени, а следовательно и в начале промежутка dt , в газе должно быть

$$2\pi n^2 \sigma^3 \beta \delta / V$$

пар молекул, расстояние между центрами которых лежит в пределах от σ до $\sigma + \delta$, причем

$$\beta = 1 + \frac{5\pi n \sigma^3}{12V} = 1 + \frac{5b}{8v} \quad (162)$$

и v есть удельный объем. Эти пары молекул состоят из

$$\frac{4\pi n^2 \sigma^2 \delta}{V} \quad (163)$$

молекул. Каждая из этих молекул находится так близко к другой, что расстояние между их центрами лежит между σ и $\sigma + \delta$.

Здесь, хотя мы и не будем предполагать справедливости уравнения (142), нам все же придется сделать вероятностное предположение, приняв, что в пространстве, где находятся молекулы, число которых дается формулой (163), господствует в среднем такое же распределение молекул и между ними такое же распределение состояний, как во всем газе. Это вытекает непосредственно из теоремы, которую в § 46 мы называли теоремой *S*. Тогда из молекул, число которых дается формулой (163),

$$4\pi n^2 \sigma^2 \frac{f\delta}{V} \varphi(c) dc \quad (164)$$

имеют скорость, лежащую между c и $c + dc$, если, как в формуле (8), $\varphi(c) dc$ есть вероятность того, что скорость молекулы лежит в этих пределах, так что из всех n молекул газа $n\varphi(c) dc$ имеют скорость, лежащую между этими пределами. Тогда, как мы видели в первой части (ср. также формулу (8) этой части),

$$\varphi(c) = 4 \sqrt{\frac{m^3 h^3}{\pi}} c^2 e^{-hmc^2}. \quad (165)$$

Таким образом, выражение (164) дает число молекул, которые в начале промежутка dt имели скорость, лежащую между c и $c + dc$, и центр которых расположен от центра какой-либо другой молекулы на расстоянии, лежащем между σ и $\sigma + \delta$. Из всех этих молекул мы рассмотрим только те, у которых скорость этой другой молекулы лежит между c' и $c' + dc'$ и составляет с направлением скорости первой молекулы угол, лежащий между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Среди этих других молекул, совершенно независимо от состояния находящейся поблизости молекулы, также господствует максвелловское распределение скоростей и для их скоростей все направления в пространстве одинаково вероятны; поэтому для того чтобы найти число молекул, которые мы сейчас выделили из всех тех молекул, число которых дается выра-

жением (164), нужно помножить это выражение на

$$\frac{1}{2} \varphi(c') dc' \sin \varepsilon d\varepsilon.$$

Произведение

$$d\mu = 2\pi n^2 \sigma^2 \frac{\beta \delta}{V} \varphi(c) \varphi(c') \sin \varepsilon dc dc' d\varepsilon \quad (166)$$

дает, следовательно, число пар молекул, в которых скорость одной из молекул, которую мы назовем молекулой c , лежит между c и $c + dc$, скорость другой (молекулы c') — между c' и $c' + dc'$, угол между направлениями обеих скоростей лежит между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ и, кроме того, в момент начала промежутка времени dt центры молекул находятся на расстоянии, лежащем между σ и $\sigma + \delta$.

Если поэтому мы проведем вокруг центра каждой молекулы, скорость которой лежит между c и $c + dc$, шаровой слой, ограниченный двумя концентрическими шаровыми поверхностями, внутренняя — радиуса σ и внешняя — радиуса $\sigma + \delta$, то выражение (166) дает число молекул, центр которых в начале промежутка dt лежит в одном из этих шаровых слоев и скорость которых, к тому же, лежит между c' и $c' + dc'$ и образует со скоростью той молекулы, в шаровом слое которой лежит ее центр, угол, лежащий между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$.

§ 57. Число столкновений

Каждая молекула c' лежит очень близко к молекуле c . Для того чтобы найти, сколько из них действительно столкнутся за бесконечно малый промежуток времени dt , представим себе все молекулы c покоящимися, а каждую молекулу c' движущейся с ее скоростью

$$g = \sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos \varphi} \quad (167)$$

относительно находящейся поблизости от нее молекулы c , так что за время dt она проходит в направлении относительной скорости g путь $g dt$.

Представим себе, далее, что вокруг центра каждой молекулы c снова описан шар K радиуса ε . Представим себе, что из центра каждого из этих шаров K проведена прямая G , имеющая направление относительной скорости той молекулы c' которая находится вблизи от рассматриваемой молекулы c . Продолжим прямую G в противоположном направлении и проведем все радиусы каждого из шаров K , образующие с этим продолжением угол, лежащий между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Точки окончания всех этих радиусов займут на поверхности каждого из шаров K полосу площадью $2\pi\varepsilon^2 \sin \vartheta d\vartheta$. Из каждой точки каждой из этих полос мы проведем прямую, длина которой равна $g dt$, а направление противоположно направлению относительной скорости рассматриваемой молекулы c' . Все прямые, проведенные из точек полосы, заполнят кольцеобразное пространство объема $2\pi\varepsilon^2 g \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta dt$, и легко видеть, что все молекулы c' , центры которых в начале промежутка dt лежали в одном из таких кольцеобразных объемов и число которых можно обозначить через $d\nu$, в течение времени dt столкнутся с находящимися вблизи от них молекулами c таким образом, что угол между линией центров, проведенной от молекулы c' к молекуле c , и скоростью молекулы c' относительно молекулы c лежит между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Но $d\nu$ относится к числу $d\mu$, даваемому уравнением (166), как объем $2\pi\varepsilon^2 g \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta dt$ кольцеобразного пространства, в котором должны находиться центры $d\nu$ молекул, к объему $4\pi\varepsilon^2 \delta$ одного из шаровых слоев, в котором находятся центры $d\mu$ молекул, откуда получается:

$$d\nu = \frac{2\pi\varepsilon^2}{V} n^2 \beta \sin \vartheta \cos \vartheta g \varphi(c) \varphi(c') \frac{\sin \varepsilon d\varepsilon}{2} dc dc' d\vartheta dt.$$

Поделив это на dt , мы получим для числа пар молекул, которые сталкиваются в нашем газе в единицу времени таким образом, что до столкновения скорость одной молекулы лежит между c и $c + dc$, скорость другой молекулы — между c' и $c' + dc'$, угол между обеими этими скоростями — между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ и угол между линией центров, проведенной от второй к первой молекуле, и скоростью второй молекулы относительно первой — между ϑ

и $\vartheta + d\vartheta$, выражение

$$dn_{cc'\vartheta} = \frac{2\pi\sigma^2}{V} n^2 \beta \sin \vartheta \cos \vartheta g \varphi(c) \varphi(c') \frac{\sin \varepsilon d\varepsilon}{2} dc dc' d\vartheta. \quad (168)$$

Разделив выражение (168) на $n\varphi(c)dc$, мы получим число столкновений, которые испытывала бы одна молекула, движущаяся все время со скоростью, равной c , за одну секунду в газе с молекулами, скорость которых лежит между c' и $c' + dc'$, таким образом, что углы ε и ϑ также удовлетворяют написанным выше условиям. Интегрируя затем по ϑ от нуля до $\frac{1}{2}\pi$, по ε от нуля до π и по c' от нуля до ∞ , мы получим полное число n_c столкновений, которые вообще испытывает в секунду молекула, движущаяся в газе все время со скоростью c . Выражение

$$\overline{g_c} = \int_0^\infty dc' \varphi(c') \int_0^\pi \frac{g \sin \varepsilon d\varepsilon}{2} \quad (169)$$

можно назвать средним значением всех относительных скоростей, которые одна движущаяся со скоростью c молекула имеет по отношению ко всем другим возможным молекулам. Следовательно,

$$n_c = \frac{\pi\sigma^2 n \beta}{V} \overline{g_c}.$$

Подставляя в (169) вместо функции φ значение (165) и вместо g значение (167), мы найдем, как мы уже видели в первой части, стр. 91:

$$\begin{aligned} \overline{g_c} &= 4 \sqrt{\frac{m^3 h^3}{\pi}} \int_0^\infty c'^2 dc' e^{-hmc'^2} \int_0^\pi \frac{\sin \varepsilon d\varepsilon}{2} \times \\ &\quad \times \sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos \varepsilon} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi h m}} \left(e^{-hmc^2} + \frac{2hmc^2 + 1}{c \sqrt{h m}} \int_0^{c\sqrt{h m}} e^{-x^2} dx \right). \end{aligned}$$

Величина $\varphi(c)dc$ есть вероятность того, что скорость молекулы лежит между c и $c+dc$, т. е. также доля времени, в течение которой скорость молекулы лежит в этих пределах, по отношению ко всему времени ее движения, если последнее очень велико; следовательно, полное число столкновений, которые испытывает в среднем любая молекула в течение единицы времени, равно

$$n = \int_0^{\infty} n_e \varphi(c) dc = \frac{\pi \sigma^2 n^2}{V} \bar{g}, \quad (170)$$

причем

$$\begin{aligned} \bar{g} &= \int_0^{\infty} \bar{g}_c \varphi(c) dc = \\ &= \frac{8mh}{\pi} \int_0^{\infty} c^2 e^{-hmc^2} dc \left(e^{-hmc^2} + \frac{2hmc^2 + 1}{c \sqrt{hm}} \int_0^{\frac{c \sqrt{hm}}{1}} e^{-x^2} dx \right) \end{aligned}$$

есть среднее значение относительных скоростей всех возможных пар молекул газа. Мы уже выполнили совершенно аналогичное интегрирование в первой части, стр. 95; проделав его точно таким же образом, получим:

$$\bar{g} = \bar{c} \sqrt{2} = \frac{2 \sqrt{2}}{\sqrt{\pi hm}}.$$

Таким образом, средняя относительная скорость как раз такова, как если бы обе молекулы двигались перпендикулярно друг к другу каждая со своей средней скоростью. Это утверждение остается в силе и в том случае, когда эти две молекулы принадлежат к разным сортам газа. Если подставить найденное для $\bar{g}$ значение в уравнение (169), то получим:

$$n = \frac{2\sigma^2 n^2}{v} \sqrt{\frac{2\pi}{hm}}.$$

§ 58. Более точное значение средней длины пути.

Вычисление W'_i по методу Лоренца

Так как средняя длина пути $\lambda = \bar{c}/n$, мы имеем, далее,

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n \beta},$$

или после подстановки значения (162) для β и разложения по степеням b/v

$$\lambda = \frac{V \left(1 - \frac{5b}{8v}\right)}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} = \frac{V \sqrt{2} \sigma v}{3b} \left(1 - \frac{5b}{8v}\right). \quad (171)$$

Это, следовательно, значение средней длины пути, на один порядок величины более точное относительно членов порядка b/v , чем то, которое было дано в первой части, стр. 97.

Мы легко найдем теперь средний вириал всех сил, действующих при столкновении, из формул (161) и (168). Для каждого из столкновений, число которых дается формулой (168), значение составляющей γ относительной скорости g в направлении линии центров равно $\gamma = g \cos \vartheta$, поэтому каждое из таких столкновений дает в сумме (161) член $m \sigma g \cos \vartheta$. Умножая это на выражение (168), мы найдем то, что добавляют все эти столкновения к сумме (161). Интегрируя затем по всем возможным значениям, мы получим окончательно полную величину суммы, т. е., согласно уравнению (161), величину W'_i . Но в заключение нужно еще поделить на 2, так как в противном случае каждое столкновение было бы засчитано дважды, один раз — когда скорость одной молекулы лежит между c и $c + dc$ и второй раз — когда скорость другой молекулы лежит в этих пределах. Таким образом,

$$W'_i = \frac{\pi \sigma^3 n^2 m \beta}{2V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta \times \\ \times \int_0^\infty \varphi(c) dc \int_0^\infty \varphi(c') dc' \int_0^\pi g^2 \sin \varepsilon d\varepsilon.$$

Подставляя вместо g значение (167) и учитывая, что

$$\int_0^{\infty} \varphi(c) dc = \int_0^{\infty} \varphi(c') dc' = 1,$$

$$\int_0^{\infty} c^2 \varphi(c) dc = \int_0^{\infty} c'^2 \varphi(c') dc' = \overline{c^2},$$

мы получим уже найденное ранее значение

$$W'_1 = 2\pi\sigma^3 n^2 m \overline{c^2} \beta / 3V.$$

Исправленное значение (171) для средней длины пути было впервые дано Клаузиусом¹⁾. Дополнительные члены порядка b/v к закону Бойля-Шарля впервые вычислил указанным сейчас методом Г. А. Лоренц²⁾, дополнительные члены порядка b^2/v^2 вычислили Егер³⁾ и ван-дер-Ваальс⁴⁾; значение Егера (но не значение ван-дер-Ваальса) совпадает с вычисленным здесь.

§ 59. Более точное вычисление объема, предоставленного центру молекулы

Пусть в сосуде объема V снова находится всего n одинаковых молекул, которые мы рассматриваем как шары диаметра σ . Объем D , предоставленный для центра одной молекулы, еще добавленной в сосуд при заданном положении всех остальных молекул, мы найдем (ср. уравнение (148)), если из всего объема V вычтем перекрытый n молекулами объем $\Gamma = 4\pi n \sigma^3 / 3 = 2Gb$. Как и прежде, m означает массу одной молекулы, $mn = G$ — общую массу газа и

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3m},$$

¹⁾ Clausius, Kinetische Gastheorie (третий том «Mechanische Wärmetheorie», 1889—1891), стр. 65.

²⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12**, 127, 660 (1881).

³⁾ Jäger, Wien. Sitzungsber. (II) **105**, 15 (16 Januar 1896).

⁴⁾ Van der Waals, Kgl. Acad. d. Wissenschaften zu Amsterdam, 31 October 1896.

как в формуле (20), — половину суммы сфер перекрытия всех молекул единицы массы газа. При этом мы, однако, пренебрегли членами порядка Γ^2/V^2 , которые связаны с тем, что то тут, то там сферы перекрытия двух молекул находят друг на друга. Вычислим теперь эти члены, попрежнему пренебрегая членами порядка Γ^3/V^3 .

Если Z есть сумма объемов всех тех частей сфер перекрытия молекул, которые лежат внутри сферы перекрытия какой-либо другой молекулы, то мы должны, следовательно, положить

$$D = V - 2Gb + Z. \quad (172)$$

Случай, когда сферы перекрытия двух молекул находят друг на друга, наступает всякий раз, когда центры этих молекул находятся на расстоянии, лежащем между σ и 2σ . Пусть x будет таким расстоянием. Сферы перекрытия представляют собой шары радиуса σ , концентричные с рассматриваемой молекулой. Если расстояние между центрами двух молекул равно x , то общий объем, который одновременно принадлежит сферам перекрытия обеих молекул, имеет форму двух шаровых сегментов высотой $\sigma - \frac{x}{2}$.

Объем такого шарового сегмента равен

$$K = \pi \int_{\frac{x}{2}}^{\sigma} (\sigma^2 - y^2) dy = \pi \left(\frac{2\sigma^3}{3} - \frac{\sigma^2 x}{2} + \frac{x^3}{24} \right).$$

Построим концентрично с каждой молекулой шаровой слой внутреннего радиуса x и внешнего $x + dx$. Тогда сумма $4\pi x^2 dx$ объемов этих шаровых слоев отнесется к полному объему V газа, как число dn_x молекул, центры которых находятся от центров других молекул на расстоянии, лежащем между x и $x + dx$, к общему числу молекул. Таким образом,

$$dn_x = \frac{4\pi x^2 dx}{V}.$$

Правда, при этом мы пренебрегли членами порядка $\Gamma dn_x/V$, но, как легко убедиться, в конечном результате они дадут лишь члены порядка Γ^3/V^3 .

Число пар молекул, для которых расстояние между центрами лежит между x и $x + dx$, равно $\frac{1}{2} dn_x$. Так как для каждой такой пары молекул два шаровых сегмента объема K лежат внутри сфер перекрытия, все эти пары молекул добавляют $K dn_x$ к величине Z , и самую величину Z мы найдем, если проинтегрируем эту добавку от $x = \sigma$ до $x = 2\sigma$. Таким путем получается:

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{\pi^2 n^2}{V} \int_{\sigma}^{2\sigma} \left(\frac{8\sigma^3}{3} - 2\sigma^2 x + \frac{x^3}{6} \right) x^2 dx = \\
 &= \frac{17}{36} \frac{\pi^2 n^2 \sigma^6}{V} = \frac{17}{16} \frac{G^2 b^2}{V}, \\
 D &= V - 2Gb + \frac{17}{16} \frac{G^2 b^2}{V}. \quad (173)
 \end{aligned}$$

§ 60. Вычисление давления насыщенного пара с помощью вероятностных законов ¹⁾

Пусть теперь при какой-то определенной температуре T друг возле друга существуют капельная и парообразная фазы вещества. Пусть G_f будет полная масса капельной части, V_f — ее полный объем, G_g — масса парообразной части и V_g — заполненный ею полный объем, так что $v_f = V_f/G_f$, $v_g = V_g/G_g$ будут удельные объемы или обратные значения плотностей ρ_f и ρ_g жидкости и пара.

Если в пространство, в котором находятся обе фазы вещества, внести еще одну молекулу, то, согласно формуле (173), ее центру внутри капельной жидкости будет предоставлен объем

$$V_f - 2G_f b + \frac{17}{16} \frac{G_f^2 b^2}{V_f},$$

а внутри пара — объем

$$V_g - 2G_g b + \frac{17}{16} \frac{G_g^2 b^2}{V_g}.$$

¹⁾ Этот же вопрос рассматривал Каммерлинг-Оннес, Arch. neerl. **30**, 128 (1881).

Если бы вальсовская сила сцепления не существовала, то отношение этих двух объемов давало бы отношение вероятностей того, что при заданном положении всех прочих молекул эта молекула лежит внутри капельной жидкости или внутри пара. Вследствие действия вальсовской силы сцепления это отношение, согласно формуле (142), следует еще умножить на $e^{-2h\psi_f} : e^{-2h\psi_g}$, где ψ_f и ψ_g являются значениями силовой функции вальсовской силы сцепления для молекулы, которая в первом случае находится внутри жидкости, а во втором — внутри пара. Таким образом, если определить постоянную так, чтобы ψ для бесконечно больших расстояний обращалась в нуль, то — ψ_f представляет работу, необходимую для того, чтобы, преодолевая вальсовскую силу сцепления, перенести молекулу массы m изнутри жидкости наружу на большое расстояние от нее. Но для этой работы мы нашли в § 24 выражение

$$2ma\sigma_f = 2ma/\sigma_f,$$

где $a\sigma_f$ было полной работой разделения всех молекул, находящихся в единице массы жидкости. Точно так же

$$-\psi_g = 2ma\sigma_g = 2ma/\sigma_g.$$

Таким образом, с учетом вальсовской силы сцепления, отношение вероятности того, что последняя молекула находится в капельной жидкости, к вероятности того, что она находится в газе, равно

$$\left(V_f - 2G_fb + \frac{17}{16} \frac{G^2b^2}{V_f}\right) e^{\frac{4hma}{v_f}} : \left(V_g - 2G_gb + \frac{17}{16} \frac{G^2b^2}{v_g}\right) e^{\frac{4hma}{v_g}}.$$

В равновесном состоянии это должно быть также равно отношению числа n_f молекул капельной фазы к числу n_g молекул парообразной фазы, т. е. равно $n_f : n_g$ или, если умножить n_f и n_g на m , равно $G_f : G_g$. Если написать пропорцию, то из нее сразу же получается:

$$v_g - 2b + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v_g} = \left(v_f - 2b + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v_f}\right) e^{\frac{4hma}{v_f} \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g}\right)}.$$

Но согласно уравнениям (21) и (135)¹⁾ (ср. также часть I, уравнение (44)) $2h = \frac{1}{mrT}$, где r — газовая постоянная рассматриваемого газа при высокой температуре и большом разрежении. Если это прологарифмировать, далее разложить по степеням b и снова остановиться на членах, содержащих b^2 , то получим:

$$\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g} = \frac{rT}{2a} \left[t \frac{v_g}{v_f} - 2b \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) - \frac{15}{16} b^2 \left(\frac{1}{v_g^2} - \frac{1}{v_f^2} \right) \right]. \quad (174)$$

Разумеется, от этой формулы едва ли можно ожидать большего, чем качественное согласие, поскольку сделанное предположение о том, что b мало по сравнению с v , непригодно для капельных жидкостей.

Вводя температуру Цельсия t , считая, что ρ_f постоянна и велика по сравнению с ρ_g , и предполагая, что пар подчиняется закону Бойля-Шарля, т. е. $p v_g = rT$, получим из (174) уравнение вида

$$p = \frac{1}{A + Bt} e^{\frac{t}{C + Dt}}. \quad (175)$$

В таком виде, правда с частично измененным значением постоянных A , B , C и D , оно и применяется на практике.

Можно вычислить давление насыщенного пара также и из найденного в § 16 условия, что обе заштрихованные площади на рисунке, названном там рис. 2, должны быть равны. На этом рисунке абсцисса OJ_1 равна удельному объему v_f жидкости, абсцисса OG_1 — удельному объему v_g пара, в то время как ординаты $J_1J = G_1G$ равны соответствующему давлению насыщения. Из равенства заштрихованных площадей вытекает, что площадь прямоугольника

$$JJ_1G_1GJ = p(v_g - v_f) \text{ должна быть равна площади } \int_{v_f}^{v_g} p dv,$$

¹⁾ Действительно, $\bar{S} = \frac{1}{2} m \bar{c}^2$.

ограниченной сверху кривой $JCHDG$, снизу осью абсцисс, слева и справа ординатами J_1J и G_1G . Мы получаем, следовательно:

$$p(v_g - v_f) = \int_{v_f}^{v_g} p \, dv. \quad (176)$$

Если в основу положить уравнение ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{rT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (177)$$

то после выполнения интегрирования получим:

$$p(v_g - v_f) = rTl \frac{v_g - b}{v_f - b} + a \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right). \quad (178)$$

T и постоянные a , b и r следует рассматривать как заданные. Три неизвестные p , v_f и v_g вытекают из уравнения (178) и условий того, что v_f и v_g являются наименьшим и наибольшим корнем уравнения (177). Если принять снова для пара закон Бойля-Шарля $p v_g = rT$, пренебречь b и v_f по сравнению с v_g и p_g по сравнению с p_f , считая последнюю линейной функцией температуры, то мы, правда, снова получим для давления насыщения выражение вида (175); тем не менее, уравнение (178) отнюдь не совпадает точно с уравнением (174).

Впрочем, этого и не следовало ожидать, так как использованное уравнение (177) является лишь временным, а отнюдь не точным уравнением, вытекающим из условий задачи.

Напротив, мы должны получить в точности уравнение (174), если вместо уравнения (177) воспользуемся уравнением

$$p = rT \left(\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{5b^2}{8v^3} \right) - \frac{a}{v^2}, \quad (179)$$

которое точно удовлетворяет условиям задачи, если в нем отбросить члены, содержащие более высокие степени b , чем вторая.

В самом деле, тогда из (176) вытекает после выполнения интегрирования:

$$p(v_g - v_f) = rT \left[l \frac{v_g}{v_f} - b \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) - \frac{5b^2}{16} \left(\frac{1}{v_g^2} - \frac{1}{v_f^2} \right) \right] + a \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right). \quad (180)$$

Так как теперь как v_g , так и v_f должны удовлетворять уравнению (179), можно вычислить $p v_g$, если положить в этом уравнении $v = v_g$, или $p v_f$, положив $v = v_f$. Разность обоих значений дает:

$$p(v_g - v_f) = rT \left[b \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) + \frac{5b^2}{8} \left(\frac{1}{v_g^2} - \frac{1}{v_f^2} \right) \right] + a \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right),$$

что вместе с уравнением (180) дает в точности уравнение (174).

§ 61. Вычисление энтропии газа, удовлетворяющего ваальсовским предположениям, с помощью исчисления вероятностей

Я хочу здесь лишь вкратце наметить, как согласно принципам, изложенным в первой части, §§ 8 и 19, вычислять энтропию газа, для которого пространство, заполненное молекулами, не исчезающе мало по сравнению со всем объемом газа и в котором также действуют ваальсовские силы сцепления. Эти силы не изменяют распределения скоростей между молекулами и приводят только к более тесному их сближению. Поэтому, подобно силе тяжести, они не оказывают никакого влияния на энтропию, и зависимость энтропии от температуры для рассматриваемого здесь газа получается точно таким же образом, как мы получали ее в указанных параграфах для идеального газа; в рассматриваемом теперь случае нужно только внести исправления, связанные с конечной величиной пространства, заполненного молекулами.

Найденное нами в § 8 первой части выражение для энтропии, которую мы в дальнейшем будем обозначать через S , легко привести к виду ¹⁾

$$S = R M \ln \Xi = R M l(v^n T^{3n/2}).$$

Если M означает массу водородного атома, то R есть газовая постоянная диссоциированного водорода, т. е. удвоенная газовая постоянная обыкновенного водородного газа. Если в молекуле имеются внутренние движения, при которых изменение суммы средней живой силы и силовой функции и изменение средней живой силы поступательного движения находятся в постоянном отношении $\beta:1$, то вместо $\frac{3n}{2}$ в показателе степени у T должно стоять $\frac{3n}{2}(1+\beta)$. Когда β является функцией температуры, вместо $lT^{3n/2}$ должно появиться $\frac{3n}{2} \int (1+\beta) \frac{dT}{T}$.

Под S мы будем понимать энтропию единицы массы; тогда n означает число молекул в единице массы; v — объем единицы массы.

Если S рассматривать как выражение вероятности, то входящая туда величина v^n имеет следующее значение: она представляет отношение вероятности того, что все n молекул одновременно находятся в объеме v , к вероятности какого-либо нормального положения, например к вероятности того, что первая молекула находится в какой-то области единичного объема, вторая — в совсем другой области единичного объема и т. д. Эта величина является единственной, которая претерпевает изменение оттого, что теперь мы учитываем протяженность молекул, а именно, вместо нее появляется вероятность W одновременного совпадения того события, что первая молекула находится в v , с тем, что там находится и вторая, а также и третья молекула и т. д., а не так, как в § 60,

¹⁾ Действительно, в § 8 первой части n означает число молекул в единице объема; следовательно, $l'n$ есть полное число молекул газа объема Ω , которое мы здесь обозначили через n .

где мы имели просто вероятность того, что в v находится одна вновь появляющаяся молекула.

Центру первой молекулы предоставлен весь объем v . Следовательно, отношение вероятности того, что она там находится, к вероятности того, что она находится в заданном единичном объеме, равно v . При вычислении вероятности того, что в объеме v одновременно находится центр второй молекулы, из v следует вычесть сферу перекрытия $\frac{4}{3}\pi\sigma^3 = 2mb$ первой молекулы. Если в объеме v уже находится ν молекул, то, согласно формуле (173), объем, еще предоставленный там для центра $(\nu+1)$ -й молекулы, равен

$$v - 2\nu mb + \frac{17\nu^2 m^2 b^2}{16v}. \quad (181)$$

Это выражение, следовательно, равно также отношению вероятности того, что $(\nu+1)$ -я молекула находится в объеме v , к вероятности того, что она находится в другом, совершенно независимом от всех прочих объемов, единичном объеме.

Таким образом, произведение

$$W = \prod_{\nu=0}^{\nu=n-1} \left(v - 2\nu mb + \frac{17\nu^2 m^2 b^2}{16v} \right)$$

представляет собой отношение следующих вероятностей: вероятности того, что одновременно все n молекул лежат в объеме v , и того, что каждая из них лежит в отдельном единичном объеме¹⁾. Это выражение должно заменить v^n в S , если мы учитываем протяженность молекул. Таким образом, энтропия единицы массы равна

$$S = rm \left[\frac{3n}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + \sum_{\nu=0}^{\nu=n-1} l \left(v - 2\nu mb + \frac{17\nu^2 m^2 b^2}{16v} \right) \right].$$

¹⁾ Конечно, при этом мы пренебрегаем членами порядка b^3 , а также учитываем, что во всех членах, вплоть до исчезающе малых, ν велико по сравнению с единицей.

Здесь r означает газовую постоянную нашего вещества в тех состояниях, которые лежат достаточно близко к состоянию идеального газа, так что $rm = RM$.

Раскладывая логарифм по степеням b и пренебрегая, как мы это всегда делали, степенями b выше второй, мы получим:

$$l\left(v - 2vmb + \frac{17}{16} \frac{v^2 m^2 b^2}{v}\right) = lv - \frac{2vmb}{v} - \frac{15v^2 m^2 b^2}{16v^3}.$$

Так как, далее, мы предполагаем, что n велико по сравнению с единицей, можно положить:

$$\sum_{v=0}^{v=n-1} v = \frac{n^2}{2}, \quad \sum_{v=0}^{v=n-1} v^2 = \frac{n^3}{3},$$

так что, поскольку $nm = 1$, мы получаем:

$$S = r \left[\frac{3n}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + lv - \frac{b}{v} - \frac{5b^2}{16v^2} \right].$$

Так как взятая при постоянной температуре частная производная от TS по v равна давлению, создаваемому одними только ударами молекул, мы найдем для него, в согласии с предыдущим, значение

$$rT \left(\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{5b^2}{8v^3} \right).$$

Вычисление членов с более высокими степенями b в этом выражении легче всего было бы выполнить в точности тем же самым методом, учитывая в выражениях S и W еще и эти члены ¹⁾.

¹⁾ Найденное здесь для S выражение не следует, конечно, сравнивать с выражением для энтропии, найденным в § 21, так как при вычислении последнего предполагается, что ваальсовская формула является точной. Мы найдем, однако, точно такое же выражение для энтропии, если в формулу (38) § 21, из которой получается уравнение

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \left[\frac{3r}{2} (1 + \beta) \frac{dT}{T} + \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \frac{dv}{T} \right],$$

Если бы молекулы не имели шарообразной формы, но все же вели себя, как жесткие частицы, то вероятность того, что центр $(v+1)$ -й молекулы лежит в объеме v , все-таки давалась бы выражением вида

$$v = c_1 v m - c_2 \frac{v^2 m^2}{v} - \dots - c_k \frac{v^k m^k}{v^{k-1}} - \dots$$

Мы примем, что разложение в ряд дает:

$$\begin{aligned} l(v - c_1 v m - \dots - c_k \frac{v^k m^k}{v^{k-1}} - \dots) = \\ = l v - \frac{2b_1 v m}{v} - \frac{3b_2 v^2 m^2}{v^2} - \dots - \frac{(k+1) b_k v^k m^k}{k v^k} - \dots; \end{aligned} \quad (182)$$

тогда

$$\begin{aligned} S = r m \left[\frac{3n}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + \right. \\ \left. + \sum_{v=0}^{v=n-1} \left[l v - \frac{2b_1 v m}{v} - \dots - \frac{k+1}{k} \frac{b_k v^k m^k}{v^k} - \dots \right] = \right. \\ \left. = r \left[\frac{3}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + l v - \frac{b_1}{v} - \frac{b_2}{2v^2} - \dots - \frac{b_k}{k v^k} - \dots \right]. \right. \end{aligned}$$

Таким образом, давление, происходящее только от ударов молекул, равно

$$\frac{\partial(TS)}{\partial v} = r T \left(\frac{1}{v} + \frac{b_1}{v^2} + \dots + \frac{b_k}{v^{k+1}} + \dots \right),$$

и полное внешнее давление, действующее на газ:

$$p = r T \left(\frac{1}{v} + \frac{b_1}{v^2} + \frac{b_2}{v^3} + \dots + \frac{b_k}{v^{k+1}} + \dots \right) - \frac{a}{v^2}. \quad (183)$$

вместо уравнения (22) подставим уравнение состояния

$$p + \frac{a}{v^2} = r T \left(\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{5b^2}{8v^3} \right),$$

которое является основой нашего теперешнего вычисления.

Подставляя это в уравнение

$$p(v_g - v_f) = \int_{v_f}^{v_g} p \, dv,$$

мы получим, как условие возможности существования пара и жидкости друг возле друга:

$$p(v_g - v_f) = rT \left[l \frac{v_g}{v_f} - b_1 \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) - \dots - \right. \\ \left. - \frac{b_k}{k} \left(\frac{1}{v_g^k} - \frac{1}{v_f^k} \right) - \dots \right] + a \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right),$$

что, вторично применяя уравнение (183), можно также написать в виде

$$2a \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g} \right) = rT \left[l \frac{v_g}{v_f} - 2b_1 \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) - \right. \\ \left. - \frac{3b_2}{2} \left(\frac{1}{v_g^2} - \frac{1}{v_f^2} \right) - \dots - \frac{k+1}{k} b_k \left(\frac{1}{v_g^k} - \frac{1}{v_f^k} \right) - \dots \right]. \quad (184)$$

В согласии с этим мы получаем тем же методом, которым мы ранее получили уравнение (174), следующее условие для равновесия жидкости и пара:

$$\frac{2a}{rT} \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g} \right) = l \left(v_g - c_1 - \frac{c_2}{v_g} - \dots \right) - \\ - l \left(v_f - c_1 - \frac{c_2}{v_f} - \dots \right),$$

что, с учетом уравнения (182), снова дает уравнение (184).

Приведем здесь еще следующие дополнения к I главе, на которые устно обратил мое внимание ван-дер-Ваальс, после того как эта глава была напечатана.

1) Ван-дер-Ваальс нигде явно не делает указанного в § 2 предположения о том, что сила притяжения молекул так медленно уменьшается с увеличением расстояния между ними, что в пределах расстояний, которые велики по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами, она еще приблизительно постоянна, а также не считает такой закон действующих сил вероятным;

я, однако, не смог без этого предположения получить точного обоснования его уравнения состояния.

2) Если рассматривать граничную кривую JKG двухфазного пространства (рис. 3, стр. 298) в непосредственной близости от точки K как параболу или окружность, то мы увидим, что JN тем ближе к NK , чем больше сближаются точки N и K , если N все время остается на прямой KK_1 . Таким образом, если вещество имеет как раз критический объем и нагревается при постоянном объеме, то в момент исчезновения мениска объем капельной части в точности равен объему парообразной части. Когда же, напротив, объем немного отличается от критического, то мениск будет передвигаться все дальше от середины трубки, содержащей вещество, до тех пор пока он практически не исчезнет.

Согласно опытам Кюнена, для искажения поведения, следующего из теории, важное значение имеет сила тяжести.





ГЛАВА VI

ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ [37]

§ 62. Механическая картина химического сродства одинаковых одновалентных атомов

Я однажды уже рассматривал задачу о диссоциации газа при определенных, по возможности общих, предположениях¹⁾, которые под конец мне пришлось, правда, специализировать. Так как сейчас, однако, наглядность интересует меня больше, чем общность, я сделаю совершенно частные, по возможности простые предположения. Не следует ложно понимать дальнейшее и считать, что я придерживаюсь мнения, что химическое притяжение действует точно по таким законам, как принятые ниже силы. Последние нужно рассматривать скорее как наиболее простые и наглядные картины сил, которые имеют известное сходство с химическими силами и потому, в каком-то приближении, могут их в данном случае заменить.

Рассмотрим прежде всего простейший случай диссоциации, примером которого может служить диссоциация паров иода. При не слишком высокой температуре все молекулы их состоят из двух атомов иода; с повышением температуры, однако, все большее число молекул распадается на отдельные атомы. Мы объясняем существование молекул, состоящих из двух атомов (сдвоенных атомов),

¹⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 83 (18 Oct. 1883); 105, 701 (1896); Wied. Ann. 22, 39 (1884).

наличием силы притяжения, действующей между ними, которую называем химическим притяжением. Существование химической валентности делает вероятным, что химическое притяжение отнюдь не является просто функцией расстояния между центрами атомов, что оно, скорее, связано только с относительно малой областью на их поверхности. Только с помощью последнего, но никак не первого предположения можно получить соответствующую действительности картину диссоциации газа.

Как для простоты вычисления, так и вследствие одновалентности иода мы предполагаем, что химическое притяжение, оказываемое атомом иода, действует только в одном, малом по сравнению с величиной атома, связанном с ним объеме, который мы назовем областью чувствительности [88]. Эта область должна лежать непосредственно на поверхности атома и должна быть жестко с ним связана. Прямую, проведенную от центра атома к определенной точке его области чувствительности (например, к ее центру или центру тяжести, в чисто геометрическом смысле), мы назовем осью атома.

Химическое притяжение между двумя атомами должно появляться только в том случае, когда два атома лежат таким образом, что их области чувствительности соприкасаются или частично накладываются друг на друга. Мы говорим тогда, что они химически связаны друг с другом. Когда они соприкасаются любыми другими точками поверхности, химическое притяжение отсутствует. Область чувствительности должна прилегать к столь малой части всей поверхности атома, что возможность одновременного касания или пересечения областей чувствительности трех атомов совершенно исключается. Для дальнейших вычислений нет необходимости считать атомы шарообразными; мы, однако, сделаем такое предположение, как наиболее простое. Пусть σ означает диаметр шарообразного атома.

Выделим определенный атом; изобразим его кругом M на рис. 4. Пусть A будет его центр. Заштрихованная площадь α представляет его область чувствительности. Случай, когда эта область частично лежит внутри атома, не

исключается, однако на рисунке мы изобразили ее так, что она лежит хотя и непосредственно у поверхности атома, но все же целиком вне его; это конечно, необходимо предположить, если считать атом совершенно непроницаемым. Для того чтобы второй атом M_1 был химически связан с первым, область чувствительности β второго атома должна частично накладываться на пространство α или хотя бы касаться его. Построим снова сферу

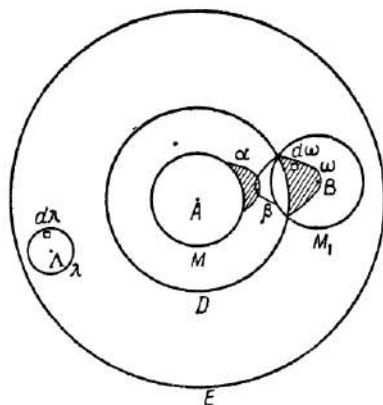


Рис. 4.

перекрытия первого атома, т. е. шар с центром A и радиусом σ , который на рисунке изображен в виде круга D . Непосредственно у сферы перекрытия D можно построить пространство (критическое пространство, на рисунке заштрихованное пространство ω), обладающее тем свойством, что области чувствительности α и β никогда не смогут попасть одна на другую или коснуться друг друга, если центр B второго атома не попадает в это критическое пространство ω или на его границу. Однако обратное утверждение не будет справедливым. Если центр B второго атома лежит в критическом пространстве ω , то последнее, тем не менее, может быть повернуто таким образом, что области чувствительности α и β будут удалены друг от друга.

Для того чтобы точно определить положение, которое должен иметь второй атом относительно первого, чтобы они были химически связаны, построим прежде всего в критическом пространстве ω элемент объема $d\omega$. Пусть ω будет полным объемом критического пространства ¹⁾. Представим себе, далее, что с первым атомом жестко связан концентрический шар единичного радиуса, изображенный на рис. 4 в виде круга E . Для того чтобы второй атом был химически связан с первым, угол между осью второго атома и прямой BA не должен быть слишком велик, так как в противном случае области чувствительности α и β не будут соприкасаться. Пусть прямая, проведенная из точки A параллельно оси второго атома и в одинаковом с ним направлении, пересекает поверхность шара E в точке, которую мы назовем точкой Δ . Так как шар E жестко связан с первым атомом, этой точкой Δ вполне определяется положение оси второго атома относительно первого и для каждого элемента объема $d\omega$ критического пространства мы можем теперь построить на поверхности шара E участок поверхности λ , обладающий следующими свойствами. Если точка Δ лежит внутри или на границе участка поверхности λ , а центр второго атома лежит внутри или на границе соответствующего элемента объема $d\omega$, то обе области чувствительности α и β пересекаются или касаются друг друга; если же, напротив, точка Δ лежит вне участка поверхности λ , то также и обе области чувствительности α и β должны лежать одна вне другой. Величина этого участка поверхности λ , так же как и его положение на шаре E , будут, конечно, вообще говоря, различными в зависимости от положения элемента объема $d\omega$ внутри критического пространства ω . Если центр второго атома лежит внутри или на границе какого-либо

¹⁾ Для того чтобы исключить возможность химической связи трех атомов, необходимо и достаточно, следовательно, чтобы при химической связи двух атомов критическое пространство ω первого из них всегда целиком лежало в сфере перекрытия второго, т. е. чтобы ни одна из точек критического пространства не находилась от другой его точки на расстоянии, большем или равном σ .

элемента объема $d\omega$ критического пространства, а точка Λ — внутри или на границе какого-либо элемента поверхности $d\lambda$ участка λ , принадлежащего соответствующему элементу объема $d\omega$, то второй атом будет химически связан с первым, т. е. они будут сильно притягивать друг друга.

Работу, которую необходимо совершить для того, чтобы из этого положения удалить их на расстояние, на котором они более не действуют заметно друг на друга, обозначим через χ . Эта работа может быть, вообще говоря, различной в зависимости от положения элемента объема $d\omega$ внутри критического пространства, а также от положения элемента поверхности $d\lambda$ на принадлежащем этому пространству участке λ .

§ 63. Вероятность химической связи атома с атомом того же сорта

Пусть теперь в сосуде объема V при полном давлении p и абсолютной температуре T находится всего a таких одинаковых атомов. Пусть масса одного атома равна m_1 , масса всех атомов $am_1 = G$. Выделим один из атомов. Прочие мы снова назовем остающимися атомами. Представим себе сейчас опять, что газ находится в бесконечном количестве (в N) совершенно одинаковых, лишь пространственно разделенных сосудов при одинаковой температуре и одинаковом давлении. Пусть в каждом из этих N газов n_1 из остающихся атомов не связаны с другими остающимися атомами, а $2n_2$ остающихся атомов связаны химически попарно, так что они образуют n_2 двоек атомов. Зададимся вопросом, во скольких из N газов выделенный атом будет химически связан с одним из прочих атомов и во скольких это не имеет места.

Рассмотрим сначала только один из N газов. Так как мы исключили химическую связь трех атомов, выделенный атом, если он вообще химически связан, может быть соединен только с одним из n_1 еще химически не связанных атомов этого газа.

Прежде всего мы начертим поэтому, как на рис. 4, для каждого из этих n_1 атомов сферу перекрытия и концен-

трический шар E единичного радиуса; на каждой из этих сфер перекрытия где-либо будет находиться критическое пространство ω . На каждом из принадлежащих всем n_1 атомам критических пространств мы изобразим элемент объема $d\omega$, расположенный относительно рассматриваемого атома точно так же, как элемент $d\omega$ на рис. 4 относительно изображенного там атома, и на каждой шаровой поверхности E изобразим элемент поверхности $d\lambda$, тоже расположенный относительно рассматриваемого атома так же, как нанесенный на рис. 4 элемент поверхности $d\lambda$. Если центр выделенного атома находится в каком-то элементе объема $d\omega$ и, помимо того, точка Λ находится в элементе поверхности $d\lambda$ соответствующего участка λ (или на его границе), то этот атом химически связан с другим атомом и притом во вполне определенном положении относительно этого другого атома, так что величина, обозначенная через χ , имеет определенное значение.

Если бы сила притяжения, которую мы назвали химической, не действовала, то вероятность w_1 того, что центр выделенной молекулы находится в одном из элементов объема $d\omega$, относилась бы к вероятности w того, что он находится в любом построенном внутри газа объеме Ω , не содержащем ни части сферы перекрытия одного из остающихся атомов, ни части пространства ω , как $n_1 d\omega : \Omega$. В соответствии со сказанным, пространство Ω строится таким образом, что в каждой его точке может находиться центр выделенного атома, не будучи химически связанным. Вероятность w_2 того, что не только центр выделенной молекулы лежит в одном из элементов объема $d\omega$, но при этом также и точка Λ лежит внутри элемента поверхности $d\lambda$, относилась бы в отсутствии химической силы к w_1 , как $d\lambda : 4\pi$, так что было бы, следовательно,

$$w_2 = \frac{d\lambda}{4\pi} \frac{n_1 d\omega}{\Omega} w.$$

Вследствие химического притяжения эта вероятность, согласно формуле (142), увеличивается в отношении $e^{2h\chi} : 1$;

следовательно, при наличии химического притяжения эта вероятность равна

$$w'_2 = e^{2h\lambda} \frac{d\lambda}{4\pi} \frac{n_1 d\omega}{\Omega} w.$$

Чтобы охватить все возможные положения, при которых выделенный атом химически связан с каким-либо из n_1 остающихся единичных атомов, нужно проинтегрировать это выражение по всем элементам объема $d\omega$ всего критического пространства ω и, для каждого такого элемента объема, по всем элементам поверхности $d\lambda$ поверхности λ , принадлежащей соответствующему элементу объема $d\omega$, в результате чего для вероятности того, что выделенный атом вообще химически связан, мы получим выражение

$$w_3 = \frac{n_1 w}{\Omega} \int \int \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} e^{2h\lambda}. \quad (185)$$

Положив

$$k = \int \int \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} e^{2h\lambda}, \quad (186)$$

получим:

$$w_3 = n_1 w k / \Omega. \quad (187)$$

При этом w есть вероятность того, что центр выделенной молекулы лежит в произвольном объеме Ω , в котором, однако, нигде не должна находиться сфера перекрытия или критическое пространство одного из остающихся атомов.

Теперь следует вычислить вероятность того, что выделенная молекула в рассматриваемом газе химически не связана. Это будет иметь место, если ее центр находится в объеме, который остается свободным от сфер перекрытия всех остающихся атомов и от критических пространств n_1 атомов. Сумма этих критических пространств равна $n_1 \omega$, общий объем, заполненный сферами перекрытия, пусть, как и в § 59, будет Gb . Так как весь объем газа равен V , объем, свободный от сфер перекрытия и

критических пространств, равен $V - Gb - n_1\omega^1$). Вероятность w_4 того, что центр выделенного атома находится в этом пространстве, относится к вероятности того, что он находится в пространстве Ω , так же, как объемы этих пространств, так как второе пространство является лишь произвольно вырезанной частью первого. Таким образом,

$$w_4 = w(V - Gb - n_1\omega)/\Omega.$$

Но выделенный атом не будет химически связан также и в том случае, когда его центр хотя и находится в элементе объема одного из критических пространств, но точка Δ не лежит на принадлежащей этому пространству поверхности λ , так как тогда оно так повернуто, что области чувствительности не соприкасаются. Для вероятности этого события получается совершенно аналогично формуле (185) выражение

$$w_5 = \frac{wn_1}{\Omega} \int \int \frac{d\omega d\lambda_1}{4\pi}, \quad (188)$$

причем, однако, для каждого элемента объема $d\omega$ под $d\lambda_1$ следует понимать элемент шаровой поверхности E , который не лежит на поверхности λ , принадлежащей к $d\omega$, и снова нужно проинтегрировать по всем элементам поверхности, удовлетворяющим этому условию, и, кроме того, еще по всем элементам объема $d\omega$. Экспоненциальная функция здесь, конечно, опущена, так как ни в одном из рассматриваемых здесь положений силы притяжения не действуют.

В каждом из N газов, таким образом, полная вероятность того, что выделенный атом химически не связан, имеет значение

$$w_6 = w_4 + w_5 = (V - Gb - n_1\omega + n_1 \int \int \frac{d\omega d\lambda_1}{4\pi}) \frac{w}{\Omega}. \quad (189)$$

¹⁾ Мы пренебрегаем при этом случае, когда две сферы перекрытия или сфера перекрытия и критическое пространство перекрываются, так как это дает лишь очень малые величины более высокого порядка.

Три величины: Gb , $n_1\omega$ и $n_1 \int \int \frac{d\omega d\lambda_1}{4\pi}$ совершенно не зависят от химических сил притяжения. Первая представляет учтенное ван-дер-Ваальсом отступление от закона Бойля-Шарля вследствие конечной протяженности молекул. Так как критическое пространство очень мало по сравнению со сферой перекрытия, из этих трех величин вторая и третья малы по сравнению с первой. Мы пренебрежем всеми тремя величинами по сравнению с V , так как мы хотим вычислить диссоциацию газа, который в остальном обладает свойствами идеального газа и у которого, следовательно, можно пренебречь не зависящими от диссоциации отступлениями от закона Бойля-Шарля. Тем более мы можем пренебречь также всеми членами, которые добавились бы в уравнении (189) к выражению в скобках, если бы мы стремились к еще большей точности. Таким образом, уравнение (189) переходит в

$$w_6 = \frac{Vw}{\Omega}. \quad (190)$$

Напротив, величину k , которую дает уравнение (186), нельзя считать малой по сравнению с V , так как вследствие большой величины химических сил экспоненциальная функция имеет очень большое значение. Значительная диссоциация наступает как раз тогда, когда экспоненциальная функция $e^{2h\lambda}$ имеет тот же порядок величины, что и $V/n_1\omega$, и следовательно, k и V также одного порядка. Из уравнений (187) и (190) вытекает:

$$w_6 : w_3 = V : n_1 k.$$

Вернемся теперь ко всем N газам одного сорта; если считать, что в N_3 из них выделенный атом химически связан, а в N_6 — химически не связан, то, конечно, также

$$N_6 : N_3 = w_6 : w_3 = V : n_1 k.$$

Так как мы могли бы с таким же успехом выделить любой другой атом, то в равновесном состоянии это должно

быть также равно отношению числа n_1 несвязанных атомов к числу $2n_2$ химически связанных. Следовательно,

$$n_1 : 2n_2 = V : n_1 k,$$

откуда

$$n_1^2 k = 2n_2 V. \quad (191)$$

§ 64. Зависимость степени диссоциации от давления

При определении понятия чисел n_1 и n_2 мы, конечно, исключили одну молекулу, которую назвали выделенной. Так как, однако, эти числа безусловно очень велики по сравнению с единицей, уравнение (191) справедливо также, если понимать под n_1 вообще число всех несвязанных атомов (простых молекул) и под n_2 — число всех двоек атомов (сложных молекул). Так как a есть полное число всех молекул газа, мы имеем, кроме того, $n_1 + 2n_2 = a$. Отсюда следует:

$$n_1 = -\frac{V}{2k} + \sqrt{\frac{V^2}{4k^2} + \frac{Va}{k}}. \quad (192)$$

Мы обозначали через G полную массу газа, через m_1 — массу одного атома, так что $a = G/m_1$.

$a/G = 1/m_1$ является общим числом диссоциированных и химически связанных атомов, приходящихся на единицу массы. Далее, обозначим снова через $\vartheta = V/G$ удельный объем, т. е. объем единицы массы частично диссоциированного газа при соответствующей температуре и соответствующем давлении и через $q = n_1/a$ — степень диссоциации, т. е. отношение числа химически несвязанных (диссоциированных) атомов к общему числу всех атомов. Наконец, положим

$$K = \frac{k}{m_1} = \frac{1}{m_1} \int \int e^{2\hbar\lambda} \frac{d\omega d\lambda}{4\pi}. \quad (193)$$

Тогда написанное выше уравнение переходит в

$$q = -\frac{\vartheta}{2K} + \sqrt{\frac{\vartheta^2}{4K^2} + \frac{\vartheta}{K}}. \quad (194)$$

Для ориентации здесь следует заметить еще следующее: если два единичных атома случайно столкнутся та-

ким образом, что их области чувствительности проникнут одна в другую, то вследствие малости этих областей и вследствие большой относительной скорости атомов, которая благодаря химическим силам только увеличится, время проникновения друг в друга областей чувствительности, которое в этом случае мы назовем несобственной химической связью, будет в большинстве случаев мало по сравнению со временем, протекающим в среднем между двумя столкновениями одной молекулы. При этом энергия сдвоенного атома будет так велика, что оба атома снова смогут отделиться друг от друга.

Число этих «несобственно связанных» атомов во всяком случае исчезающе мало по сравнению с a , так как они всегда остаются вместе лишь очень короткое время. Следовательно, если n_2 не очень мало по сравнению с a , они могут добавить к n_2 лишь исчезающе малую величину. Только при превращении живой силы центров тяжести атомов в их внутреннюю энергию (например, вращение атомов вокруг их оси или их внутреннее движение) могло бы, если атомы не являются жесткими шарами, иметь место несколько более продолжительное пребывание их вместе. (Первый вид собственной химической связи.) Напротив, при вмешательстве третьего простого атома или сдвоенного атома в момент перекрывания областей чувствительности двух других атомов энергия может уменьшиться настолько, что ее окажется недостаточно для того, чтобы оба атома снова разошлись, и они, следовательно, должны будут оставаться вместе по крайней мере до нового столкновения. (Второй вид собственной химической связи.)

Во всех случаях, когда наше вычисление показывает, что число n_2 сдвоенных атомов не исчезающе мало по сравнению с числом a всех атомов, многочисленные сдвоенные атомы должны длительно оставаться соединенными друг с другом. Главное достоинство нашей общей формулы состоит в том, что она позволяет находить число химически связанных пар атомов без необходимости рассматривать процесс их возникновения или обратного разделения. Во всяком случае, во всех n_2 сдвоенных атомах,

получающихся из вычисления, если только это число вообще не слишком мало, атомы, за исключением немногих, остаются соединенными друг с другом в течение длительного времени, так что их следует считать молекулами в смысле теории газов.

При вычислении давления мы должны, следовательно, считать, что мы имеем дело со смесью двух газов. Молекулой одного из этих газов является единичный атом, молекулой же другого газа — пара из двух атомов. Полное давление произвольной смеси двух газов равно

$$p = \frac{1}{3V} (n_1 m_1 \overline{c_1^2} + n_2 m_2 \overline{c_2^2} + \dots),$$

если $m_1, m_2, \dots$ означают массы различных сортов молекул, $\overline{c_1^2}, \overline{c_2^2}, \dots$ — средние квадраты скорости их центров тяжести. n_1 есть полное число молекул газа первого сорта, аналогично n_2 и т. д. (ср. часть I, уравнение (8), стр. 37) Если, кроме того, M означает массу одной молекулы нормального газа, $\overline{C^2}$ — его средний квадрат скорости при той же температуре T , $\mu_h = m_h/M$ — атомный вес другого газа, если молекулярный вес нормального газа принят за 1, то

$$m_1 \overline{c_1^2} = m_2 \overline{c_2^2} = \dots = M \overline{C^2} = 3MRT = 3/2h,$$

откуда

$$p = \frac{MRT}{V} (n_1 + n_2 + \dots). \quad (195)$$

В нашем частном случае

$$2n_2 = a - n_1, \quad n_3 = n_4 = \dots = 0,$$

поэтому

$$p = \frac{a + n_1}{2V} MRT = (1 + q) \frac{am_1}{2V} \frac{M}{m_1} RT,$$

и следовательно, так как $v = V/am_1$,

$$p = \frac{1 + q}{2\mu_1 v} RT. \quad (196)$$

Подставляя сюда вместо q значение (194), получим давление p как функцию удельного объема v и температуры T . При этом K является еще функцией температуры, о чем еще будет идти речь ниже. Действительно, непосредственное наблюдение дает связь между p , v и T . Однако химики предпочитают давать степень диссоциации q как функцию p и T . Ее можно получить, если написать сначала формулу (191) в виде

$$q^2 = \frac{v}{K} (1 - q).$$

Перемножив это уравнение с уравнением (196), получим:

$$q^2 = \frac{RT}{2\mu_1 K p} (1 - q^2),$$

откуда

$$q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{2\mu_1 p k}{RT}}}. \quad (197)$$

Подставляя это значение в уравнение (196), мы получим v как функцию p , T и K .

§ 65. Зависимость степени диссоциации от температуры

Остается еще исследовать величину K . Подставив в уравнение (193) вместо h его значение $1/2MRT$, получим:

$$K = \frac{1}{m_1} \int \int \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} e^{\frac{\chi}{MRT}}, \quad (198)$$

что во всяком случае является только функцией температуры. При постоянной температуре K является, следовательно, постоянной, и формулы (194), (196) и (197) сразу дают связь между p и v , так же как и зависимость величины q от p и v , причем входит только одна единственная постоянная K , которую следует еще определить.

Так как формула (198) содержит температуру под знаком интеграла, зависимость величины K от температуры

нельзя получить непосредственно. Необходимо сделать еще предположение относительно характера зависимости функции χ от степени наложения друг на друга областей чувствительности. Для того чтобы нам не теряться в неопределенных гипотезах, мы исследуем лишь наиболее простое предположение, считая, что χ имеет всегда постоянное значение, если только два атома вообще химически связаны, т. е. если обе области чувствительности вообще накладываются, независимо от того, насколько глубоко они проникают друг в друга. Это имело бы место, если бы в момент соприкосновения областей чувствительности между обоими атомами начинало действовать мощное притяжение, одинаковое во всех точках поверхности этих областей, которое, однако, снова падало бы сразу до нуля, как только области чувствительности чуть глубже проникли бы друг в друга. Тогда χ было бы работой разъединения двух химически связанных атомов или, наоборот, работой, которую совершает химическая сила притяжения при их химическом связывании.

Если все a/G атомов, содержащихся в единице массы газа, сначала не связаны, а затем связываются в $a/2G$ двойных атомов, то при этом совершается работа $a\chi/2G$; следовательно, $\Delta = a\chi/2G$ есть полная теплота связи или также теплота диссоциации единицы массы газа, измеренная в единицах работы, и мы имеем:

$$\chi = 2G\Delta/a, \quad \frac{\chi}{MRT} = \frac{2G\Delta}{aMRT} = \frac{2\Delta\mu_1}{RT}. \quad (199)$$

$$K = e^{\frac{2\mu_1\Delta}{RT}} \frac{1}{m_1} \int \int \frac{d\omega d\lambda}{4\pi}. \quad (200)$$

Массу $2\mu_1$ в химии называют «молекулой». Следовательно, $2\mu_1\Delta$ является теплотой диссоциации одной «молекулы».

Легко видеть, что χ ни при каком расположении атомов не может быть более чем логарифмически бесконечной, так как в противном случае вероятность соответствующего расположения была бы равна бесконечности порядка e^χ , т. е. так велика, что атомы никогда не смогли бы разъ-

единиться. Поэтому, как бы функция χ ни зависела от положения атомов, мы качественно не изменим результат, если вместо χ всюду будем подставлять среднее значение для всех положений; в результате мы снова придем к формуле (200), которая, следовательно, и в общем случае заведомо является каким-то приближением к действительности.

В случае, когда χ постоянно, при относительном движении химически связанных атомов, до тех пор пока они остаются связанными, не совершается никакой внутримолекулярной работы. Но средняя живая сила при одинаковой температуре всегда одна и та же, независимо от того, связаны атомы химически или нет; следовательно, одинаковым повышением температуры соответствуют также одинаковые приросты средней живой силы, и теплоемкость не зависит от того, связаны атомы химически или нет, если только χ постоянна. Конечно, при этом имеется в виду теплоемкость до наступления или по окончании диссоциации, или же, если степень диссоциации изменяется, то теплота диссоциации не включается в теплоемкость.

Положим теперь для краткости

$$\alpha = \frac{2\mu_1 \Delta}{R}, \quad (201)$$

$$\beta = \frac{1}{m_1} \int \int \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} = \frac{1}{m_1} \int \frac{\lambda d\omega}{4\pi}, \quad (202)$$

$$\gamma = \frac{2\mu_1}{R} \beta, \quad (203)$$

причем λ представляет участок поверхности на шаре E , который точка λ не может покинуть без нарушения химической связи, если центр B второго атома на рис. 4 лежит внутри $d\omega$; тогда из уравнений (197), (200), (201), (202) и (203) вытекает:

$$q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\gamma p}{T} e^{\frac{\alpha}{T}}}}. \quad (204)$$

Если q экспериментально задано как функция p и T , то из этой формулы можно определить постоянные α и γ .

Тогда из α с помощью формулы (201) тотчас получается теплота диссоциации, или, если угодно, теплота соединения Δ единицы массы газа. Из γ согласно формуле (203) можно определить величину β . Эта величина имеет, согласно уравнению (202), замечательный молекулярный смысл. Для того чтобы получилось химическое соединение, для каждого элемента объема $d\omega$, принадлежащего атому критического пространства, точка Δ должна лежать на определенном участке λ поверхности шара E . Мы будем теперь учитывать не полный объем каждого элемента объема $d\omega$ критического пространства, а лишь его часть, получающуюся путем умножения элемента объема на $\lambda/4\pi$. Эту часть всего элемента объема мы назовем его приведенным объемом. Тогда $\int \frac{\lambda d\omega}{4\pi}$ представляет сумму приведенных объемов всех элементов объема принадлежащего атому критического пространства, или, кратко, просто приведенный объем критического пространства.

Воспользуемся еще одним сокращенным выражением. Вместо того чтобы говорить, что центр второго атома лежит в элементе объема $d\omega$ и одновременно точка Δ лежит на принадлежащем ему участке λ , мы будем говорить просто, что второй атом лежит в приведенном элементе объема $d\omega$. Вместо того чтобы говорить, что он лежит в каком-то приведенном элементе объема критического пространства, мы будем говорить просто, что он лежит где-либо в приведенном критическом пространстве.

Так как, наконец, $1/m_1$ есть общее число атомов, находящихся в единице массы, β является суммой приведенных объемов всех критических пространств, принадлежащих всем атомам, приходящимся на единицу массы. Если сделать определенные предположения относительно формы областей чувствительности, то отсюда можно было бы определить форму участка поверхности λ , принадлежащего каждому элементу объема $d\omega$ критического пространства, и затем вычислить не только приведенный, но также и абсолютный объем критических пространств всех атомов, приходящихся на единицу массы. Мы, однако, не будем вдаваться в это более подробно.

Если подставить выражение (204) в уравнение (196), то можно выразить удельный объем v как функцию давления p , температуры T , газовой постоянной R/μ_1 диссоциированного газа и двух постоянных α и γ . Если же мы захотели бы выразить p как функцию v и T , то целесообразнее было бы подставить в уравнение (196) вместо q выражение (194), предварительно подставив туда $K = \beta e^{\frac{\alpha}{T}}$ (согласно уравнению (200)).

§ 66. Численные расчеты

В виде исключения мы добавим здесь краткий численный расчет. Я в *Wiener Sitzungsberichten* ¹⁾ численно рассчитал опыты Девиля и Трооста ²⁾ и Наумана ³⁾ по диссоциации азотноватой кислоты и опыты Фр. Мейера и Крафтса ⁴⁾ по диссоциации паров иода по формуле, обозначенной здесь как (204). Постоянные, которые я там обозначил через a и b , находятся с обозначенными здесь через α и γ постоянными в следующем соотношении:

$$\alpha = b/10, \quad \gamma = \frac{1}{a}.$$

l снова обозначает натуральный логарифм. Я нашел там, если отмечать величины, относящиеся к азотноватой кислоте, значком u , а величины, относящиеся к парам иода, значком j :

$$a_u = 1\,970\,270 \frac{P_u}{1^\circ\text{C}}, \quad b_u = 3080 \cdot 1^\circ\text{C},$$

$$a_j = 2 \cdot 617 \frac{P_j}{1^\circ\text{C}}, \quad b_j = 6300 \cdot 1^\circ\text{C},$$

¹⁾ (II) 88, 891, 895 (1883).

²⁾ Par. C. R. 64, 237; 86, 332, 1395 (1878); Jahresber. f. ch., стр. 177 (1867); Naumann, Thermochemie, стр. 115—128.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 2045 (1878); Jahresber. f. ch. (1878), стр. 120.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 851—873 (1880).

откуда следует:

$$\alpha_u = 3080 \cdot 110 \cdot 1^\circ \text{C}, \quad \gamma_u = \frac{1^\circ \text{C}}{1970270 p_u},$$

$$\alpha_j = 6300 \cdot 110 \cdot 1^\circ \text{C}, \quad \gamma_j = \frac{1^\circ \text{C}}{2 \cdot 617 p_j}.$$

p_u есть среднее давление, которое употребляли Девиль и Троост в своих опытах по диссоциации азотноватой кислоты (около 755,5 мм Hg); p_j — среднее давление в опытах Мейера и Крафтса по диссоциации паров иода (728 мм).

Согласно уравнению (201), теплота диссоциации одной молекулы (в химическом, макроскопическом смысле) равна

$$\Pi = 2\mu_1 \Delta = \alpha R.$$

В основе этой формулы лежит механическая единица тепла. При измерении в тепловых единицах следует еще умножить на соответствующий переводный множитель J . Теплота диссоциации химической молекулы, измеренная в тепловых единицах, равна, следовательно,

$$P = \alpha R J. \quad (205)$$

Для механических величин мы будем употреблять в качестве единиц массу одного грамма, сантиметр и секунду. 430 килограммов веса, поднятого на высоту 1 метра, производят одну килокалорию. Следовательно,

$$J = \frac{2 \text{ кал}}{430 \text{ г} \cdot 100 \text{ см} \cdot G}. \quad (206)$$

Здесь $G = 981 \text{ см/сек}^2$ означает ускорение силы тяжести, г кал — граммкалорию.

Значение газовой постоянной r для воздуха мы найдем, если в уравнение состояния $p\vartheta = rT$ для воздуха подставим:

T , равное абсолютной температуре тающего льда, т. е. 273° ;

p , равное атмосферному давлению $= \frac{1033 \text{ г} \cdot G}{\text{см}^2}$,

$$\vartheta = \frac{1000 \text{ см}^3}{1,293 \text{ г}}.$$

Молекулярный вес μ_0 воздуха равен около 28,9 если подставить $H=1$, $H_2=2$. Для одноатомного водорода вследствие того, что $R=r\mu$, имеем:

$$R = \frac{28,9}{273^\circ} \frac{1033 \text{ г} \cdot \text{Г}}{\text{см}^3} \cdot \frac{1000 \text{ см}^3}{1,293 \text{ г}} = 84\,570 \frac{\text{Г} \cdot \text{см}}{1^\circ \text{С}}. \quad (207)$$

Окончательно

$$\begin{aligned} RJ &= \frac{28,9}{273^\circ} \frac{1033 \text{ г} \cdot \text{Г}}{\text{см}^3} \cdot \frac{1000 \text{ см}^3}{1,293 \text{ г}} \cdot \frac{\text{г кал}}{430 \text{ г} \cdot 100 \text{ см} \cdot \text{Г}} = \\ &= 1,967 \frac{\text{г кал}}{\text{г} \cdot 1^\circ \text{С}}. \end{aligned} \quad (208)$$

Таким образом, для азотноватой кислоты получается:

$$P_u = a_u RJ = 13\,920 \frac{\text{г кал}}{\text{г}}. \quad (209)$$

Отсюда, разделив на молекулярный вес $2\mu_1 = 92$ азотноватой кислоты (N_2O_4), для теплоты диссоциации одного ее грамма получается значение

$$D_u = 151,3 \frac{\text{г кал}}{\text{г}}, \quad (210)$$

что находится в хорошем согласии с опытами Бертело и Ожье ¹⁾, непосредственно определившими теплоту диссоциации азотноватой кислоты.

Для паров иода (J_2) получается:

$$P_j = 28\,530 \frac{\text{г кал}}{\text{г}}, \quad D_j = 112,5 \frac{\text{г кал}}{\text{г}}. \quad (211)$$

Далее, согласно формулам (202) и (203), сумма приведенных критических пространств всех атомов, приходящихся на единицу массы, равна

$$\beta = \frac{1}{2\mu_1} R\gamma. \quad (212)$$

Мы имеем:

$$\gamma_u = \frac{1^\circ \text{С}}{1\,970\,270 \mu_u}.$$

¹⁾ Par. C. R. XCIV, 916 (1882); Ann. d. chim. et phys. (5) XXX, 382—400 (1883),

p_u соответствует 755,5 мм ртутного столба. Отсюда

$$p_u = \frac{1033 z \cdot G}{\text{см}^2} \cdot \frac{755,5}{760} = \frac{1027 z \cdot G}{\text{см}^2} \cdot 1). \quad (213)$$

Следовательно,

$$\beta_u = \frac{1}{92} 84\,570 \frac{G \text{ см}}{1^\circ \text{С}} \cdot \frac{1^\circ \text{С}}{1\,970\,270} \cdot \frac{\text{см}^2}{1027 z \cdot G} = \frac{\text{см}^3}{2\,200\,000 z}. \quad (214)$$

Это значение в три раза меньше, чем найденное мною в Wien. Ber. I. с.; это связано с тем, что там я сделал уже тогда казавшееся неправдоподобным предположение о том, что при соединении и затем разделении двух групп NO_2 четыре кислородных атома перемешиваются произвольным образом, в то время как сейчас я рассматривал каждую такую группу как не распадающуюся и играющую роль отдельного атома.

Для паров иода я нашел (I. с.)

$$\gamma_j = \frac{1^\circ \text{С}}{2,617 p_j}. \quad (215)$$

Соответствующие опыты также были поставлены при атмосферном давлении (в среднем 728 мм ртутного столба). Далее, молекулярный вес $2\mu_1$ иода (J_2) равен 256,6. Подстановка этих значений дает приблизительно

$$\beta_j = \frac{\text{см}^3}{82}.$$

Значение вальсовской постоянной b не известно ни для азотнатовой кислоты, ни для паров иода; поэтому мы не можем вычислить заполненный молекулами объем из вальсовской формулы, которая, впрочем, дает лишь его

1) Если вместо R написать выражение $\mu_1 p_0 / \rho_0 T_0$, причем μ_0 , p_0 , ρ_0 и T_0 относятся к любому газу, например воздуху, при 0°С под нормальным барометрическим давлением, то получим:

$$\beta = \frac{\gamma p}{2 \rho_0 T_0} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{\mu_0}{\mu_1},$$

и тогда можно воспользоваться непосредственно найденным для γp значением, не нуждаясь в p самом по себе,

порядок величины, так как в ней молекулы рассматриваются как почти недеформируемые шары, а также делаются различные другие упрощающие предположения, которые могут влиять на результат. Для оценки нам остается только воспользоваться методом Лошмидта. Положим плотность жидкой азотноватой кислоты равной 1,5, а твердого иода 5, что соответствует температурам, лежащим несколько ниже температуры тающего льда. При этих температурах давление пара обоих веществ еще более низкое; правда, для иода оно еще много ниже, чем для азотноватой кислоты; однако здесь, где мы лишь грубо оцениваем порядок величины, это не имеет значения. Поэтому мы примем, совершенно произвольно, что в обоих этих веществах две трети общего объема заняты молекулами. Тогда объем, заполненный молекулами одного грамма азотноватой кислоты, равнялся бы $0,44 \text{ см}^3/\text{г}$; сумма объемов сфер перекрытия этих молекул в восемь раз больше, т. е. равна $3,55 \text{ см}^3/\text{г}$. Те же величины для иода были бы равны $0,133 \text{ см}^3/\text{г}$ и $1,07 \text{ см}^3/\text{г}$. Следовательно, для азотноватой кислоты приведенный критический объем для группы NO_2 , рассматриваемой как один атом, равен лишь приблизительно одной восьмимиллионной части сферы перекрытия для атома иода, напротив, от одной восьмой до одной девятой части сферы перекрытия. Низкая диссоциируемость иода, следовательно, связана, преимущественно, с соотношением между величиной критического пространства и сферы перекрытия; напротив, разница в теплоте диссоциации на грамм вещества относительно невелика. Поэтому при разрежении, в миллион раз большем, пары иода диссоциировались бы приблизительно так же легко, как азотноватая кислота.

§ 67. Механическая картина сродства двух неодинаковых одновалентных атомов

Рассмотрим второй, также очень простой пример. Пусть в объеме V при температуре T и полном давлении p имеются два сорта атомов. Всего пусть будет a_1 атомов первого сорта и a_2 второго сорта. Массу атома первого сорта обозначим m_1 , массу атома второго — m_2 . Два атома

первого сорта должны соединяться в одну молекулу (сдвоенный атом первого сорта) и точно так же два атома второго сорта (сдвоенный атом второго сорта). Для каждого такого соединения должны быть в точности справедливы правила, установленные в предыдущих параграфах, и мы будем обозначать все величины, относящиеся к сдвоенному атому первого сорта, значком 1, а относящиеся к сдвоенному атому второго сорта — значком 2. Но пусть, кроме того, возможно также и химическое соединение атома первого сорта с атомом второго сорта в молекулу, которую мы назовем смешанной. Для такого соединения также должны быть справедливы аналогичные законы, и относящиеся к нему величины мы будем снабжать обоими значками, 1 и 2.

В равновесном состоянии в нашем газе должны содержаться: во-первых, n_1 отдельных атомов первого сорта и n_2 отдельных атомов второго сорта, во-вторых, n_{11} сдвоенных атомов первого сорта и n_{22} сдвоенных атомов второго сорта, в-третьих, n_{12} смешанных молекул. Химические соединения более чем двух атомов мы исключаем. Пусть атомы первого сорта представляют собой непроницаемые шары диаметра σ_1 . Шар радиуса σ_1 , описанный вокруг центра такого атома, мы назовем его сферой перекрытия относительно атома того же сорта. К ней прилегает критическое пространство ω_1 для действия на атом того же сорта, элемент объема которого будет $d\omega_1$. Если центр другого атома первого сорта не лежит в ω_1 , то он не может быть химически связан с первым атомом. Если центр второго атома лежит в $d\omega_1$, то химическое соединение может иметь место только тогда, когда он находится в приведенном объеме $d\omega_1$, т. е. если также и точка Δ_1 лежит на определенном участке поверхности λ_1 единичной шаровой поверхности E , построенной концентрично первому атому. Пусть $d\lambda_1$ будет элемент поверхности λ_1 . Через Δ_1 , как и раньше, обозначим точку пересечения прямой, проведенной от центра первого атома параллельно оси второго, с единичной шаровой поверхностью. Наконец, χ_1 пусть опять означает работу, которая совершается при переходе обоих атомов с большого расстояния в такое

положение, когда центр второго атома лежит в $d\omega_1$, а точка Δ_1 — на $d\lambda_1$.

Если снова выделить один атом первого сорта, то можно принять, что из остающихся атомов первого сорта n_1 еще не соединены ни с одним атомом второго сорта, ни с каким-либо другим из остающихся атомов первого сорта. Для того чтобы образовать сдвоенный атом первого сорта, выделенный атом может соединиться только с одним из этих n_1 еще оставшихся одиночными атомов первого сорта, так как трехатомные молекулы мы исключили. Вероятность этого относится к вероятности того, что атом остается одиночным, как $k_1 n_1 : V$, причем

$$k_1 = \int \int e^{2\hbar\gamma_1} \frac{d\omega_1 d\lambda_1}{4\pi}. \quad (216)$$

Это можно получить совершенно так же, как и в предыдущих параграфах. Но отношение этих двух вероятностей должно быть также равно отношению $2n_{11} : n_1$ числа атомов, находящихся в сдвоенных атомах первого сорта, к числу атомов первого сорта, остающихся одиночными, откуда следует:

$$k_1 n_1^2 = 2V n_{11}. \quad (217)$$

Точно так же для атомов второго сорта получается уравнение

$$k_2 n_2^2 = 2V n_{22}, \quad (218)$$

где все величины имеют аналогичное значение. Следовательно,

$$k_2 = \int \int e^{2\hbar\gamma_2} \frac{d\omega_2 d\lambda_2}{4\pi}. \quad (219)$$

Остается еще исследовать образование смешанных молекул. Поскольку мы предположили, что атом первого сорта представляет непроницаемый шар диаметра σ_1 , а атом второго сорта — непроницаемый шар диаметра σ_2 , мы, для того чтобы быть последовательными, примем также, что расстояние между центрами атомов первого и второго

сортов не может быть меньше чем $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$. Шар радиуса $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$, построенный вокруг центра атома первого сорта, мы назовем сферой перекрытия этого атома относительно атома второго сорта. На поверхности каждого атома первого сорта снова должна лежать какая-то область чувствительности, и точно так же на поверхности каждого атома второго сорта — другая область чувствительности, обладающие тем свойством, что между атомом первого и атомом второго сорта только тогда может иметь место значительное притяжение, когда их области чувствительности касаются или частично проникают друг в друга. По всей вероятности, эти области чувствительности для взаимодействия атома первого сорта с атомом второго сорта будут те же самые, что и для взаимодействия двух атомов первого сорта между собой и двух атомов второго сорта между собой; впрочем, это предположение не обязательно. Во всяком случае мы можем, совершенно так же как и раньше, построить снова прилегающее к сфере перекрытия атома первого сорта относительно атома второго сорта критическое пространство для химического действия его на атом второго сорта, которое мы обозначим через ω_{12} . Для каждого элемента объема $d\omega_{12}$ этого критического пространства мы можем построить на единичной шаровой поверхности E , концентричной сфере перекрытия, участок поверхности λ_{12} таким образом, что если центр второго атома лежит в элементе объема $d\omega_{12}$, то между обоими атомами имеет место притяжение только тогда, когда, кроме того, еще и точка Δ_{12} , которая определяется, как и прежде, лежит на каком-либо элементе поверхности $d\lambda_{12}$ участка λ_{12} (если атом находится в приведенном элементе объема $d\omega_{12}$). Работу разъединения для этого случая обозначим через χ_{12} .

Выделим опять какой-либо атом второго сорта. Для того чтобы он оставался одиночным атомом, в его распоряжении имеется весь объем газа. Для того же чтобы он, напротив, образовал смешанную молекулу, его центр должен лежать в каком-либо элементе объема $d\omega_{12}$ какого-либо

критического пространства, принадлежащего n_1 еще химически не соединенным атомам первого сорта, и, кроме того, точка Δ_{12} должна лежать на каком-либо элементе поверхности $d\lambda_{12}$ принадлежащего ему участка λ_{12} . Вероятность того, что его центр лежит в определенном элементе объема $d\omega_{12}$ и точка Δ_{12} лежит на определенном элементе поверхности $d\lambda_{12}$, относится к вероятности того, что при произвольном положении его оси центр находится внутри объема V , как

$$e^{2h\chi_{12}} \frac{d\omega_{12} d\lambda_{12}}{4\pi} : V.$$

Вероятность того, что выделенный атом вообще соединен в смешанную молекулу, относится, таким образом, к вероятности того, что он является одиночным атомом, как

$$n_1 \int \int e^{2h\chi_{12}} \frac{d\omega_{12} d\lambda_{12}}{4\pi} : V.$$

Следовательно, положив снова

$$k_{12} = \int \int e^{2h\chi_{12}} \frac{d\omega_{12} d\lambda_{12}}{4\pi}, \quad (220)$$

мы получим пропорцию:

$$n_2 : n_{12} = V : n_1 k_{12},$$

откуда

$$V n_{12} = k_{12} n_1 n_2. \quad (221)$$

§ 68. Диссоциация молекулы на два гетерогенных атома

Рассмотрим сперва частный случай, когда k_1 и k_2 так малы по сравнению с k_{12} и V/n_1 , что вообще можно пренебречь числом сдвоенных атомов первого и второго сортов. Тогда газ состоит только из трех родов молекул: одиночных атомов первого сорта, одиночных атомов второго сорта и смешанных молекул.

Сначала мы специализируем этот случай еще более, предположив, что ни один из обоих простых сортов газа

не имеется в избыточном количестве, т. е. что число одиночных атомов первого сорта в точности равно числу одиночных атомов второго сорта. Мы положим:

$$a_1 = a_2 = a.$$

Имеем:

$$n_1 = n_2 = a - n_{12}.$$

Если опять ввести степень диссоциации, т. е. отношение $q = (a - n_{12})/a$, то из уравнения (221) вытекает:

$$ak_{12}q^2 = V(1 - q).$$

Далее, согласно уравнению (195),

$$p = \frac{MRTa}{V}(1 + q),$$

откуда

$$q^2 = \frac{MRT}{k_{12}p}(1 - q^3).$$

Мы будем снова считать χ_{12} постоянной, тогда

$$\frac{1}{m_1 + m_2} \chi_{12} = \Delta_{12}$$

является теплотой диссоциации единицы массы, состоявшей первоначально только из смешанных молекул. Далее,

$$k_{12} = e^{\frac{(\mu_1 + \mu_2) \Delta_{12}}{RT}} \int \frac{\lambda_{12} d\omega_{12}}{4\pi}.$$

μ_1 означает атомный вес газа, состоящего из одиночных атомов первого сорта, отнесенный к $H_1 = 1$, $H_2 = 2$; аналогичное значение имеет μ_2 для второго газа. Величина $(\mu_1 + \mu_2) \Delta_{12} = \Pi$, стоящая в показателе, представляет измеренную в единицах работы теплоту диссоциации молекулы недиссоциированного вещества в химическом или макроскопическом смысле, масса которого (химический молекулярный вес) равна $\mu_1 + \mu_2$. Если положить

$$\frac{(\mu_1 + \mu_2) \Delta_{12}}{R} = \alpha, \quad x_{12} = \int \frac{\lambda_{12} d\omega_{12}}{4\pi},$$

$$\gamma = \frac{x_{12}}{MR},$$

ТО СНОВА

$$q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\gamma p}{T} e^{\frac{\alpha}{T}}}}.$$

x_{12} означает приведенное критическое пространство атома первого сорта для его действия на атом второго сорта. x_{12}/m_1 являлось бы суммой всех приведенных критических пространств, соответствующих всем атомам, содержащимся в единице массы первого сорта газа, x_{12}/M , напротив, равно сумме всех критических пространств, соответствующих всем атомам первого сорта газа, содержащимся в одной молекуле в химическом смысле, т. е. в массе m_1/M первого сорта газа, которая химически эквивалентна единице массы нормального вещества.

Если один газ имеется в избытке, то уравнение (221) дает:

$$(a_1 - n_{12})(a_2 - n_{12}) = \frac{V}{k_{12}} n_{12}, \quad (221a)$$

$$n_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{V}{2k_{12}} - \sqrt{\frac{(a_1 - a_2)^2}{4} + (a_1 + a_2) \frac{V}{2k_{12}} + \frac{V^2}{4k_{12}^2}}. \quad (222)$$

Поскольку n_{12} не может быть ни больше чем a_1 , ни больше чем a_2 , корень взят с отрицательным знаком. Если бы a_1 было очень велико, то другой множитель $a_2 - n_{12}$ левой части уравнения (221a) был бы очень мал, т. е. n_{12} приблизительно равнялось бы a_2 , что, впрочем, вытекает также и из (222), если считать в нем a_1 большим по сравнению с a_2 . Следовательно, с увеличением числа атомов первого сорта с ними соединяется все большее число атомов второго сорта, до тех пор пока, наконец, почти все атомы второго сорта не будут химически соединены, что находится в согласии с законом действующих масс Гульдберга-Вааге.

§ 69. Диссоциация иодистоводородного газа

Рассмотрим теперь другой крайний частный случай рассмотренного в § 67 общего случая. Пусть снова $a_1 = a_2 = a$, но V/a исчезающе мало по сравнению с k_1 , k_2 и k_{12} , так что число одиночных атомов обоих сортов исчезающе мало, что, например, имеет место в случае, когда JH диссоциирует на J_2 и H_2 . Мы получаем тогда, возводя в квадрат уравнение (221), $V^2 n_{12}^2 = k_{12}^2 n_1^2 n_2^2$. Подставляя значения n_1^2 и n_2^2 из уравнений (217) и (218), получим:

$$n_{12}^2 = \frac{4k_{12}^2}{k_1 k_2} n_{11} n_{22}. \quad (223)$$

Обозначая снова через $q = (a - n_{12})/a$ степень диссоциации, имеем:

$$n_{11} = n_{22} = \frac{aq}{2}.$$

Таким образом, из уравнения (223) после извлечения квадратного корня получается:

$$1 - q = \frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}} q,$$

$$q = \frac{1}{1 + \frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}}}.$$

Предполагая снова, что χ постоянно во всем приведенном критическом пространстве, и обозначая через χ_1 , χ_2 и χ_{12} соответственно приведенные критические пространства для действия двух атомов первого сорта друг на друга, двух атомов второго сорта друг на друга и атома первого сорта на атом второго сорта, получим согласно уравнениям (216), (219) и (220):

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{z_{12}}{\sqrt{z_1 z_2}} e^{\hbar(2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2)} = \frac{z_{12}}{\sqrt{z_1 z_2}} e^{\frac{2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2}{2MRT}}.$$

При образовании двух молекул JH из одной молекулы J_2 и одной молекулы H_2 освобождается теплота $2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2$.

Следовательно,

$$\frac{1}{2(m_1 + m_2)} (2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2)$$

является теплотой Δ , которая освобождается при образовании единицы массы JH из обыкновенного газа, состоящего из паров иода и водорода. Поэтому

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{x_{12}}{\sqrt{x_1 x_2}} e^{\frac{(\mu_1 + \mu_2) \Delta}{RT}}.$$

$\Pi = 2(\mu_1 + \mu_2) \Delta$ является, конечно, снова теплотой образования двух молекул JH в химическом смысле из одной молекулы обыкновенных паров иода и одной молекулы обыкновенного водородного газа.

При очень высоких температурах q приближается к пределу

$$\frac{1}{1 + \frac{x_{12}}{\sqrt{x_1 x_2}}}.$$

Из опытов Лемуана¹⁾, впрочем, быть может, не вполне надежных вследствие ложного химического равновесия, этот предел оценивается приблизительно в $3/4$. Следовательно, приведенное критическое пространство для действия атома иода на атом водорода равнялось бы приблизительно лишь третьей части геометрического среднего приведенных критических пространств для действия двух атомов иода и, соответственно, двух атомов водорода друг на друга.

§ 70. Диссоциация водяного пара

Рассмотрим вкратце еще один частный случай, а именно, диссоциацию двух молекул водяного пара ($2\text{H}_2\text{O}$) на две молекулы водорода (2H_2) и одну молекулу кислорода (O_2).

В объеме V при температуре T и давлении p будут, строго говоря, присутствовать все возможные молекулы,

¹⁾ Ann. d. Ch. e. d. phys. (5) **12**, 145, (1877); ср. также Hautefeuille, Par. C. R. **64**, 608, 704 (1867).

которые могут образоваться в результате сочетания атомов кислорода и водорода. Пусть имеется n_{10} , n_{01} , n_{20} , n_{02} , n_{11} и n_{21} молекул вида Н, О, Н₂, О₂, НО и Н₂О. Обозначим через x_{20} , x_{02} , x_{11} и x_{21} приведенные критические пространства для соединения двух атомов водорода, двух атомов кислорода, одного атома кислорода с одним атомом водорода в группу НО и одной такой группы с еще одним атомом водорода в водяной пар. Обозначим, далее, через χ_{20} , χ_{02} , χ_{11} и χ_{21} освобождающиеся при соответствующих соединениях количества тепла, измеренные в единицах работы, так что

$$2\chi_{11} + 2\chi_{21} - 2\chi_{20} - \chi_{02}$$

является теплотой образования двух молекул водяного пара из двух молекул водорода и одной молекулы кислорода. Каждое из χ должно быть постоянно в соответствующем критическом пространстве.

Выделим сначала один атом водорода. Он спарен в молекулу вида НО, если он находится в приведенном критическом пространстве x_{11} одного из n_{01} атомов кислорода. Вероятность того, что он одинок, относится, таким образом, к вероятности того, что он образует группу вида НО, как

$$V : x_{11} n_{01} e^{2h\chi_{11}}.$$

Но это в то же время равно отношению $n_{10} : n_{11}$, откуда вытекает:

$$n_{11} V = n_{01} n_{10} x_{11} e^{2h\chi_{11}}.$$

Сравнивая вероятность того, что выделенный атом водорода остается одиноким, с вероятностью того, что он соединяется с молекулой НО в Н₂О, получим так же:

$$n_{21} V = n_{10} n_{11} x_{21} e^{2h\chi_{21}},$$

откуда

$$n_{21} V^2 = n_{10}^2 n_{01} x_{21} x_{11} e^{2h(\chi_{21} + \chi_{11})}. \quad (224)$$

Вероятность того, что выделенный атом водорода остается одиноким, относится к вероятности того, что

он соединяется с одним из остающихся водородных атомов в молекулу H_2 , как

$$V : n_{10} x_{20} e^{2h\chi_{20}}.$$

Но это снова равно отношению числа n_{10} оставшихся единичными водородных атомов к числу $2n_{20}$ атомов, соединенных с другими водородными атомами. Поэтому

$$2n_{20}V = n_{10}^2 x_{02} e^{2h\chi_{20}},$$

и точно так же

$$2n_{02}V = n_{01}^2 x_{02} e^{2h\chi_{12}}.$$

Отсюда и из уравнения (224) вытекает:

$$n_{21}^2 = n_{20}^2 n_{02} \frac{8}{V} \frac{x_{21}^2 x_{11}^2}{x_{20}^2 x_{02}} e^{2h(2\chi_{21} + 2\chi_{11} - 2\chi_{20} - \chi_{02})}. \quad (225)$$

Предположим, первоначально было a молекул водяного пара. Пусть из них n_{21} недиссоциированы, а остальные $a - n_{21}$ диссоциированы, причем почти исключительно на молекулы вида H_2 и O_2 . Частное $q = (a - n_{21})/a$ назовем снова степенью диссоциации.

Так как из $a - n_{21}$ молекул водяного пара получается $a - n_{21}$ молекул водорода и $\frac{1}{2}(a - n_{21})$ молекул кислорода, мы имеем:

$$n_{20} = aq, \quad n_{02} = \frac{1}{2} aq, \quad n_{21} = a(1 - q).$$

$2\chi_{21} + 2\chi_{11} - 2\chi_{20} - \chi_{02}$ представляет теплоту, которая освобождается, когда из двух молекул водорода и одной молекулы кислорода образуются две молекулы водяного пара. Если обозначить, таким образом, теплоту, которая возникает, когда из обыкновенного гремучего газа образуется единица массы воды, через Δ , то

$$\Delta = \frac{2\chi_{21} + 2\chi_{11} - 2\chi_{20} - \chi_{02}}{2(2m_1 + m_2)}.$$

Полагая еще

$$\frac{2(2\mu_1 + \mu_2)\Delta}{R} = \alpha, \quad \frac{8x_{21}^2 x_{11}^2}{2(2m_1 + m_2)x_{20}^2 x_{02}} = \gamma, \quad (226)$$

получим:

$$(1 - q)^2 = q^3 \frac{\gamma}{v} e^{\frac{\alpha}{T}}. \quad (227)$$

Далее, согласно формуле (195),

$$p = (n_{20} + n_{02} + n_{21}) \frac{MRT}{V} = \left(1 + \frac{q}{2}\right) \frac{RT}{v(2\mu_1 + \mu_2)}. \quad (228)$$

Если исключить q , то получается соотношение между p , v и T . Если же исключить v , то для зависимости степени диссоциации от давления и температуры получается следующее уравнение:

$$(1 - q)^2 \left(1 + \frac{q}{2}\right) \frac{RT}{(2\mu_1 + \mu_2)p} = q^3 \gamma e^{\frac{\alpha}{T}}.$$

Уравнение, связывающее q , p и v , получилось бы путем исключения T из (227) и (228).

Для того чтобы учесть двухвалентность атома кислорода, можно принять, что на его поверхности лежат две одинаковые области чувствительности. Тогда критическое пространство для образования HO из H и O было бы как раз вдвое больше, чем для образования H_2O из HO и H . Но тогда области чувствительности не могли бы лежать как раз друг против друга, или они должны были бы передвигаться по поверхности молекулы, для того чтобы была возможна двойная связь двух атомов кислорода. Можно было бы также получить явление, хотя бы частично сходное с двухвалентностью, если предположить, что критическая область кислородного атома не целиком перекрывается сферой перекрытия химически соединенного с ним атома кислорода или водорода, так что еще остается место для химического соединения второго атома.

Я далек от того, чтобы уже теперь считать возможной более точную специализацию связанных с этими вопросами воззрений; тем не менее, если можно применить и к этой теории слова великого исследователя, мне хотелось бы выразить надежду, что эти общие механические картины будут скорее содействовать, чем препятствовать прогрессу в изучении законов химии.

§ 71. Общая теория диссоциации

Сделаем еще некоторые замечания относительно наиболее общего случая диссоциации.

Пусть нам задано произвольное число атомов произвольного количества различных сортов газа. Обозначим символически через $(a_1 b_1 c_1 \dots)$ молекулу, которая содержит a_1 атомов первого сорта, b_1 атомов второго сорта, c_1 атомов третьего сорта и т. д. Пусть совокупность C_1 молекул вида $(a_1 b_1 c_1 \dots)$, C_2 молекул вида $(a_2 b_2 c_2 \dots)$, C_3 молекул вида $(a_3 b_3 c_3 \dots)$ и т. д. может превращаться в совокупность Γ_1 молекул $(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \dots)$, Γ_2 молекул $(\alpha_2 \beta_2 \gamma_2 \dots)$, Γ_3 молекул $(\alpha_3 \beta_3 \gamma_3 \dots)$ и т. д. Поскольку обе совокупности должны содержать одни и те же атомы, имеют место уравнения:

$$\left. \begin{aligned} C_1 a_1 + C_2 a_2 + \dots &= \Gamma_1 \alpha_1 + \Gamma_2 \alpha_2 + \dots, \\ C_1 b_1 + C_2 b_2 + \dots &= \Gamma_1 \beta_1 + \Gamma_2 \beta_2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (229)$$

Мы примем теперь, что в газе имеются все возможные сочетания наших атомов, хотя бы в минимальных количествах, и обозначим через $n_{100} \dots$ число одиночных атомов первого сорта, через $n_{200} \dots$ число двойных атомов первого сорта и т. д. Аналогично пусть $n_{010} \dots$ означает число одиночных атомов второго сорта, $n_{020} \dots$ — число двойных атомов второго сорта и т. д., $n_{110} \dots$ — число молекул, состоящих из одного атома первого сорта и одного атома второго сорта и т. д. Изомеры мы ради простоты отбросим. Двойной атом первого сорта может образоваться только тогда, когда центр одного атома первого сорта лежит в приведенном критическом пространстве другого атома первого сорта. Таким образом, если χ_{200} означает это приведенное критическое пространство и χ_{200} есть теплота связи сдвоенного атома первого сорта, которая считается постоянной внутри этого критического пространства, то из принципов нашей теории вытекает:

$$n_{100} \dots : 2n_{200} \dots = V : n_{100} \dots \chi_{200} \dots e^{2h\chi_{200} \dots}.$$

Аналогично

$$n_{100} \dots : 3n_{300} \dots = V : n_{200} \dots \chi_{300} \dots e^{2h\chi_{300} \dots},$$

причем $\chi_{300} \dots$ означает теплоту связи молекулы, состоящей из трех атомов первого сорта — одного одиночного и одного вдвоенного, а $x_{300} \dots$ — приведенное критическое пространство для образования этого соединения, которое имеется вблизи вдвоенного атома для присоединения одиночного атома. Из этих двух пропорций вытекает:

$$n_{300} \dots = n_{100}^3 V^{-2} x'_{300} \dots e^{2h\psi_{300} \dots},$$

причем $x'_{300} \dots$ есть шестая часть произведения приведенных критических объемов $x_{200} \dots$ и $x_{300} \dots$, а $\psi_{300} \dots = \chi_{100} \dots + \chi_{200} \dots$ — теплота соединения трех одиночных атомов первого сорта в одну молекулу. Продолжая действовать таким же образом, мы легко находим:

$$n_{a_1 00} \dots = n_{100}^{a_1} V^{1-a_1} x'_{a_1 00} \dots e^{2h\psi_{a_1 00} \dots},$$

где $x'_{a_1 00} \dots$ представляет поделенное на $a_1!$ произведение всех приведенных критических пространств и $\psi_{a_1 00} \dots$ — теплота соединения a_1 атомов первого сорта между собой.

Каждая возникающая таким образом молекула должна для присоединения атома второго сорта иметь снова определенное приведенное критическое пространство $x_{a_1 10} \dots$. $\psi_{a_1 10} \dots$ должно быть теплотой образования молекулы, содержащей a_1 атомов первого сорта и один атом второго сорта, из ее атомов. Тогда

$$n_{010} \dots : n_{a_1 10} \dots = V : n_{a_1 00} \dots x'_{a_1 10} \dots e^{2h(\psi_{a_1 10} \dots - \psi_{a_1 00} \dots)}.$$

Прибавляя еще один, затем два, три и т. д. атомов второго сорта, затем атомы третьего сорта и т. д., получим окончательно:

$$n_{a_1 b_1 c_1} \dots = n_{100}^{a_1} n_{010}^{b_1} n_{001}^{c_1} \dots V^{1-a_1-b_1-c_1-\dots} \times \\ \times x'_{a_1 b_1 c_1} \dots e^{2h\psi_{a_1 b_1 c_1} \dots},$$

причем $\psi_{a_1 b_1 c_1} \dots$ означает теплоту образования молекулы ($a_1 b_1 c_1 \dots$) из ее атомов и $x'_{a_1 b_1 c_1} \dots$ — поделенное на $a_1! b_1! c_1! \dots$ произведение всех затрагиваемых при этом приведенных критических пространств.

Разумеется, совершенно аналогично построенные выражения получаются для $n_{a_2b_2c_2} \dots$, $n_{a_3b_3c_3} \dots$, $n_{a_1\beta_1\gamma_1} \dots$ и т. д. n , имеющие в качестве значков единицу и кроме нее только нули, можно легко исключить, принимая во внимание уравнения (229), в результате чего получается:

$$n_{a_1b_1c_1} \dots n_{a_2b_2c_2} \dots = n_{a_1\beta_1\gamma_1} \dots n_{a_2\beta_2\gamma_2} \dots \times \\ \times V^{\Sigma C - \Sigma \Gamma} \chi e^{2\hbar (C_1\psi_{a_1b_1} \dots + C_2\psi_{a_2b_2} \dots + \dots - \Gamma_1\psi_{a_1\beta_1} \dots - \Gamma_2\psi_{a_2\beta_2} \dots - \dots)} \quad (230)$$

$\chi = \chi_{a_1b_1}^{C_1} \dots \chi_{a_2b_2}^{C_2} \dots / \chi_{a_1\beta_1}^{\Gamma_1} \dots$ означает частное, в числителе которого стоят все приведенные критические пространства соединений $(a_1b_1 \dots)$, $(a_2b_2 \dots)$, каждое с соответствующим C в показателе, и все факториалы $(\alpha_1!)^{\Gamma_1} \times (\beta_1!)^{\Gamma_1} \dots (\alpha_2!)^{\Gamma_2} \dots$, а в знаменателе — критические пространства соединений $(\alpha_1\beta_1 \dots)$, $(\alpha_2\beta_2 \dots)$, возведенные в степени $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$, а также факториалы $(a_1!)^{C_1} \times (b_1!)^{C_1} \dots (a_2!)^{C_2} \dots$. $\Gamma_1\psi_{a_1\beta_1} \dots + \Gamma_2\psi_{a_2\beta_2} \dots + \dots - C_1\psi_{a_1b_1} \dots - \dots$ есть теплота превращения, которая освобождается при переходе C_1 молекул $(a_1b_1 \dots)$, C_2 молекул $(a_2b_2 \dots)$ и т. д. в Γ_1 молекул $(\alpha_1\beta_1 \dots)$, Γ_2 молекул $(\alpha_2\beta_2 \dots)$ и т. д. Далее,

$$\Sigma C = C_1 + C_2 + \dots, \quad \Sigma \Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots$$

Обозначим теперь через $m_{a_1b_1} \dots$ массу молекулы $(a_1b_1 \dots)$ в газокINETическом смысле и через $\mu_{a_1b_1} \dots$ массу молекулы этого вещества в макроскопическом смысле, т. е. частное $m_{a_1b_1} \dots / M$. В одной молекуле $(a_1b_1 \dots)$ в макроскопическом смысле содержится тогда $1/M$ газокINETических молекул. Точно так же, в совокупности C_1 макроскопических молекул $(a_1b_1 \dots)$, C_2 макроскопических молекул $(a_2b_2 \dots)$ и т. д. содержится всего C_1/M газокINETических молекул $(a_1b_1 \dots)$, далее C_2/M газокINETических молекул $(a_2b_2 \dots)$ и т. д. Следовательно,

$$\frac{1}{M} [C_1\psi_{a_1b_1} \dots + C_2\psi_{a_2b_2} \dots + \dots \\ \dots - \Gamma_1\psi_{a_1\beta_1} \dots - \Gamma_2\psi_{a_2\beta_2} \dots - \dots] = \Pi$$

является теплотой, которая освобождается при образовании совокупности C_1 макроскопических молекул ($a_1 b_1 \dots$), C_2 макроскопических молекул ($a_2 b_2 \dots$) и т. д. из совокупности Γ_1 макроскопических молекул ($\alpha_1 \beta_1 \dots$), Γ_2 макроскопических молекул ($\alpha_2 \beta_2 \dots$) и т. д. Поэтому уравнение (230) можно написать еще и так:

$$n_{a_1 b_1}^{C_1} n_{a_2 b_2}^{C_2} \dots = n_{\alpha_1 \beta_1}^{\Gamma_1} n_{\alpha_2 \beta_2}^{\Gamma_2} \dots V^{\Sigma C - \Sigma \Gamma} \cdot \chi e^{\frac{\Pi}{RT}}. \quad (231)$$

Это уравнение справедливо для любого возможного превращения.

Представим себе теперь совершенно частный случай, когда в газе возможно только одно превращение. Предположим, сначала имеется $a C_1$ (газокинетических) молекул ($a_1 b_1 \dots$), а также $a C_2$ молекул ($a_2 b_2 \dots$) и т. д. и ни одной молекулы ($\alpha_1 \beta_1 \dots$), а также ни одной молекулы ($\alpha_2 \beta_2 \dots$) и т. д. Пусть теперь при рассматриваемом давлении p и рассматриваемой температуре T имеется $(a - b) \times C_1$ молекул ($a_1 b_1 \dots$), $(a - b) \times C_2$ молекул ($a_2 b_2 \dots$) и т. д. и, кроме того, $b \times \Gamma_1$ молекул ($\alpha_1 \beta_1 \dots$), $b \times \Gamma_2$ молекул ($\alpha_2 \beta_2 \dots$) и т. д.; тогда $b/a = q$ есть степень диссоциации. Далее, имеем:

$$\begin{aligned} n_{a_1 b_1} &= a(1 - q) C_1, & n_{a_2 b_2} &= a(1 - q) C_2, \dots, \\ n_{\alpha_1 \beta_1} &= a q \Gamma_1, & n_{\alpha_2 \beta_2} &= a q \Gamma_2. \end{aligned}$$

Таким образом, уравнение (231) принимает вид

$$C_1^{C_1} C_2^{C_2} \dots (1 - q)^{\Sigma C} = \left(\frac{a}{V}\right)^{\Sigma \Gamma - \Sigma C} q^{\Sigma \Gamma} \Gamma_1^{\Gamma_1} \Gamma_2^{\Gamma_2} \dots \chi e^{\frac{\Pi}{RT}}.$$

Масса имеющегося газа равна $a[C_1 m_{a_1 b_1} + C_2 m_{a_2 b_2} + \dots]$. Таким образом, обозначая снова через v объем единицы массы, имеем:

$$v = \frac{V}{a[C_1 m_{a_1 b_1} + C_2 m_{a_2 b_2} + \dots]}.$$

Положим снова

$$\gamma = \frac{\chi \Gamma_1^{\Gamma_1} \Gamma_2^{\Gamma_2} \dots}{C_1^{C_1} C_2^{C_2} \dots [C_1 m_{a_1 b_1} + C_2 m_{a_2 b_2} + \dots]^{\Sigma \Gamma - \Sigma C}}.$$

Тогда последнее уравнение переходит в

$$(1 - q)^{\Sigma C} = \gamma v^{\Sigma C - \Sigma \Gamma} q^{\Sigma \Gamma} e^{\frac{\Pi}{RT}}. \quad (232)$$

Это уравнение дает зависимость степени диссоциации от температуры и удельного объема. γ , а также, если теплота превращения не известна из другого источника, Π/R являются постоянными, которые должны быть определены из эксперимента.

Если мы хотим вместо v ввести полное давление p , то согласно уравнению (195), получается:

$$\begin{aligned} p &= (n_{a_1 b_1 \dots} + n_{a_2 b_2 \dots} + n_{a_3 b_3 \dots} + n_{a_4 b_4 \dots} + \dots) \frac{MRT}{V} = \\ &= [(1 - q)^{\Sigma C} + q^{\Sigma \Gamma}] \frac{aM}{V} RT = \\ &= [(1 - q)^{\Sigma C} + q^{\Sigma \Gamma}] \frac{RT}{v (C_1^{\mu_{a_1 b_1 \dots}} + C_2^{\mu_{a_2 b_2 \dots}} + \dots)}. \end{aligned}$$

Так как $C_1^{\mu_{a_1 b_1 \dots}} + C_2^{\mu_{a_2 b_2 \dots}} + \dots$ есть молекулярный вес недиссоциированного вещества, при $q = 0$ это находится в согласии с законом Бойля-Шарля-Авогадро, а при q , отличном от нуля, дает отступления от этого закона вследствие диссоциации.

Исключая отсюда и из уравнения (232) величину q , мы снова получим соотношение между p , v и T . Если исключить из этих уравнений v , то получим степень диссоциации q как функцию p и T .

Более общие формулы получились бы из предположения, что некоторые атомы первого сорта соединяются с некоторыми атомами второго сорта, а затем только эти комплексы снова соединяются с атомами первого сорта, которые, однако, не находятся в связи с упомянутыми атомами первого сорта и т. д. (Изомерия.)

Насколько можно судить по сделанным до сих пор наблюдениям, все эти формулы находятся в согласии с опытом.

§ 72. Отношение этой теории к теории Гиббса

Гиббс¹⁾ вывел в основном такие же формулы из общих принципов учения о теплоте, не рассматривая динамику молекул. Однако не следует забывать, что выводы Гиббса также основаны на предположении, что все составные части газа, подвергающегося диссоциации, входят как отдельные газы независимо друг от друга и энергия, энтропия, давление и т. д. просто складываются. Эта гипотеза совершенно ясна с точки зрения молекулярной теории, так как там различные молекулы действительно существуют обособленно друг подле друга, и многие места ясно показывают, что Гиббс все время не упускал из виду это молекулярно-теоретическое воззрение, хотя он и не пользовался уравнениями молекулярной механики.

Если же, напротив, встать на сформулированную наиболее отчетливо Махом и Оствальдом современную точку зрения, согласно которой в химическом соединении вместо составных частей появляется нечто совершенно новое, то не было бы оснований предполагать, что, например, при диссоциации паров воды в пространстве должны существовать одновременно друг подле друга пары воды, водород и кислород, и было бы последовательно говорить, что при более низкой температуре существуют только пары воды, при промежуточных температурах имеется нечто совершенно новое, что, наконец, при очень высоких температурах возникает гремучий газ.

Предположение, что при этих промежуточных температурах энергия и энтропия паров воды и гремучего газа складываются, теряет тогда всякий смысл; но без этих предположений основные уравнения диссоциации не могут быть выведены ни из первого и второго начала механической теории тепла, ни из каких-либо энергетических принципов. Таким образом, не остается ничего другого, как считать их просто эмпирически заданными.

¹⁾ Conn. acad. trans. III 108 (1875); Sill. Journ. 18, (1879). [См. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, стр. 95, Гостехиздат, 1950. *Прим. ред.*] Ср. также van der Waals, Verslagen d. k. Acad. v. Wetensch. 15, 19 (1880); Planck, Wied. Ann. 30, 562 (1887); 31, 189 (1887); 32, 462 (1887).

Несомненно, для расчета явлений природы достаточно одних только уравнений, без их обоснования; тем более, что эмпирически подтвержденные уравнения обладают более высокой степенью достоверности, чем гипотезы, служащие для их обоснования. Однако, с другой стороны, мне кажется, что механическое обоснование, делающее абстрактные уравнения более наглядными, необходимо в такой же мере, как в иных случаях геометрическое построение алгебраических соотношений. Как последнее едва ли станет когда-нибудь совершенно излишним благодаря одной алгебре, точно так же невозможно вполне обойтись без наглядного истолкования законов, имеющих место при действии макроскопических масс, посредством динамики молекул, даже сомневаясь в их познаваемости и в самом их существовании. Действительно, наглядность столь же важна для познания, как и установление результатов при помощи законов и формул.

Следует отметить, что мы рассмотрели здесь лишь простейшие соотношения, приводящие к так называемому теоретическому диссоциационному равновесию. Только более глубокое проникновение в молекулярную механику может также дать возможность разобраться в явлениях, которые носят название ложного химического равновесия ¹⁾. К ним относятся уже следующие факты. При комнатной температуре и гремучий газ и водяной пар могут существовать сколь угодно долго, не превращаясь один в другой. Действительно, все соответствующие молекулы так прочно связаны, что за время, доступное для наблюдения, никакая диссоциация, а следовательно, и никакое превращение заметного количества молекул невозможны. Разумеется, превращение произошло бы за бесконечно длительный в математическом смысле промежуток времени.

Явления ложного химического равновесия совершенно аналогичны явлению переохлаждения и задержки испарения, о котором мы подробно говорили в § 15 и должны быть объяснены совершенно таким же образом, как там объяснялась задержка сжижения и испарения.

¹⁾ Pelabon, These de l'Univ. Bordeaux, Paris, 1898.

§ 73. Область чувствительности равномерно распределена вокруг всего атома

Рассмотрим теперь для сравнения снова простейший случай диссоциации, исходя из другой механической картины, которую, впрочем, можно рассматривать как частный случай рассмотренной ранее.

Пусть снова имеются только атомы одного сорта, диаметр которых равен σ и число a . Пусть теперь, однако, то, что мы назвали областью чувствительности, не ограничивается лишь небольшим местом поверхности молекулы, а распределено равномерно по всей молекуле. Область чувствительности должна, следовательно, иметь вид концентричного с молекулой шарового слоя, внутренний радиус которого равен $\frac{1}{2}\sigma$, а внешний — $\frac{1}{2}(\sigma + \delta)$, причем δ должно быть мало по сравнению с σ . Всякий раз, когда области чувствительности двух молекул касаются друг друга или перекрываются, молекулы должны быть химически соединены. Однако измеренная в единицах работы теплота разделения должна быть для всех этих положений одинакова и равна χ .

Тогда сфера перекрытия представляет концентричный с молекулой шар радиуса σ , а критическое пространство, которое совпадает с приведенным критическим пространством, — шаровой слой, лежащий между поверхностью сферы перекрытия и концентрической шаровой поверхностью радиуса $\sigma + \delta$. Всякий раз, когда центр второго атома лежит в этом критическом пространстве, он должен быть химически соединен с первым и теплота их разделения постоянно равна χ .

Если имеется n_1 простых атомов и n_2 сдвоенных, то

$$n_1 : 2n_2 = V : 4\pi n_1 \sigma^2 \delta e^{2h\chi},$$

причем V означает полный объем газа. Отсюда получается

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{2\pi n_1 \sigma^2 \delta}{V} e^{2h\chi}. \quad (233)$$

Центры двух атомов, соединенных в сдвоенный атом, находятся приблизительно на расстоянии σ . Из критического

пространства $4\pi\sigma^2\delta$ каждого из обоих атомов часть $3\pi\sigma^2\delta$ лежит вне сферы перекрытия второго атома, а часть $\pi\sigma^2\delta$ — внутри этой сферы. Центр третьего атома может лежать только в первой из этих двух частей, вследствие чего мы назовем ее «свободной». Общий объем «свободного критического пространства» обоих атомов сдвоенного атома равен, следовательно, $6\pi\sigma^2\delta$. Но при этом следует еще иметь в виду, что будет существовать небольшая зона, в которой критические пространства обоих атомов перекрываются, так что у каждого сдвоенного атома имеется совсем узкое кольцеобразное пространство объема $2\pi\sigma\delta^2$, одновременно принадлежащее обоим критическим пространствам; мы назовем его «критическим кольцом». При вычислении объема общего свободного критического пространства следовало бы, собственно говоря, из $6\pi\sigma^2\delta$ вычесть двойной объем критического кольца, но этого, впрочем, можно не делать, поскольку объем критического кольца исчезающе мал по сравнению с объемом свободного критического пространства.

Таким образом, для того чтобы третий атом соединился со сдвоенным атомом в тройной атом, т. е. в молекулу, состоящую из трех атомов, в распоряжении его центра находится, во-первых, весь объем, который мы называли свободным критическим пространством сдвоенного атома, и, во-вторых, критическое кольцо сдвоенного атома. При первом относительном положении работа разъединения третьего атома со сдвоенным атомом равна χ , при втором же 2χ . Если мы, таким образом, обозначим через n_3 число строенных атомов, то получим, согласно принципам нашей теории, пропорцию

$$n_1 : 3n_3 = V : n_2 (6\pi\sigma^2\delta e^{2h\chi} + 2\pi\sigma\delta^2 e^{4h\chi}),$$

откуда

$$\frac{n_3}{n_2} = \frac{2\pi\sigma^2 n_1 \delta}{V} e^{2h\chi} + \frac{2\pi\sigma n_1 \delta^2}{3V} e^{4h\chi}. \quad (234)$$

Сравнение этой формулы с формулой (233) сразу показывает, что во всяком случае должно быть $(n_3/n_2) > (n_2/n_1)$. Следовательно, в том случае, когда критическое простран-

ство распространено равномерно вокруг всей сферы действия, было бы невозможно такое состояние диссоциации, при котором уже имеется очень много сдвоенных атомов, но еще исчезающе мало строенных.

Далее. Правую часть уравнения (233) можно записать в виде

$$\frac{2\pi n_1 \sigma^3}{V} \cdot \frac{\delta}{\sigma} e^{2h\lambda}.$$

Но $4\pi n_1 \sigma^3/3$ есть объем, заполненный сферами перекрытия n_1 одиночных атомов, а V — общий объем газа. Таким образом, $2\pi n_1 \sigma^3/V$ является во всяком случае очень малой величиной. Для того чтобы n_2 не было очень мало по сравнению с n_1 , т. е. чтобы газ не был почти полностью диссоциирован, $e^{2h\lambda} \delta/\sigma$ должно быть очень велико, а следовательно, также второй член в уравнении (234) должен быть очень велик по сравнению с первым. Но первый член равен n_2/n_1 . Следовательно, n_3/n_2 должно быть очень велико по сравнению с n_2/n_1 .

Таким образом, как только вообще значительное число одиночных атомов соединяется в сдвоенные, большая часть последних должна немедленно превратиться в строенные. Спаривание большинства атомов в сдвоенные атомы, как это имеет место у наиболее известных газов, возможно, следовательно, только тогда, когда критическое пространство прилегает к относительно небольшой части поверхности сферы перекрытия каждого атома.

В рассмотренном сейчас случае, когда критическое пространство равномерно распределено по всей поверхности, если только атомы вообще начинают соединяться, то сразу же образуются преимущественно агрегаты, содержащие большее число атомов. Таким образом, сразу наступило бы нечто похожее на сжижение газа. К сожалению, за исключением случая, когда n_2 мало по сравнению с n_1 , дальнейшее вычисление наталкивается на едва ли преодолимые трудности, так что остается неясным, получим ли мы при этом предположении законы для сжижения, аналогичные тем, которые дает формула ван-дер-Ваальса, выведенная нами из гипотезы, в известном смысле как раз противоположной на-

стоящему предположению; действительно, в то время как там мы исходили из предположения, что прямое притяжение каждой молекулы распространяется на расстояния, которые велики по сравнению с расстоянием между центрами двух соседних атомов, здесь мы приняли, что область притяжения атома мала даже по сравнению с пространством, заполненным атомом.

Автор настоящей книги пытался однажды ¹⁾ получить механическую картину поведения газовых молекул следующим образом. Молекулы газа рассматриваются как материальные точки (одиночные атомы) с массой m и средним квадратом скорости $\bar{c}^2$. На расстояниях, которые $\gg (\sigma + \varepsilon)$, они не действуют друг на друга и точно так же на расстояниях, которые $\leq \sigma$. На расстояниях же, лежащих в этом промежутке, они притягиваются с огромной силой, так что при переходе от расстояния $\sigma + \varepsilon$ к расстоянию σ их живая сила увеличивается на χ . ε должно быть при этом мало по сравнению с σ .

Пусть $\omega = \frac{4}{3} \pi \sigma^3$ есть шар радиуса σ , n_1 — число одиночных атомов в объеме v , n_2 — число двойных атомов, т. е. таких, для которых расстояние между центрами меньше чем σ . Тогда мы найдем, как и раньше:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_1 \omega}{2v} e^{2\chi} = \frac{n_1 \omega}{2v} e^{\frac{8\chi}{m\bar{c}^2}}.$$

Если бы было, как, например, у обыкновенного воздуха, $n_1 \omega / v$ приблизительно равно $1/1000$ и, кроме того, $m\bar{c}^2 = \chi$, то n_2 могло бы быть довольно мало по сравнению с n_1 ; кроме того, всякие два атома значительно отклонялись бы при встрече, так что в целом еще обнаруживались бы черты газа. Но уже при десятикратной абсолютной температуре отклонение молекул от их прямолинейного пути при встрече двух из них было бы так ничтожно, что система вряд ли могла бы еще обнаруживать свойства газа. Однако при абсолютной температуре, в десять раз меньшей,

¹⁾ Wien. Sitzungsber. 89. II, 714 (1884).

n_2 стало бы уже много больше чем n_1 , и, как и в предыдущем рассмотренном нами случае, произошло бы стягивание больших комплексов атомов в их сферы притяжения, т. е. сжижение.

Таким образом, хотя для некоторых температур механическая система и обнаруживала бы приблизительно характер газа, все же она была бы непригодна в качестве механической картины для всех температур. То же самое, вероятно, имело бы место и для другой картины, предложенной автором там же, — картины, основанной на силе притяжения, обратно пропорциональной пятой степени расстояния. Если бы этот закон был справедлив вплоть до нулевого расстояния, все атомы соединились бы вместе. Если бы для каких-то малых расстояний действие прекращалось, то при достаточно высокой температуре отклонение при соударениях должно было бы стать очень малым. Таким образом, до настоящего времени для газообразного и капельно-жидкого состояний еще не найдена механическая картина, основанная только на силах притяжения и не предусматривающая упругих ударных сил, которая во всем согласовалась бы с фактами.





ГЛАВА VII

ДОПОЛНЕНИЯ К ТЕОРЕМАМ О ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ В ГАЗАХ СО СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

§ 74. Определение величины H , являющейся мерой вероятности состояния

В § 3 первой части мы дали доказательство того, что максвелловский закон распределения скоростей для газов с одноатомными молекулами удовлетворяет условиям, которые должны выполняться в стационарном состоянии; затем в § 5 первой части, исходя из предположения, что молекулы пролетают друг мимо друга столь неупорядоченно, что находят применение законы вероятностей, мы доказали, что это распределение является единственным, удовлетворяющим этим условиям, что, следовательно, оно является единственным распределением, которое, если только это предположение справедливо, может сохраняться в газе стационарным в течение длительного времени [39].

Теперь, во второй части, для общего распределения состояний, выраженного формулой (118), мы доказали, что оно удовлетворяет условиям, которые получаются для стационарного распределения состояний в газе со сложными молекулами. Тем не менее, до сих пор не удалось с полной общностью доказать, что оно является единственным распределением, удовлетворяющим этим условиям. Однако проведение этого доказательства в простейших и

важнейших для практики случаях возможно в той же мере, как и для газов с одноатомными молекулами. Поэтому я хочу в последующем привести в общем виде те части доказательства, для которых это возможно, остальное же дать хотя бы для некоторых частных случаев.

Пусть в сосуде находится газ, состоящий из одинаковых сложных молекул, или же смесь нескольких различных такого рода газов. Они должны обладать свойствами идеальных газов, т. е. радиус действия молекул должен быть исчезающе мал по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами. Пусть x, y, z будут прямоугольные координаты, а

$$u, v, w \quad (235)$$

— составляющие скорости центра тяжести молекулы первого сорта; пусть $p_1, \dots, p_v$ будут обобщенные координаты, определяющие относительное положение составных частей такой молекулы относительно трех проведенных через ее центр тяжести координатных осей, направления которых в пространстве неизменны; $q_1, \dots, q_v$ — соответствующие им моменты.

Введение внешних сил качественно не увеличило бы трудности, но еще более усложнило бы формулы. Поэтому мы их исключим и примем, кроме того, что состав смеси и распределение состояний между молекулами во всех частях объема в сосуде, настолько больших, что они содержат очень много молекул, одинаковы. Пусть

$$f_1(u, v, w, p_1, \dots, q_v, t) du \dots dq_v \quad (236)$$

означает число молекул первого сорта в единице объема, для которых в момент времени t переменные (235), так же как и переменные

$$p_1, \dots, p_v, q_1, \dots, q_v \quad (237)$$

лежат между пределами

$$u \text{ и } u + du, \quad v \text{ и } v + dv, \quad w \text{ и } w + dw, \quad (238)$$

$$p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, \dots, q_v \text{ и } q_v + dq_v. \quad (239)$$

Для краткости мы опускаем переменные под знаком функции и положим

$$H_1 = \int \int \dots f_1 l f_1 du dv dw dp_1 \dots dq_n, \quad (240)$$

где l означает натуральный логарифм и интегрирование распространяется на все возможные значения переменных.

Так как $f_1 du dv dw dp_1 \dots dq_n$ означает число молекул, для которых в момент t переменные (235) и (237) удовлетворяют условиям (238) и (239), значение, которое имеет величина H_1 в произвольный момент времени, мы получим следующим образом: в функцию $l f_1$ подставим значения, которые имеют в этот момент времени переменные (235) и (237) для каждой молекулы первого сорта, и сложим все найденные таким образом для функции $l f_1$ значения. Мы можем поэтому положить также

$$H_1 = \sum l f_1, \quad (241)$$

причем сумма должна распространяться на все содержащиеся в газе в момент t молекулы первого сорта. Определим аналогично для второго сорта газа величину H_2 , для третьего сорта газа величину H_3 и т. д. и положим

$$H_1 + H_2 + H_3 + \dots = H. \quad (242)$$

Между величиной H и вероятностью соответствующего состояния газа существует соотношение, совершенно аналогичное доказанному в § 6 первой части соотношению между обозначенной там также через H величиной и вероятностью состояния. Однако мы не будем входить в это более подробно, так как мы сознательно оставляем в стороне все то, что не направлено непосредственно к достижению нашей цели.

§ 75. Изменение величины H вследствие внутримолекулярных движений

Мы отыщем сначала изменение, которое испытывает величина H вследствие внутренних движений молекул, отталкиваясь совершенно от столкновений. Поскольку тогда каждый сорт молекул совершенно не зависит от прочих

сортов, достаточно рассмотреть только молекулы первого сорта.

Мы будем в дальнейшем всегда отвлекаться от влияния стенок. Это допустимо, когда сосуд так велик, что тепловое равновесие внутри него совершенно не зависит от процессов, происходящих на стенках, или также тогда, когда каждая молекула при отражении от стенки сохраняет свое состояние движения совершенно неизменным, за исключением изменения направления скорости своего центра тяжести, когда, следовательно, мы представляем себе для упрощения отталкивающую силу стенки так, что она действует на все составные части каждой отдельной молекулы совершенно равномерно, подобно тому как, например, вес тела действует на все его части.

Пусть для точно тех же молекул, для которых в момент t переменные (237) лежат между пределами (239), в какой-то более ранний момент времени, нулевой, они лежат между пределами

$$P_1 \text{ и } P_1 + dP_1, \dots, Q_v \text{ и } Q_v + dQ_v. \quad (243)$$

Мы применяем теперь всегда эти сокращенные выражения вместо того чтобы, как в § 28, говорить об области, в которой лежат значения переменных. Значения u , v , w не испытывают при этом никаких изменений со временем.

Обозначим через F_1 выражение, которое мы получим, если в функции f_1 подставим вместо t значение нуль и вместо $p_1, \dots, q_v$ значения

$$P_1, \dots, Q_v. \quad (244)$$

Тогда

$$F_1 du dv dw dP_1 \dots dQ_v, \quad (245)$$

означает число молекул, для которых в нулевой момент времени значения переменных (235) и (237) лежат в пределах (238) и (243), а так как это те же самые молекулы, для которых эти переменные в момент t лежат в пределах (238) и (239) и число которых равно

$$f_1 du dv dw dp_1 \dots dq_v,$$

мы имеем:

$$F_1 du dv dw dP_1 \dots dQ_v = f_1 du dv dw dp_1 \dots dq_v. \quad (246)$$

Но, согласно уравнению (52),

$$dp_1 \dots dq_v = dP_1 \dots dQ_v;$$

отсюда следует, что $F_1 = f_1$ и

$$lF_1 = lf_1. \quad (247)$$

Пусть, далее,

$$H'_1 = \sum F_1 lF_1$$

есть значение функции H_1 в момент времени нуль. Молекулы, для которых в момент t переменные (235) и (237) лежат в пределах (238) и (239), увеличивают сумму $H_1 = \sum f_1 lf_1$ на

$$f_1 lf_1 du dv dw dp_1 \dots dq_v. \quad (248)$$

Для тех же молекул те же переменные в момент нуль лежали в пределах (238) и (243). Следовательно, эти же молекулы увеличивают H'_1 на

$$F_1 lF_1 du dv dw dP_1 \dots dQ_v. \quad (249)$$

Вследствие уравнений (246) и (247) выражения (248) и (249) равны друг другу.

Итак, одни и те же молекулы добавляют к сумме H_1 и к сумме H'_1 в точности одинаковые слагаемые, и так как это в совершенно общем виде справедливо для любых молекул и любого времени, ясно, что H_1 , а следовательно, и H вообще не изменяются внутримолекулярным движением. Последнее вытекает из того, что то же самое справедливо и для любого другого сорта молекул.

§ 76. Рассматриваемый частный случай

Хотя изменение H вследствие столкновений можно вычислить для идеального газа со сложными молекулами в совершенно общем виде, мы все же рассмотрим здесь сначала частный случай, в котором это вычисление принимает особенно простой вид.

Как и в двух предыдущих параграфах, мы рассмотрим смесь любых идеальных газов с любыми сложными молекулами. Однако в каждом сорте газа в каждой молекуле должен быть только один единственный атом, способный действовать на атом какой-либо другой молекулы того же или другого сорта газа, и взаимодействие двух таких атомов двух различных молекул должно состоять только в том, что они соударяются как два совершенно упругих, бесконечно мало деформируемых шара. Поэтому взаимодействие двух молекул должно быть настолько кратковременным, что в течение этого времени относительное положение составных частей обеих молекул, а также скорость и направление скорости всех других атомов, за исключением соударяющихся, изменяется лишь бесконечно мало.

Вычислим изменение, которое претерпевает H в течение бесконечно малого времени dt в результате столкновений молекул первого сорта с молекулами второго сорта. Состояние молекулы первого сорта мы охарактеризовали переменными (235) и (237), а ее абсолютное положение в пространстве — координатами x, y, z ее центра тяжести. Мы сохраним здесь переменные (237), вместо же переменных (235) введем составляющие скорости

$$u_1, v_1, w_1 \quad (250)$$

того атома, который соударяется с атомом другой молекулы и который мы назовем атомом A_1 , тогда как другой атом, с которым он соударяется, мы назовем атомом A_2 . Абсолютное положение молекулы первого сорта в пространстве мы определим соответственно координатами x_1, y_1, z_1 центра атома A_1 . Поскольку переменные (237) определяют разность между составляющими скорости всех атомов и составляющими скорости центра тяжести, а следовательно, также и величины $u_1 - u, v_1 - v, w_1 - w$, мы имеем при постоянстве переменных (237):

$$du_1 = du, \quad dv_1 = dv, \quad dw_1 = dw.$$

Следовательно,

$$f_1 du_1 dv_1 dw_1 dp_1 \dots dq_v \quad (251)$$

равно числу молекул, для которых переменные (237) и (250) лежат между пределами (239) и

$$u_1 \text{ и } u_1 + du_1, \quad v_1 \text{ и } v_1 + dv_1, \quad w_1 \text{ и } w_1 + dw_1. \quad (252)$$

При этом безразлично, считаем ли мы, что в f_1 тоже введены u_1, v_1, w_1 вместо u, v, w или оставлены старые переменные.

Координаты центра атома A_2 второй молекулы мы обозначим через x_2, y_2, z_2 , ее составляющие скорости — через

$$u_2, v_2, w_2, \quad (253)$$

а остальные обобщенные координаты и моменты, нужные для определения состояния второй молекулы,— через

$$p_{v+1}, \dots, p_{v+v'}, \quad q_{v+1}, \dots, q_{v+v'}. \quad (254)$$

Тогда, аналогично выражению (251), число молекул второго сорта, для которых переменные (253) и (254) лежат между пределами

$$u_2 \text{ и } u_2 + du_2, \quad v_2 \text{ и } v_2 + dv_2, \quad w_2 \text{ и } w_2 + dw_2, \quad (255)$$

$$p_{v+1} \text{ и } p_{v+1} + dp_{v+1}, \dots, q_{v+v'} \text{ и } q_{v+v'} + dq_{v+v'}, \quad (256)$$

можно обозначить через

$$f_2 du_2 dv_2 dw_2 dp_{v+1} \dots dq_{v+v'}. \quad (257)$$

С помощью точно такого же метода, как примененный нами в § 3 первой части, можно найти число пар молекул, в которых первая молекула принадлежит первому сорту, а вторая — второму сорту и которые за время dt так вступают во взаимодействие, что при этом атом A_1 первой молекулы соударяется с атомом A_2 второй молекулы и в момент удара еще выполняются следующие условия. Переменные (250), (237), (253) и (254) должны лежать между пределами (252), (239), (255) и (256) и линия центров атомов A_1 и A_2 должна быть параллельна одной из прямых, лежащих в бесконечно узком конусе $d\lambda$. Все случаи взаимодействия двух молекул, которые за время dt происходят так, что выполняются все эти условия, мы назовем выделенными столкновениями.

Если σ есть сумма радиусов атомов A_1 и A_2 , g — их относительная скорость и последняя образует с направлением линии центров соударяющихся атомов в момент удара угол, косинус которого равен ε , то, следуя в точности методу, примененному в упомянутых параграфах, мы найдем для числа выделенных столкновений:

$$dN = \sigma^2 f_1 f_2 g \varepsilon du_1 dv_1 dw_1 \times \\ \times du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{r+v}, d\lambda dt. \quad (258)$$

§ 77. Теорема Лиувилля в рассматриваемом частном случае

Так как столкновения происходят мгновенно, значения переменных (237) и (254) ими не изменяются. Также и g , ε и составляющие скорости ξ , η , ζ общего центра тяжести атомов A_1 и A_2 имеют, как известно (ср. часть I, § 4), после столкновения те же значения, что и до него. Изменяются только значения u_1 , v_1 , w_1 , u_2 , v_2 , w_2 . Значения этих величин после соударения мы будем обозначать соответствующими большими буквами, а именно, при принятых значениях g и ε значения переменных u_1 , v_1 , w_1 , u_2 , v_2 , w_2 , если до столкновения они лежали между пределами (252) и (253), после столкновения лежат между пределами

$$U_1 \text{ и } U_1 + dU_1, \quad V_1 \text{ и } V_1 + dV_1, \quad W_1 \text{ и } W_1 + dW_1, \quad (259)$$

$$U_2 \text{ и } U_2 + dU_2, \quad V_2 \text{ и } V_2 + dV_2, \quad W_2 \text{ и } W_2 + dW_2. \quad (260)$$

Тогда, как легко доказать, исходя из уравнения (§ 2), и как уже было доказано в § 4 первой части простыми средствами, независимо от этого чрезвычайно общего уравнения, имеет место уравнение

$$du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 = dU_1 dV_1 dW_1 dU_2 dV_2 dW_2, \quad (261)$$

или

$$\sum \pm \frac{\partial U_1}{\partial u_1} \frac{\partial V_1}{\partial v_1} \frac{\partial W_1}{\partial w_1} \frac{\partial U_2}{\partial u_2} \frac{\partial V_2}{\partial v_2} \frac{\partial W_2}{\partial w_2} = 1.$$

Вместо u , v , w там были применены буквы ξ , η , ζ , а вместо больших букв применялись штрихи сверху.

Однако это доказательство содержало ошибку, на которую обратили мое внимание сначала К. Г. Винд¹⁾ и позже М. Зегель из Казани. Поэтому я хочу дать здесь еще раз это доказательство, столь же простыми средствами, способом, не допускающим возражений.

Введем взамен u_2 , v_2 , w_2 составляющие ξ , η , ζ скорости центра тяжести атомов A_1 и A_2 , рассматриваемых вместе как единая механическая система. Если m_1 и m_2 — их массы, то

$$\xi = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2},$$

и еще два аналогичных уравнения для двух других координатных направлений. Из этих уравнений вытекает, если оставить переменные u_1 , v_1 , w_1 неизменными и только ввести ξ , η , ζ вместо u_2 , v_2 , w_2 :

$$du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 = \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right)^3 du_1 dv_1 dw_1 d\xi d\eta d\zeta. \quad (262)$$

Введем теперь в выражении справа вместо u_1 , v_1 , w_1 переменные U_1 , V_1 , W_1 , оставляя ξ , η , ζ без изменения. Из рис. 2 первой части геометрически очевидно, что, при неизменном положении центра тяжести, точка окончания прямой, представляющей по величине и направлению скорость первого атома до соударения, описывает элемент объема, конгруэнтный с тем элементом объема, который описывает прямая, представляющая по величине и направлению скорость того же атома после столкновения. Следовательно,

$$du_1 dv_1 dw_1 d\xi d\eta d\zeta = dU_1 dV_1 dW_1 d\xi d\eta d\zeta. \quad (263)$$

Только теперь мы введем при неизменных U_1 , V_1 , W_1 вместо ξ , η , ζ переменные U_2 , V_2 , W_2 . Поскольку снова имеет место уравнение

$$\xi = \frac{m_1 U_1 + m_2 U_2}{m_1 + m_2}$$

¹⁾ C. H. Wind, Wien Sitzungsber. 106, 21 (Januar 1897).

и два аналогичных уравнения для двух других координатных направлений, мы имеем:

$$\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right)^3 dU_1 dV_1 dW_1 d\xi d\eta d\zeta = dU_1 dV_1 dW_1 dU_2 dV_2 dW_2.$$

Из этого уравнения и уравнений (262) и (263) тотчас вытекает уравнение (261), которое требуется доказать.

Так как рассмотренный в § 4 первой части случай является тем частным случаем только что рассмотренного, когда кроме атомов A_1 и A_2 в молекулах вообще больше не имеется атомов, то тем самым мы дополнили неудовлетворительное доказательство, содержащееся в упомянутом § 4.

§ 78. Изменение величины H вследствие столкновений

В § 76 мы назвали определенный сорт столкновений выделенным. Это были те столкновения, которые происходят между молекулой первого и молекулой второго сорта за время dt таким образом, что в момент начала взаимодействия переменные (250), (237), (253) и (254) лежат между пределами (252), (239), (255) и (256) и линия центров соударяющихся атомов в момент столкновения параллельна прямой, лежащей внутри заданного бесконечно малого конуса $d\lambda$. В момент окончания взаимодействия для этих столкновений переменные (237) и (254) лежат между теми же пределами, переменные же (250) и (253) — между пределами (259) и (260). Также и g , ϵ и $d\lambda$ не изменяются столкновениями.

Назовем теперь противоположными столкновениями такие столкновения, которые происходят за время dt в газе таким образом, что для них, наоборот, в момент начала переменные (250) и (253) лежат между пределами (259) и (260), остальные же переменные лежат между теми же пределами, как при выделенных столкновениях.

Для противоположных столкновений, для того чтобы взаимодействие вообще имело место, в момент его начала относительное положение обеих молекул в пространстве тоже должно быть изменено так, чтобы вторая молекула

оказалась сдвинутой относительно первой параллельно самой себе на отрезок, в точности равный по величине линии центров, проведенной от атома A_1 к атому A_2 , и направленный в противоположную сторону ¹⁾. Переменные (250) и (253) для противоположных столкновений в момент окончания взаимодействия будут, наоборот, лежать между пределами (252) и (255).

Вычислим теперь изменение, которое испытывает сумма, обозначенная в § 74 через H (см. уравнения (241) и (242)), за время dt в результате выделенных и противоположных столкновений вместе. При каждом из выделенных столкновений число молекул первого сорта, для которых переменные (250) и (237) лежат между пределами (252) и (239), уменьшается на единицу, следовательно H_1 уменьшается на lf_1 ; точно так же и число молекул второго сорта, для которых переменные (253) и (254) лежат между пределами (255) и (256), уменьшается на единицу, а следовательно, H_2 уменьшается на lf_2 . Напротив, число молекул первого сорта, для которых переменные (250) и (237) лежат между пределами (259) и (239), так же как и число молекул второго сорта, для которых переменные (253) и (254) лежат между пределами (260) и (256), в результате тех же столкновений увеличиваются на единицу каждое, а следовательно, H_1 увеличивается на lF_1 и H_2 — на lF_2 , если сокращенно писать F_1 и F_2 вместо

$$f_1(U_1, V_1, W_1, p_1, \dots, q_n, t)$$

и

$$f_2(U_2, V_2, W_2, p_{n+1}, \dots, q_{n+n'}, t).$$

Число выделенных столкновений дается формулой (258); следовательно, в результате всех выделенных столкновений H увеличивается всего на

$$(lF_1 + lF_2 - lf_1 - lf_2) \sigma^2 g_{\alpha} f_1 f_2 \times \\ \times du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{n+n'} d\lambda dt. \quad (264)$$

¹⁾ Bayr. Akad. d. Wissensch. 22, 347 (1892); Phil. Mag. (5) 35, 166 (1893).

В результате каждого противоположного столкновения, наоборот, число молекул первого сорта, для которых переменные (250) и (237) лежат между пределами (259) и (239), уменьшается на единицу, число же молекул, для которых эти переменные лежат между пределами (252) и (239), увеличивается на единицу. Точно так же число молекул второго сорта, для которых переменные (253) и (254) лежат между пределами (260) и (256), уменьшается на единицу, и число молекул, для которых эти переменные лежат между пределами (255) и (256), увеличивается на единицу. Таким образом, при каждом из противоположных столкновений H_1 увеличивается на $lf_1 - lF_1$, а H_2 — на $lf_2 - lF_2$; следовательно, H увеличивается на $lf_1 + lf_2 - lF_1 - lF_2$.

Так как, однако, g , ϵ и $d\lambda$ не изменяются при столкновениях, число противоположных столкновений, происходящих за время dt во всем газе, равно, совершенно аналогично формуле (258),

$$\sigma^2 g \epsilon F_1 F_2 dU_1 dV_1 dW_1 dU_2 dV_2 dW_2 dp_1 \dots dq_{v+v}, d\lambda dt,$$

или в силу уравнения (261)

$$\sigma^2 g \epsilon F_1 F_2 du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{v+v}, d\lambda dt,$$

так что в целом, в результате всех противоположных столкновений, H увеличивается на

$$(lf_1 + lf_2 - lF_1 - lF_2) \sigma^2 g \epsilon F_1 F_2 \times \\ \times du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{v+v}, d\lambda dt.$$

Сравнивая это с формулой (264), мы видим, что в результате всех выделенных и противоположных столкновений, взятых вместе, величина H получает приращение

$$(lf_1 + lf_2 - lF_1 - lF_2) (F_1 F_2 - f_1 f_2) \sigma^2 g \epsilon \times \\ \times du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{v+v}, d\lambda dt. \quad (265)$$

Значение последнего выражения существенно отрицательно. Интегрируя по всем возможным значениям всех дифференциалов, кроме dt , и деля на 2, так как при этом все столкновения были бы сосчитаны дважды, один раз как выделенные и один раз как противоположные, мы

получим общее приращение H за время dt . Оно является, следовательно, также существенно отрицательной величиной, если только вообще имеет место заметное изменение H . То же самое справедливо для всех прочих сортов молекул, и аналогичное можно доказать также и для столкновений различных молекул одного и того же сорта между собой; следовательно, для рассматриваемого частного случая мы получили доказательство того, что значение H в результате столкновений может только уменьшаться.

В стационарном состоянии постоянное уменьшение величины H исключается; следовательно, в этом случае выражение (265) вообще должно обратиться в нуль. Таким образом, для всех возможных столкновений всех сортов молекул должно иметь место уравнение

$$f_1 f_2 - F_1 F_2 = 0 \quad (266)$$

и аналогичные уравнения для столкновений молекул одного сорта между собой.

§ 79. Наиболее общий случай столкновения двух молекул

От частного случая взаимодействия двух молекул, указанного в § 76, мы перейдем теперь к наиболее общему случаю.

Обозначим через s изменяющееся расстояние между центрами тяжести молекул первого и второго сорта и примем, что если s больше некоторой постоянной b , то между обеими молекулами нет никакого заметного взаимодействия. Шар радиуса b , центром которого является центр тяжести молекулы первого сорта, мы назовем коротко сферой соответствующей молекулы. Мы можем, следовательно, также сказать: если центр тяжести молекулы второго сорта лежит вне сферы молекулы первого сорта, то значительное взаимодействие между обеими молекулами отсутствует. Всякий процесс, при котором центр тяжести молекулы первого сорта проникает в сферу молекулы второго сорта, должен называться столкновением.

При этом возможно, конечно, что центр тяжести первой молекулы вновь покидает сферу второй молекулы так,

что значительное взаимодействие не имеет места, т. е. столкновение не изменяет значительно движения ни одной из сталкивающихся молекул. Однако большинство столкновений действительно вызывает значительное изменение движения обеих молекул.

Пусть, как и в §§ 75—78, положение составных частей молекулы относительно центра тяжести, поворот вокруг центра тяжести и скорость всех частей определяются для молекулы первого сорта переменными (250) и (237), а для молекулы второго сорта — переменными (253) и (254), но теперь u_1, v_1, w_1 и u_2, v_2, w_2 должны означать составляющие скорости центра тяжести молекулы первого и второго сорта.

Взаимное расположение молекулы первого сорта и молекулы второго сорта, при котором расстояние между их центрами тяжести равно b , мы будем называть критическим расположением. Рассмотрим критические расположения, удовлетворяющие следующим условиям. Для молекулы первого сорта переменные (250) и (237) должны лежать между пределами (252) и (239), для молекулы второго сорта переменные (253) и (254) должны лежать между пределами (255) и (256). Наконец, направление линии, соединяющей центры тяжести, должно быть параллельно какой-то прямой, лежащей внутри бесконечно малого конуса с раствором $d\lambda$. Все это вместе мы назовем:

Условия (267).

Всякое критическое расположение, в момент возникновения которого центр тяжести второй молекулы входит в сферу первой молекулы, представляет начало процесса взаимодействия обеих молекул (столкновения в широком смысле слова) — мы назовем его начальным расположением; если, напротив, в этот момент центр тяжести второй молекулы покидает сферу первой молекулы, оно представляет конец столкновения (конечное расположение). Критические расположения, в момент возникновения которых расстояние между центрами тяжести обеих молекул минимально, можно не принимать во внимание, так как они представляют одновременно начало и конец столкнове-

ния, которое не вызывает никакого изменения в движении молекулы.

Мы назовем два расположения противоположными, если в обоих все координаты имеют одинаковые значения, а все составляющие скорости одинаковы по величине, но противоположны по знаку; два критических расположения мы назовем соответствующими друг другу, если координаты (237) первой молекулы и (254) второй молекулы, а также все составляющие скорости для обоих столкновений одинаковы по величине и по знаку, тогда как координаты центра тяжести одной молекулы относительно координатных осей, проведенных через центр тяжести другой молекулы параллельно неподвижным осям, хотя и одинаковы по величине, но противоположны по знаку. Следовательно, для любого расположения можно получить соответствующее ему расположение, если оставить первую молекулу совершенно неизменной и представить себе, что вторая молекула передвинута параллельно самой себе на отрезок $2b$ в направлении прямой, проведенной от ее центра тяжести к центру тяжести первой молекулы, без изменения расположения и скоростей ее составных частей, — иными словами, если, не изменяя состояния молекул и не поворачивая их в пространстве, переменить местами центры тяжести обеих молекул.

Непосредственно ясно следующее. Если представить себе все начальные расположения и отыскать для каждого из них противоположное расположение, то мы получим все конечные расположения, и наоборот. Точно так же мы получим все конечные расположения, если найдем соответствующие расположения для всех начальных расположений, а также и наоборот.

§ 80. Применение теоремы Лиувилля к столкновениям наиболее общего типа

Пусть, как и раньше, выражение (251) дает число молекул первого сорта в газе, для которых в момент t переменные (250) и (237) лежат между пределами (252) и (239). Пусть, точно так же, число молекул второго

сорта в газе, для которых в момент t переменные (253) и (254) лежат между пределами (255) и (256), дается выражением (257). Если писать еще сокращенно

$$d\omega_1 \text{ и } d\omega_2$$

вместо

$$du_1 dv_1 d\omega_1 dp_1 \dots dq_v \text{ и } du_2 dv_2 d\omega_2 dp_{v+1} \dots dq_{v+v'},$$

то

$$dN = f_1 f_2 d\omega_1 d\omega_2 b^2 k d\lambda dt \quad (267a)$$

есть число столкновений, происходящих в газе за время dt таким образом, что начальное расположение молекул является критическим расположением, которое определяется условиями (267). При этом k является составляющей скорости центра тяжести второй молекулы относительно центра тяжести первой молекулы в направлении линии, соединяющей оба эти центра тяжести в момент начала столкновения. При критических расположениях, которыми кончаются все эти столкновения, переменные (250) и (237) для первой молекулы должны лежать между пределами (259) и (243), а переменные (253) и (254) для второй молекулы — между пределами (260) и

$$P_{v+1} \text{ и } P_{v+1} + dP_{v+1}, \dots, Q_{v+v'} \text{ и } Q_{v+v'} + dQ_{v+v'}; \quad (268)$$

линия же, соединяющая центры тяжести молекул, должна быть параллельна прямой, лежащей внутри конуса с расстрой $d\Delta$. Совокупность этих условий мы назовем:

Условия (269).

Более громоздких, хотя и более точных выражений § 27 мы опять избегаем.

Напишем, далее, $d\Omega_1$ и $d\Omega_2$ вместо

$$dU_1 dV_1 dW_1 dP_1 \dots dQ_v \text{ и } dU_2 dV_2 dW_2 dP_{v+1} \dots dQ_{v+v'},$$

и пусть K означает составляющую относительной скорости центров тяжести обеих молекул в момент окончания столкновения в направлении линии, соединяющей их центры тяжести в этот момент.

Наконец, обозначим, как и прежде, разность координат центров тяжести обеих молекул (координаты первой молекулы вычитаются) для начального расположения через ξ, η, ζ и для конечного расположения — через $\Xi, \mathcal{H}, \mathcal{Z}$. Тогда теорема Лиувилля (т. е. уравнение (52)) гласит в применении к этому случаю:

$$d\xi d\eta d\zeta d\omega_1 d\omega_2 = d\Xi d\mathcal{H} d\mathcal{Z} d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (270)$$

Введем теперь вместо ξ, η, ζ и $\Xi, \mathcal{H}, \mathcal{Z}$ полярные координаты, положив:

$$\begin{aligned} \xi &= s \cos \vartheta, & \eta &= s \sin \vartheta \cos \varphi, & \zeta &= s \sin \vartheta \sin \varphi, \\ \Xi &= S \cos \Theta, & \mathcal{H} &= S \sin \Theta \cos \Phi, & \mathcal{Z} &= S \sin \Theta \sin \Phi. \end{aligned}$$

Тем самым уравнение (270) превращается в

$$s^2 \sin \vartheta ds d\vartheta d\varphi d\omega_1 d\omega_2 = S^2 \sin \Theta dS d\Theta d\Phi d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (271)$$

$\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ и $\sin \Theta d\Theta d\Phi$ являются растворами конусов, внутри которых лежит линия, соединяющая центры тяжести до и после столкновения. Мы уже обозначили ранее растворы этих конусов через $d\lambda$ и $d\Lambda$, следовательно,

$$\sin \vartheta d\vartheta d\varphi = d\lambda \text{ и } \sin \Theta d\Theta d\Phi = d\Lambda.$$

Введем, далее, вместо ds и dS дифференциал времени dt . Если g есть относительная скорость обоих центров тяжести и s — линия, соединяющая оба центра тяжести до столкновения, то направляющие косинусы этих двух прямых равны

$$\frac{u_2 - u_1}{g}, \quad \frac{v_2 - v_1}{g}, \quad \frac{w_2 - w_1}{g} \text{ и } \frac{\xi}{s}, \quad \frac{\eta}{s}, \quad \frac{\zeta}{s}.$$

Следовательно, составляющая относительной скорости в направлении прямой s равна

$$k = \frac{1}{s} [(u_2 - u_1)\xi + (v_2 - v_1)\eta + (w_2 - w_1)\zeta].$$

Соответствующее значение этой составляющей относительной скорости после столкновения было обозначено через K . Следовательно,

$$ds = k dt, \quad dS = K dt.$$

Если учесть, что как в момент начала столкновения, так и в конце его $s=b$, то после подстановки всех этих значений уравнение (270) принимает вид

$$b^2 k d\lambda dt d\omega_1 d\omega_2 = b^2 K d\Delta dt d\Omega_1 d\Omega_2,$$

причем dt справа и слева имеет одно и то же значение, так как теорему Лиувилля всегда следует понимать таким образом, что t в ней должно рассматриваться неизменным. Если сократить еще последнее уравнение на $b^2 dt$, то получим:

$$k d\lambda d\omega_1 d\omega_2 = K d\Delta d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (272)$$

Рассмотрим теперь все конечные расположения тех столкновений, число которых в формуле (267а) было обозначено через dN , далее возьмем соответствующее расположение для каждого из них и обозначим через dN' число столкновений, которые происходят в газе за время dt таким образом, что их началом являются соответствующие расположения, образованные описанным способом. Тогда

$$dN' = F_1 F_2 b^2 K d\Omega_1 d\Omega_2 d\Delta dt, \quad (273)$$

причем F_1 и F_2 написаны ради сокращения вместо

$$f_1(U_1, V_1, W_1, P_1, \dots, Q_v, t) \text{ и} \\ f_2(U_v, V_v, W_v, P_{v+1}, \dots, Q_{v+v}, t)$$

и, вообще говоря, $dN = dN'$, если для всех столкновений справедливо уравнение (266). В результате каждого из dN столкновений молекула первого сорта меняет состояние, при котором переменные (250) и (237) лежат между пределами (252) и (239), на такое состояние, при котором эти переменные лежат между пределами (259) и (243), тогда как в результате каждого из dN' столкновений молекула первого сорта меняет, наоборот, второе состояние на первое; то же самое справедливо для молекул второго сорта и для всех прочих столкновений. Отсюда вытекает, что распределение состояний не изменяется столкновениями, если вообще уравнение (266) удовлетворяется, а так как можно легко доказать, что формула (115) действительно

удовлетворяет этому уравнению, мы, следовательно, пока лишь получили второе доказательство того, что представленное этой формулой распределение состояний удовлетворяет условиям, которые должны выполняться для стационарного распределения состояний. Для того чтобы дать также, если только это вообще возможно, доказательство того, что это распределение состояний является единственным распределением, удовлетворяющим этим условиям, мы вычислим снова изменение величины H .

§ 81. Вычисление с конечными разностями

В последующем нам будет очень полезна одна абстракция, которая, вероятно, некоторым покажется сначала несколько странной, но которая, несомненно, должна представляться совершенно естественной каждому, кто ясно понял, что вся символика дифференциального и интегрального исчисления не имеет никакого смысла, если не исходить сперва из рассмотрения больших конечных чисел.

Мы предположим, что молекулы могут принимать только конечное число состояний. Мы обозначим их по порядку числами 1, 2, 3 и т. д.; впрочем, любое состояние можно обозначить как 1-е, любое другое как 2-е и т. д. Это представление должно быть связано с непрерывным рядом состояний таким образом, что все состояния, заполняющие области, соответствующие друг другу согласно теореме Лиувилля, следует рассматривать как одни и те же. Пусть (a, b) выражает символически критическое расположение двух молекул, состояния которых a и b ; (b, a) выражает соответствующее ему расположение, а $(-a, -b)$ — противоположное расположение.

Обозначим столкновение, которое начинается с расположения (a, b) и кончается расположением (c, d) , через $\binom{a, b}{c, d}$. w_a пусть означает число молекул в единице объема, находящихся в состоянии a ; аналогичное значение имеет w_b и т. д. Пусть $C_{a, d}^{a, b} w_a w_b$ означает число столкновений в газе, которые начинаются с расположения (a, b) и кончаются расположением (c, d) ; тогда, если dw_a означает

прирост числа w_a за время dt в результате столкновений, то

$$\frac{dw_a}{dt} = \sum C_{a,z}^{x,y} w_x w_y - \sum C_{p,q}^{a,n} w_a w_n,$$

причем суммы должны распространяться на все возможные значения величин x, y, z, n, p, q . Представим себе теперь все выражения для $\frac{dw_1}{dt}, \frac{dw_2}{dt}, \dots$ выписанными, положим

$$E = w_1(lw_1 - 1) + w_2(lw_2 - 1) + \dots,$$

обозначим через dE прирост величины E за время dt в результате столкновений молекул и представим себе, что в

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dw_1}{dt} lw_1 + \frac{dw_2}{dt} lw_2 + \dots$$

подставлены указанные выше значения для $\frac{dw_1}{dt}, \frac{dw_2}{dt}, \dots$;

l означает натуральный логарифм. Столкновение $\begin{pmatrix} 2, 1 \\ 3, 4 \end{pmatrix}$, в котором, впрочем, 1, 2, 3, 4 могут быть любыми состояниями, а (2, 1) и (3, 4) любыми критическими расположениями, дает как в выражении для dw_1 , так и в выражении для dw_2 член

$$- C_{3,4}^{2,1} w_1 w_2,$$

а в выражениях для $\frac{dw_3}{dt}$ и $\frac{dw_4}{dt}$ — по такому же положительному члену. Все эти члены дают в $\frac{dE}{dt}$ сумму

$$C_{3,4}^{2,1} w_1 w_2 (lw_3 + lw_4 - lw_1 - lw_2).$$

Соответствующее столкновение $\begin{pmatrix} 4, 3 \\ 5, 6 \end{pmatrix}$, т. е. такое, которое в качестве начального расположения имеет расположение (4, 3), соответствующее конечному расположению (3, 4) ранее рассмотренного столкновения, дает в $\frac{dw_3}{dt}$ и $\frac{dw_4}{dt}$ по

члену $-C_{5,6}^{4,3} w_3 w_4$, а в $\frac{dw_5}{dt}$ и $\frac{dw_6}{dt}$ — опять по такому же положительному члену.

Таким же образом мы перешли бы к столкновению $\begin{pmatrix} 6, 5 \\ 7, 8 \end{pmatrix}$, которое соответствует столкновению $\begin{pmatrix} 4, 3 \\ 5, 6 \end{pmatrix}$, и т. д.

Так как мы имеем теперь дело только с конечным числом состояний, то в этом ряде соответствующих друг другу столкновений мы должны во всяком случае дойти когда-нибудь до столкновения $\begin{pmatrix} k, k-1 \\ x, y \end{pmatrix}$, которому соответствует какое-то из предшествующих столкновений, и можно доказать, что первому столкновению, для которого это имеет место, должно соответствовать столкновение $\begin{pmatrix} 2, 1 \\ 3, 4 \end{pmatrix}$; в самом деле, если бы ему соответствовало, например, столкновение $\begin{pmatrix} 6, 5 \\ 7, 8 \end{pmatrix}$, то (x, y) и $(6, 5)$ были бы соответствующими расположениями, т. е. (x, y) было бы тождественно с $(5, 6)$, и два столкновения, из которых одно начинается с расположения $(k, k-1)$, а другое — с расположения $(4, 3)$, приводили бы к одинаковому конечному расположению, а следовательно, начальное расположение $(-5, -6)$ приводило бы как к конечному расположению $(-4, -3)$, так и к конечному расположению $(-k, -k+1)$. Таким образом, оба последних расположения тоже были бы тождественны, а следовательно, столкновение $\begin{pmatrix} k, k-1 \\ x, y \end{pmatrix}$ было бы тождественно со столкновением $\begin{pmatrix} 4, 3 \\ 5, 6 \end{pmatrix}$ и на том же основании столкновение $\begin{pmatrix} k-2, k-3 \\ k-1, k \end{pmatrix}$ тождественно со столкновением $\begin{pmatrix} 2, 1 \\ 3, 4 \end{pmatrix}$, т. е. цикл был бы замкнут еще раньше.

Но при нашем теперешнем способе обозначения уравнение (272) означает, что коэффициенты $C_{c,a}^{a,b}$ и $C_{c,f}^{d,e}$ должны быть равны друг другу, так как все состояния, для которых переменные заполняют области, равные согласно теореме Лиувилля, мы рассматриваем все время как

одно и то же состояние. Отсюда следует, что все содержащиеся в $\frac{dE}{dt}$ члены можно расположить в циклы вида

$$C_3^2; \frac{1}{4} [\omega_1 \omega_2 (l\omega_3 + l\omega_4 - l\omega_1 - l\omega_2) + \omega_3 \omega_4 (l\omega_5 + l\omega_6 - l\omega_3 - l\omega_4) + \dots + \omega_{k-1} \omega_k (l\omega_1 + l\omega_2 - l\omega_{k-1} - l\omega_k)].$$

Если обозначить выражение в квадратных скобках через lX и положить $\omega_1 \omega_2 = \alpha$, $\omega_3 \omega_4 = \beta$, ..., то получим:

$$X = \beta^{\alpha-\beta} \gamma^{\beta-\gamma} \delta^{\gamma-\delta} \dots \alpha^{\sigma-\alpha}. \quad (274)$$

Среди чисел α , β , γ , ... должно существовать по крайней мере одно, например γ , которое не превышает значений обоих соседних чисел β и δ ; тогда

$$X = \left(\frac{\gamma}{\delta}\right)^{\beta-\gamma} Y, \quad (275)$$

где

$$Y = \beta^{\alpha-\beta} \delta^{\beta-\delta} \dots \alpha^{\sigma-\alpha}$$

— выражение точно такого же вида, что и X , но содержит на один член меньше.

Если $\gamma = \beta$, или $\gamma = \delta$, то множитель при Y в уравнении (275) равен 1, в остальных случаях он всегда меньше 1. Если рассуждать аналогичным образом относительно Y и т. д., то X сводится к произведению дробей, каждая из которых ≤ 1 и которые могут быть все равны 1 только в том случае, когда величины α , β , γ , ... все равны между собой.

Таким образом, величина E , производная которой по времени при переходе к бесконечно малым совпадает с dH/dt , так как $\sum w$ постоянно, в результате столкновений может только уменьшаться или оставаться постоянной, причем последнее имеет место только тогда, когда для всех столкновений $\begin{pmatrix} a, b \\ c, d \end{pmatrix}$ выполняется уравнение

$$w_a w_b = w_c w_d.$$

Так как при стационарном состоянии E уменьшаться далее не может, то для него уравнение

$$w_a w_b = w_c w_d$$

должно выполняться для всех возможных столкновений; при переходе к бесконечно малым оно становится тождественным с уравнением (266).

§ 82. Интегральное выражение для наиболее общего изменения H вследствие столкновений

Если желательно избежать перехода от рассмотрения конечного числа состояний к бесконечному и сразу применять дифференциалы, то следует воспользоваться набросанным в дальнейшем методом. Так же как в § 18 первой части, и здесь, в §§ 75—78, мы находим:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int f_1 l f_1 d\omega_1 = \\ = \int \int \int f_1 f_2 (lF_1 + lF_2 - lf_1 - lf_2) d\omega_1 d\omega_2 b^2 g d\lambda, \end{aligned} \quad (276)$$

где простой интеграл означает интегрирование по содержащимся в $d\omega_1$ дифференциалам, а трехкратный — по всем дифференциалам, содержащимся в $d\omega_1 d\omega_2 d\lambda$; $d \int f_1 l f_1 d\omega_1$ означает изменение этого интеграла только вследствие столкновений молекул первого и второго сорта за время dt . Изменение его вследствие внутримолекулярного движения равно нулю. Значение остальных величин то же, что в предыдущих параграфах.

Представим себе, что для каждого столкновения указано соответствующее ему столкновение, начальное расположение которого, следовательно, соответствует конечному расположению первоначально рассмотренного соударения, и обозначим через f_1'' и f_2'' значения, которые принимают функции f_1 и f_2 , если подставить в них переменные, определяющие состояние обеих молекул в конце этого второго столкновения; далее, для этого второго столкновения снова найдем соответствующее ему столкновение и обозначим

через f_1''' и f_2''' значения функций, которые получаются при подстановке значений переменных, определяющих конечные состояния обеих молекул при этом последнем столкновении, и т. д.

$$\begin{aligned} \text{Тогда величину } \frac{d}{dt} \int f_1 l f_1 d\omega_1 \text{ можно привести к виду} \\ b^2 g d\omega_1 d\omega_2 d\lambda [f_1 f_2 (lF_1 + lF_2 - lf_1 - lf_2) + F_1 F_2 (lf_1' + \\ + lf_2' - lF_1 - lF_2) + f_1'' f_2'' (lf_1''' + lf_2''' - lf_1'' - lf_2'') + \dots]. \end{aligned} \quad (277)$$

Если положить снова

$$f_1 f_2 = \alpha, \quad F_1 F_2 = \beta, \quad f_1'' f_2'' = \gamma \text{ и т. д.,}$$

то выражение, стоящее в квадратных скобках в формуле (277), становится натуральным логарифмом выражения

$$\beta^{\alpha-\beta} \gamma^{\beta-\gamma} \delta^{\gamma-\delta} \dots \quad (278)$$

Эта величина имеет точно такой же вид, как выражение (274), с той только разницей, что теперь цикл величин $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, вообще говоря, не является конечным. Тем не менее, если продолжить ряд этих величин достаточно далеко, мы во всяком случае придем к члену, основание которого снова близко к α , так что разность между выражением (278) и выражением, замыкающимся на себя, можно сделать сколь угодно малой. Правда, если в результате столкновения движение обеих молекул не изменяется, то может случиться, что одна из величин $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ равна соседней величине; но если только выбрать b не таким большим, чтобы это имело место при большинстве соударений, то большинство этих величин будет также совершенно отлично от обеих соседних, и следовательно, большинство дробей, в виде произведения которых можно представить выражение (278) и которые все имеют вид множителя при Y в формуле (275), будет меньше 1. Таким образом, $\frac{dH}{dt}$ будет отрицательно и только в том случае равно нулю, когда для всех соударений выполняется условие (266).

§ 83. Уточнение рассматриваемого далее частного случая

В предыдущих параграфах мы доказали, что при тепловом равновесии в идеальных газах с любыми сложными молекулами для всех столкновений одинаковых и разных молекул должно выполняться уравнение (266). Правда, при доказательстве мы исключили внешние силы, однако можно провести доказательство тем же способом и допуская существование внешних сил. Далее, мы видим сразу, что уравнение (266) удовлетворяется, если только распределение состояний определяется формулой (118).

Однако совершенно общее доказательство того, что эта формула является единственным возможным решением уравнения (266), представляется невозможным; поэтому не остается, повидимому, ничего другого, как дать это доказательство в каждом отдельном частном случае. Относительно различных частных случаев здесь следует, конечно, сослаться на монографии, и лишь очень немногие из них мы сможем рассмотреть, так сказать, в качестве примера.

Проще всего получается вычисление в следующем частном случае. Дана смесь любых идеальных газов, на которые не действуют никакие внешние силы. Атомы различных молекул должны быть связаны любыми консервативными силами, для которых справедливы уравнения Лангранжа. Взаимодействие двух разных молекул одного и того же или различных сортов газа должно, однако, всегда состоять в том, что атом одной из взаимодействующих молекул и атом другой из них сталкиваются, как упругие, бесконечно мало деформируемые шары.

Вследствие бесконечно малой деформируемости молекул при каждом таком столкновении как положение сталкивающихся атомов, так и положение, величина и направление скорости остальных атомов молекул, находящихся во взаимодействии, остаются неизменными. Но так как, очевидно, до столкновения для скорости отдельного атома все направления в пространстве равноправны, вероятность происходящего определенным образом столкновения можно

вычислять точно таким же образом, как это делалось в § 3 первой части.

Ради общности мы рассмотрим столкновение, при котором обе взаимодействующие молекулы принадлежат различным сортам газа, и назовем сорт газа, к которому принадлежит одна (первая) из взаимодействующих молекул, первым сортом газа, а тот сорт, к которому принадлежит другая (вторая) молекула, вторым сортом газа. Впрочем, то же самое справедливо также, если обе молекулы принадлежат одному и тому же сорту газа.

§ 84. Решение уравнения для каждого столкновения

Пусть какой-то атом с массой m_1 , принадлежащий первой молекуле, сталкивается с каким-то атомом с массой m_2 второй молекулы. Все атомы одного сорта с первым из них мы будем называть атомами m_1 , все атомы одного сорта со вторым — атомами m_2 . Пусть c_1 и c_2 означают скорости первого и второго из сталкивающихся атомов в момент столкновения, но еще перед ударом, а γ_1 и γ_2 — скорости этих же атомов непосредственно после удара. Тогда значения c_1 и c_2 совершенно произвольны. γ_1 также может принимать произвольное значение, лежащее между нулем и

$$\sqrt{c_1^2 + \frac{m_2 c_2^2}{m_1}}, \quad (279)$$

и только γ_2 должно в силу уравнения живой силы равняться

$$\sqrt{c_2^2 + \frac{m_1}{m_2}(c_1^2 - \gamma_1^2)},$$

так как за время столкновения, вследствие его малой продолжительности, ни у одной из молекул энергия заметно не изменится.

Обозначим через

$$f_1(c_1) du_1 dv_1 dw_1$$

число тех атомов m_1 во всем газе, для которых три со-

ставляющие скорости их центра в трех координатных направлениях лежат в пределах

$$u_1 \text{ и } u_1 + du_1, \quad v_1 \text{ и } v_1 + dv_1, \quad w_1 \text{ и } w_1 + dw_1, \quad (280)$$

в то время как все другие переменные, определяющие состояние движения молекулы, могут иметь все вообще возможные значения. Поскольку для направления скорости этого атома все направления в пространстве равноправны, коэффициент при произведении дифференциалов является, очевидно, функцией только c_1 и потому обозначен через $f_1(c_1)$.

Аналогично пусть

$$f_2(c_2) du_2 dv_2 dw_2$$

означает число атомов m_2 в газе, для которых составляющие скорости их центра в координатных направлениях лежат между пределами

$$u_2 \text{ и } u_2 + du_2, \quad v_2 \text{ и } v_2 + dv_2, \quad w_2 \text{ и } w_2 + dw_2, \quad (281)$$

также без ограничения пределов для прочих переменных, определяющих состояние соответствующей молекулы.

Тогда для рассматриваемого нами столкновения уравнение (266) сводится к

$$f_1(c_1)f_2(c_2) = f_1(\gamma_1)f_2\left(\sqrt{c_2^2 + \frac{m_1}{m_2}(c_1^2 - \gamma_1^2)}\right). \quad (282)$$

Так как это уравнение должно выполняться для всех возможных значений переменных c_1 , c_2 и γ_1 , удовлетворяющих уравнению живой силы, из него следует, как показывает простое вычисление (ср. также часть I, § 7):

$$f_1(c_1) = A_1 e^{-hm_1 c_1^2},$$

$$f_2(c_2) = A_2 e^{-hm_2 c_2^2}.$$

Эти формулы вместе с условием, что для направления скорости все направления в пространстве равноправны, вполне определяют вероятность различных составляющих скорости. Если все атомы всех молекул могут сталкиваться

друг с другом, то для всех них h должно иметь одинаковое значение. Таким образом, средняя живая сила для всех атомов и, как легко показать из равноправия всех направлений скорости, также и для поступательного движения центра тяжести всех молекул одинакова и равна средней живой силе одного атома. Коэффициенты A_1 и A_2 являются постоянными; они были бы, однако, функциями остальных определяющих состояние молекулы переменных и принятых для них пределов, если бы эти переменные могли принимать не все возможные значения, но только определенные значения, заключенные между заданными пределами.

Частным случаем является такой, когда молекулы двухатомны, а атомы являются жесткими шарами, которые подобно шарам так называемой гимнастической гантели соединены с помощью соединительной штанги в жесткую систему¹⁾. Если считать сначала соединительную штангу упругой, то, конечно, нужно будет принять радиальные колебания атомов по отношению друг к другу. Но затем можно перейти к предельному случаю, когда деформируемость штанги стремится к нулю и, следовательно, амплитуда этих колебаний так мала, что, точно так же как и вращательное движение вокруг линии, соединяющей центры атомов, она за доступное для наблюдения время не приходит в тепловое равновесие с прочими движениями.

Тогда результат находится в полном согласии с ранее полученным, где мы для отношения теплоемкостей получили значение 1,4.

Точно так же мы получим другой частный случай, если представим себе молекулы как жестко связанные системы трех или большего числа жестких шаров. Тогда мы получим случай, для которого уже раньше отношение теплоемкостей получилось равным $1\frac{1}{3}$. Впрочем, не представило бы труда отдельно рассмотреть эти случаи *in extenso*, а также найти вероятность различных комбинаций значений координат в общем случае, рассмотренном

¹⁾Cp. Ramsay, Les gaz de l'atmosphère, Paris, 1898, стр. 172.

в предыдущих параграфах и в начале этого параграфа. Мы не будем, однако, здесь входить в это более подробно, но зато в качестве примера исследования затруднительных случаев остановимся на следующем частном случае.

§ 85. Сталкиваются атомы только одного сорта

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из одинаковых молекул. Пусть каждая молекула состоит из двух разных атомов с массами m_1 и m_2 (атомы первого и второго сорта). В отношении внутримолекулярного движения оба атома каждой молекулы пусть ведут себя, как материальные точки, сконцентрированные в центрах атомов, и действуют друг на друга с силой, направленной вдоль соединяющей их линии и являющейся функцией расстояния между ними. Внутримолекулярные движения должны, следовательно, являться обыкновенными центральными движениями¹⁾. Взаимодействие же двух разных молекул должно состоять в том, что каждые два атома первого сорта с массами m_1 соударяются как бесконечно мало деформируемые упругие шары; но между атомами первого и второго сорта, если они принадлежат разным молекулам, так же как и между атомами второго сорта, никакое взаимодействие не должно иметь места [40].

Тогда, применяя рассуждения, подобные приведенным в предыдущих параграфах, мы получим для атомов первого сорта уравнение, аналогичное уравнению (282), из которого вытекает:

$$f_1(c_1) = Ae^{-hm_1c_1^2}. \quad (283)$$

Здесь, так же как и там, u_1 , v_1 , w_1 являются составляющими скорости атома первого сорта; $f_1(c_1) du_1 dv_1 dw_1$ равно числу атомов первого сорта всего газа, для которых u_1 , v_1 , w_1 лежат в пределах (280); A может зависеть еще от пределов, принятых для прочих переменных, определяющих состояние молекулы.

¹⁾ Boltzmann, Vorlesungen über die Principe der Mechanik, §§ 20—24. [См. также Г. К. Суслев, Теоретическая механика, гл. XIX. *Ред.*]

Такой вывод нельзя, однако, применять к атомам второго сорта, так как они никогда не сталкиваются с атомами других молекул. Здесь, следовательно, нам придется рассматривать вероятности различных траекторий и фаз движения при центральном движении.

§ 86. Определение вероятности различного рода центральных движений

Мы обозначили уже через c_1 и c_2 абсолютные скорости первого и второго атомов в какой-то момент времени. Пусть ρ означает расстояние между их центрами в тот же момент; α_1 и α_2 означают углы, которые образуют направления c_1 и c_2 с направлением прямой ρ , проведенной от первого атома ко второму; наконец, пусть β будет угол между двумя плоскостями, каждая из которых проходит через прямую ρ и, кроме того, одна проходит через направление c_1 , а другая — через направление c_2 .

Полная энергия молекулы равна

$$L = \frac{m_1 c_1^2}{2} + \frac{m_2 c_2^2}{2} + \varphi(\rho), \quad (284)$$

где φ является силовой функцией действующей центральной силы. Удвоенная секториальная скорость атома m_2 относительно m_1 в плоскости траектории равна

$$K = \rho \sqrt{c_1^2 \sin^2 \alpha_1 + c_2^2 \sin^2 \alpha_2 - 2c_1 c_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta}. \quad (285)$$

Помноженная на $m_1 + m_2$ скорость центра тяжести молекулы равна

$$G = \sqrt{m_1^2 c_1^2 + m_2^2 c_2^2 + 2m_1 m_2 c_1 c_2 (\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta)} \quad (286)$$

и ее составляющая, перпендикулярная к плоскости траектории,

$$H = \frac{c_1 c_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin \beta}{\sqrt{c_1^2 \sin^2 \alpha_1 + c_2^2 \sin^2 \alpha_2 - 2c_1 c_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta}}. \quad (287)$$

Обозначим через

$$\Phi(K, L, G, H) dK dL dG dH$$

число молекул в единице объема, для которых K, L, G, H лежат между пределами

$$K \text{ и } K + dK, \quad L \text{ и } L + dL, \quad G \text{ и } G + dG, \\ H \text{ и } H + dH.$$

Число молекул, для которых, кроме того, еще и ρ лежит между ρ и $\rho + d\rho$, будет

$$\left(\Phi dK dL dG dH \frac{d\rho}{\sigma} \right) : \int_{\rho_0}^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sigma} = \Psi dK dL dG dH \frac{d\rho}{\sigma}.$$

При этом $\sigma = \frac{d\rho}{dt}$; $\int_{\rho_0}^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sigma}$ равно времени, которое протекает от перицентра до апоцентра, т. е. это заданная функция K, L, G, H ; $\Psi = \Phi : \int_{\rho_0}^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sigma}$ тоже является функцией этих четы-

рех величин. Если ограничиться теми молекулами, для которых, во-первых, также последняя линия апсид траектории образует с прямой, проведенной в плоскости траектории параллельно неподвижной плоскости, угол, лежащий между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, во-вторых, обе плоскости, проведенные через скорость центра тяжести нормально к плоскости траектории и параллельно неподвижной прямой Γ , образуют угол, лежащий между ω и $\omega + d\omega$, и, наконец, в-третьих, направление скорости центра тяжести находится внутри конуса с заданным направлением и бесконечно малым раствором $d\lambda$, то следует еще умножить на $d\varepsilon d\omega d\lambda : 16\pi^3$. Таким образом, число молекул в газе, удовлетворяющих всем этим условиям, равно

$$\Psi \frac{1}{16\pi^3 \sigma} dK dL dG dH d\rho d\varepsilon d\omega d\lambda. \quad (288)$$

Обозначив через g и $g + dg$, h и $h + dh$, k и $k + dk$ пределы, между которыми лежат составляющие скорости центра тяжести этих молекул относительно неподвижных прямоугольных осей координат, имеем:

$$G^2 dG d\lambda = dg dh dk.$$

Будем теперь g , h и k считать постоянными, проведем через центр первого атома прямоугольную систему координат, ось z которой направлена вдоль скорости G , обозначим координаты и составляющие скорости второго атома относительно этой системы через $x_3, y_3, z_3, u_3, v_3, w_3$ и преобразуем эти шесть переменных в $K, L, H, \rho, \epsilon, \omega$. С этой целью проведем через центр первого атома вторую систему координат; координаты и составляющие скорости второго атома относительно нее обозначим через $x_4, y_4, z_4, u_4, v_4, w_4$. Пусть ось z второй системы направлена перпендикулярно к плоскости траектории, а ось x — вдоль линии пересечения этой плоскости со старой плоскостью xu . Тогда

$$H = G \sin \vartheta,$$

если $90^\circ - \vartheta$ есть угол между обеими осями z ; следовательно, поскольку G постоянно,

$$dH = G \cos \vartheta d\vartheta.$$

Наконец, обозначим угол между обеими осями x через ω , так как он отличается от ранее так же обозначенного угла во всяком случае только на величину, которую сейчас следует считать постоянной. Мы имеем:

$$\begin{aligned} z_4 &= x_3 \cos \vartheta \sin \omega + y_3 \cos \vartheta \cos \omega + z_3 \sin \vartheta, \\ w_4 &= u_3 \cos \vartheta \sin \omega + v_3 \cos \vartheta \cos \omega + w_3 \sin \vartheta. \end{aligned}$$

Оба эти выражения должны обратиться в нуль, так как плоскость $x_4 y_4$ является плоскостью траектории. С помощью этих двух уравнений можно сначала при постоянных x_3, y_3, u_3, v_3 ввести ϑ, ω вместо z_3, w_3 и найти

$$dz_3 dw_3 = (y_3 u_3 - x_3 v_3) \frac{\cos \vartheta}{\sin^3 \vartheta} d\vartheta d\omega.$$

Далее,

$$\begin{aligned}x_4 &= x_3 \cos \omega - y_3 \sin \omega, \\y_4 \sin \vartheta &= x_3 \sin \omega + y_3 \cos \omega,\end{aligned}$$

и аналогичные уравнения получаются для u_4 , v_4 . Отсюда следует:

$$y_3 u_3 - x_3 v_3 = \sin \vartheta (y_4 u_4 - x_4 v_4) = K \sin \vartheta,$$

а при постоянных ϑ и ω

$$dx_4 dy_4 \sin \vartheta = dx_3 dy_3; \quad du_4 dv_4 \sin \vartheta = du_3 dv_3,$$

откуда

$$dx_3 dy_3 dz_3 du_3 dv_3 d\omega_3 = K \cos \vartheta dx_4 dy_4 du_4 dv_4 d\vartheta d\omega.$$

Обозначим, как и прежде, через σ и τ составляющие скорости движения второго атома относительно первого в направлении ρ и перпендикулярно к нему; тогда при постоянных x_4 и y_4

$$d\sigma d\tau = du_4 dv_4,$$

$$K = \rho\tau, \quad L = L_g + \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)}(\sigma^2 + \tau^2) + \varphi(\rho),$$

$$dK dL = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \rho \, d\sigma d\tau,$$

где L_g означает энергию движения центра тяжести, которая рассматривается теперь как постоянная. Если, наконец, ψ означает угол между ρ и последней линией апсид, то имеем:

$$x_4 = \rho \cos(\varepsilon + \psi) \quad y_4 = \rho \sin(\varepsilon + \psi),$$

причем ψ является функцией ρ , K и L ; две последние величины теперь постоянны, откуда следует:

$$\rho \, d\rho \, d\varepsilon = dx_4 dy_4.$$

Собирая все это, получим:

$$dx_3 dy_3 dz_3 du_3 dv_3 d\omega_3 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{K}{\sigma} dK dL dH d\rho d\omega d\varepsilon,$$

и видно сразу, что если x , y , z являются координатами второго атома относительно проходящей через центр

первого атома системы координат, оси которой параллельны первоначально выбранным совершенно произвольным осям координат, то точно так же

$$dx dy dz du_2 dv_2 dw_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{K}{\sigma} dK dL dH d\rho d\omega d\epsilon.$$

Если подставить это в выражение (288) и учесть, что при постоянных u_2, v_2, w_2

$$dg dh dk = \frac{m_1^3}{(m_1 + m_2)^3} du_1 dv_1 dw_1,$$

то мы найдем для числа молекул в единице объема, для которых переменные $x, \dots, w_2$ лежат между x и $x + dx, \dots, w_2$ и $w_2 + dw_2$, выражение

$$\frac{1}{16\pi^3} \frac{m_1^4 m_2}{(m_1 + m_2)^4} \frac{\Psi}{KG^2} dx dy dz du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2. \quad (289)$$

Это число мы приравняем

$$F = Be^{-h(m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 + 2\varphi(\rho))}. \quad (290)$$

С одной стороны, согласно (283), B может быть только функцией c_2, ρ и α_2 ; с другой, согласно (289), оно может быть только функцией K, L, G и H . Следовательно, B должно быть такой функцией этих последних переменных, которая совершенно не зависит от значений c_1, α_1 и β и является лишь функцией c_2, ρ и α_2 . Если положить, таким образом, $B = f(K, L, G, H)$, то при подстановке вместо K, L, G, H значений с (284) по (287) эта функция должна стать совершенно независимой от c_1, α_1 и β . Поскольку это должно быть справедливо для всех значений c_2, ρ и α_2 , мы положим сначала $c_2 = 0$; тогда

$$K = \rho c_1 \sin \alpha_1, \quad L = \frac{m_1 c_1^2}{2} + \varphi(\rho), \quad G = m_1 c_1, \quad H = 0,$$

и следовательно,

$$B = f\left(\rho c_1 \sin \alpha_1, \quad \frac{m_1 c_1^2}{2} + \varphi(\rho), \quad m_1 c_1, \quad 0\right).$$

Так как это не должно зависеть от c_1 и α_1 , то K совсем не должно входить в f , а L и G могут входить только в комбинации $2m_1L - G^2$. Последнее сразу становится ясным, если представить себе, что в f вместо двух переменных L и G введены $2m_1L - G^2$ и G . Мы получим таким образом:

$$B = f(2m_1L - G^2, H),$$

и после подстановки общих значений с (284) по (287):

$$B = f \left[m_1(m_1 - m_2)c_1^2 + 2m_1\varphi(\rho) - \right. \\ \left. - 2m_1m_2c_1c_2(\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta), \right. \\ \left. \frac{c_1^2c_2^2 \sin^2 \alpha_1 \sin^2 \alpha_2 \sin^2 \beta}{c_1^2 \sin^2 \alpha_1 + c_2^2 \sin^2 \alpha_2 - 2c_1c_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta} \right].$$

Это должно быть совершенно независимо от c_1 , α_1 и β . Сразу видно, что тогда обе величины под знаком функции вообще не зависят друг от друга, а следовательно, B должно быть постоянной. Но тогда и в самом деле формула (290) является частным случаем формулы (118).

Другой частный случай, исследование которого не представляет принципиальных трудностей, состоит в том, что молекулы являются произвольными жесткими телами, либо имеющими форму тел вращения, либо не имеющими таковой. Я боюсь, однако, что и без того затратил уже слишком много времени на многословные расчеты частных случаев и предпочитаю поэтому все дальнейшие частные задачи сберечь для докторских диссертаций.

§ 87. Предположения о начальных состояниях

Если газ окружен жесткими стенками и первоначально часть его находилась в видимом движении относительно остальной массы газа, то вследствие внутреннего трения он вскоре приходит в состояние покоя. Если два сорта газа первоначально не были смешаны, но свободно соприкасались друг с другом, то они смешиваются, даже если более легкий вначале находился сверху; вообще, если газ

или система нескольких сортов газа находилась первоначально в каком-то маловероятном состоянии, то с течением времени всегда наступает наиболее вероятное при заданных внешних условиях состояние, которое и сохраняется в течение всего последующего времени наблюдения. Для доказательства того, что это является необходимым следствием кинетической теории газов, мы воспользовались определенной и исследованной в этой главе величиной H . Мы доказали, что в результате движения газовых молекул друг относительно друга эта величина всегда уменьшается. Сдерживающаяся в этом односторонность процесса, очевидно, не является следствием уравнений движения, которым подчиняются молекулы. Действительно, эти уравнения не меняются, если время изменяет свой знак. Эта односторонность создается, напротив, исключительно начальными условиями.

Это, однако, не следует понимать так, что для любого опыта следует каждый раз предполагать, что имеют место вполне определенные начальные условия, а не противоположные, столь же возможные; напротив, достаточно единого основного предположения о первоначальных свойствах механической картины вселенной, и из него затем уже вытекает с логической необходимостью, что где бы тела ни вступали во взаимодействие, должны возникать правильные начальные условия. Действительно, наша теория требует только, что всякий раз, когда тела вступают во взаимодействие, начальное состояние образованной из них системы должно быть совершенно исключительным по своим свойствам (упорядоченным, маловероятным); такими свойствами должны обладать лишь очень немногие состояния этой механической системы при данных внешних механических условиях. Этим и объясняется, что система принимает со временем состояние, которым более не присущи такие свойства и которые мы называем неупорядоченными. Так как большинство состояний системы не упорядочены, мы называем их также вероятными состояниями.

Упорядоченное начальное состояние относится к неупорядоченному не так, как определенное состояние к состоянию, ему противоположному (возникающему из него одним только обращением направления всех скоростей); состояние,

противоположное упорядоченному, является всегда снова упорядоченным состоянием.

Установившееся наиболее вероятное состояние, которое мы назовем состоянием максвелловского распределения скоростей, так как Максвелл впервые нашел для него математическое выражение в частном случае, не является исключительным единичным состоянием, которому противостоит в бесконечное число раз больше нематвелловских распределений скоростей; оно, напротив, характеризуется тем, что большинство всех вообще возможных состояний имеет характерные свойства максвелловского распределения состояний, и, по сравнению с ними, число возможных распределений скоростей, значительно отличающихся от максвелловского, исчезающе мало. При этом критерий одинаковой возможности или одинаковой вероятности различных распределений состояний дает всегда теорема Лиувилля.

Для того чтобы объяснить, почему сделанные при этих предположениях вычисления соответствуют наблюдаемым в действительности процессам, следует принять, что чрезвычайно сложная механическая система представляет хорошую картину вселенной, если предположить, что она как целое, или, по крайней мере, чрезвычайно большая окружающая нас часть ее, находилась первоначально в весьма упорядоченном, а следовательно, в весьма невероятном состоянии. Если это имеет место, то где бы ни вступали во взаимодействие две или несколько малых частей ее, система, образованная из них, первоначально должна находиться в упорядоченном состоянии и, будучи предоставлена самой себе, должна стремиться к неупорядоченному, наиболее вероятному состоянию [41].

§ 88. О возвращении системы к прежнему состоянию

К этому мы добавим еще следующее.

1. Характерное различие между упорядоченным и неупорядоченным состояниями обуславливается отнюдь не знаком у времени. Если в том состоянии, которое мы приняли в качестве начального состояния механической картины вселенной, в точности обратить направления всех скоро-

стей, не меняя их величину и положение частей системы, или, иными словами, если проследить за состояниями системы в обратном направлении, то точно так же мы имели бы сначала маловероятное состояние и с течением времени приходили бы ко все более вероятным состояниям. Только за те промежутки времени, которые ведут от очень маловероятного начального состояния к много более вероятному более позднему состоянию, состояния в положительном направлении времени изменяются иначе, чем в отрицательном.

2. Переход от упорядоченного к неупорядоченным состояниям лишь крайне вероятен. Также и обратный переход имеет известную вычислимую, хотя и невообразимо малую вероятность, которая действительно стремится к нулю только в предельном случае, когда число молекул становится бесконечным. Следовательно, то, что замкнутая система, состоящая из конечного числа молекул, первоначально находившаяся в упорядоченном состоянии и затем перешедшая к неупорядоченному, по прошествии невообразимо длительного при большом числе молекул времени должна снова принимать упорядоченные состояния, не только не опровергает нашу теорию, но даже является ее подтверждением.

Не следует, однако, представлять себе дело таким образом, что два газа, которые первоначально находились несмешанными в сосуде с абсолютно гладкими индифферентными стенками емкостью $\frac{1}{10}$ литра, смешиваются, через несколько дней снова разделяются, затем снова смешиваются и т. д. Напротив, согласно тем же принципам, по которым я сделал аналогичный расчет в *Wied. Ann.* 57, 783 (1896), получается, что после первого смешения снова произошло бы сколько-нибудь заметное разделение лишь спустя время, несравненно много большее чем $10^{10^{10}}$ лет^[42]. Легко понять, что это практически означает никогда, если учесть, что согласно законам вероятностей в этом промежутке времени должно было бы содержаться много лет, в течение которых в результате одного лишь случая все жители большого города в один и тот же день совершили бы самоубийство, или во всех его зданиях возник бы пожар, тогда

как страховые общества, в полном согласии с действительностью, не принимают во внимание такие случаи. Если даже много более слабую маловероятность не отождествлять практически с невозможностью, то никто не может быть уверен в том, что за сегодняшним днем последует ночь, а за нею снова день.

Мы здесь уделяли внимание главным образом процессам в газах и для этого случая вычисляли функцию H . Однако законы вероятностей, которым подчиняются движения атомов в твердых и капельно-жидких телах, очевидно, в этом отношении качественно не отличаются от законов, справедливых для газов, так что вычисление функции H , соответствующей энтропии, для твердых и капельно-жидких тел хотя и связано, быть может, с большими математическими трудностями, но не содержит ничего принципиального [43].

§ 89. Связь со вторым началом теории тепла

Таким образом, если представить себе вселенную в виде составленной из чрезвычайно многочисленных атомов громадной механической системы, которая вышла из очень упорядоченного начального состояния и в настоящее время еще находится в основном в упорядоченном состоянии, то мы получим отсюда следствия, которые фактически находятся в полном согласии с наблюдаемыми явлениями, хотя с чисто теоретической, я бы сказал, философской, точки зрения это представление, по сравнению с представлениями общей термодинамики, стоящей на чисто феноменологической точке зрения, содержит некоторые новые стороны. Общая термодинамика исходит из того, что, насколько можно судить на основании имеющегося опыта, все процессы природы оказываются необратимыми. Поэтому в согласии с принципами феноменологии общая термодинамика формулирует второе начало прежде всего так, что утверждается безусловная необратимость всех процессов природы в качестве так называемой аксиомы, точно так же как общая физика, стоящая на чисто феноменологической точке зрения, утверждает как аксиому бесконечную делимость материи,

Подобно тому как дифференциальные уравнения теории упругости и гидродинамики, в основе которых лежит эта последняя аксиома, всегда останутся основой феноменологического описания большой группы явлений природы, как простейшие приближенные выражения фактов, точно так же это относится и к формулам общей термодинамики. Никогда никому не пришло бы в голову требовать, чтобы от этих формул совершенно отказались ради молекулярной теории. Однако надо избегать и противоположной крайности — возведения в догму одной только убаюкивающей феноменологии.

Точно так же, как дифференциальные уравнения представляют лишь математический метод вычисления и их подлинный смысл можно понять только с помощью представлений, основанных на большом конечном числе элементов¹⁾, наряду с общей термодинамикой и не умаляя ее важности, которая никогда не может поколебаться, развитие механических представлений, делающих ее наглядной, способствует углублению нашего познания природы, причем не вопреки, а именно благодаря тому, что они не во всех пунктах совпадают с общей термодинамикой, но открывают возможности новых точек зрения. Так, общая термодинамика придерживается безусловной необратимости всех без исключения процессов природы. Она принимает функцию (энтропию), значение которой при всяком событии природы может изменяться лишь односторонне, например увеличиваться. Следовательно, любое более позднее состояние вселенной отличается от любого более раннего существенно большим значением энтропии. Разность между энтропией и ее максимальным значением, которая является двигателем всех процессов природы, становится все меньше. Несмотря на неизменность полной энергии, ее способность к превращениям становится, следовательно, все меньше, события

¹⁾ Boltzmann, Die Unentbehrlichkeit der Atomistik i. d. Naturwissenschaft, Wien, Sitzungsber. (II) 105, 907 (1896); Wied. Ann. 60, 231 (1897). Ueber die Frage nach der Existenz der Vorgänge in der unbelebten Natur, Wien, Sitzungsber. (II) 106, 83 (Januar 1897).

природы становятся все более вялыми и всякий возврат к прежнему количеству энтропии исключается.

Нельзя утверждать, что это следствие противоречит опыту, так как оно выходит за пределы наших современных знаний, но, вполне признавая осторожность, необходимую при таких выходящих за пределы опыта заключениях в масштабе вселенной, нужно все же согласиться с тем, что оно мало удовлетворительно и желательно было бы найти выход, удовлетворительный во всех отношениях, независимо от того, представляем ли мы себе время бесконечным или циклически замкнутым. В любом случае мы предпочли бы рассматривать существующую на опыте его односторонность лишь как видимость, происходящую от ограниченности нашей точки зрения.

§ 90. Применение ко вселенной

Но можно ли совместить наблюдаемую на опыте необратимость хода всех известных нам процессов природы с идеей неограниченности явлений природы, заданную нам односторонность течения времени с его бесконечностью или циклической замкнутостью? Тот, кто хотел бы ответить на этот вопрос в утвердительном смысле, должен был бы в качестве картины вселенной воспользоваться системой, изменения которой во времени даются уравнениями, в которых положительное и отрицательное направления времени равноправны и которые, тем не менее, благодаря специальному предположению объясняют видимость необратимости в течение длительных промежутков времени. Это получается как раз при атомистическом мировоззрении.

Можно представить себе вселенную как механическую систему, состоящую из громадного числа составных частей и с громадной продолжительностью существования, так что размеры нашей системы неподвижных звезд ничтожны по сравнению с протяженностью вселенной, и времена, которые мы называем эрами, ничтожны по сравнению с длительностью ее существования. Тогда во вселенной, которая в общем везде находится в тепловом равновесии, т. е. мертва, то тут, то там должны существовать сравнительно

небольшие области протяженности нашего звездного пространства (назовем их единичными мирами), которые в течение сравнительно короткого времени эры значительно отклоняются от теплового равновесия, причем одинаково часты такие, в которых вероятность состояния увеличивается, и такие, в которых она уменьшается. Следовательно, для вселенной оба направления времени неразличимы, так же как в пространстве не существует верха и низа. Но так же, как в определенной точке земной поверхности направление к центру земли определяется, как направление книзу, живое существо, находящееся в определенной фазе времени такого единичного мира, будет определять направление времени к менее вероятным состояниям иначе, чем противоположное направление (первое — как прошлое, начало, второе — как будущее, конец), и в соответствии с таким наименованием для него небольшие, изолированные от вселенной, области «сначала» будут всегда находиться в маловероятном состоянии. Этот метод кажется мне единственным методом, при котором можно представлять себе второе начало, тепловую смерть каждого единичного мира, без одностороннего изменения всей вселенной от определенного начала к заключительному конечному состоянию [44].

Никто, конечно, не станет считать подобные умозрения ни важными открытиями, ни, тем более, как это делали древние философы, высшей целью науки. Однако законно ли высмеивать их как нечто совершенно бессмысленное — в этом можно сомневаться. Кто знает, не расширяют ли они круг наших представлений и, делая мышление более гибким, не способствуют ли познанию действительности?

То, что в природе переход от вероятного к маловероятному состоянию происходит не так же часто, как обратный переход, можно было бы удовлетворительно объяснить, предположив, что вся окружающая нас вселенная находилась в очень маловероятном начальном состоянии, в результате которого любая система вступающих во взаимодействие тел также первоначально находится, вообще говоря, в маловероятном состоянии. Но на это можно возразить, что в различных местах должен также происходить и быть наблюдаемым переход от вероятных к маловероятным

состояниям. На это дают ответ как раз только что приведенные космологические рассуждения. Из численных данных о невообразимой редкости перехода от вероятного к менее вероятному состоянию, разыгрывающегося в подающихся наблюдению областях в течение доступного наблюдению времени, становится ясным, что такой процесс в пределах того, что мы называли в космологических рассуждениях единичным миром, в частности в нашем единичном мире, так исключительно редок, что всякая возможность его наблюдения исключена.

Однако во всей вселенной, являющейся совокупностью всех единичных миров, процессы с обратной последовательностью, в самом деле, имеют место. Только существа, быть может наблюдающие, эти процессы, считают время снова движущимся от маловероятных к более вероятным состояниям, и никогда нельзя будет открыть, считают ли они время противоположно нам, так как они отделены от нас во времени эрами, в пространстве $10^{10^{10}}$ расстояниями до Сириуса и, вдобавок, их язык не имеет никакого отношения к нашему.

Конечно, этому можно улыбаться, но нужно согласиться с тем, что развитая здесь картина мира возможна, что она свободна от внутренних противоречий, а также полезна тем, что открывает перед нами новые точки зрения и побуждает нас во многом не только к умозрениям, но и к экспериментам (например, исследования границы делимости, величины радиуса действия и связанных с ними отклонений от уравнений гидродинамики, диффузии, теплопроводности и т. д.), к которым не могла бы повести никакая другая теория.

§ 91. Применение исчисления вероятностей в молекулярной физике

Допустимость указанных в предшествующем применений исчисления вероятностей была подвергнута сомнению. Но так как исчисление вероятностей оправдало себя в столь многих частных случаях, я не вижу никаких оснований, по которым оно не могло бы быть применимым также и

в процессах природы более общего характера. Конечно, применимость исчисления вероятностей к молекулярному движению в газах нельзя строго вывести из дифференциальных уравнений для движения их молекул. Она вытекает скорее из многочисленности газовых молекул и из большой длины их путей, благодаря чему свойства газа в точке, в которой молекула испытывает столкновение, совершенно не зависят от его свойств в точке, в которой она столкнулась в предыдущий раз. Правда; полная независимость может получаться только по истечении бесконечного времени при бесконечном числе газовых молекул. При конечном числе молекул, движущихся в неизменном сосуде с идеально гладкими индифферентными стенками, максвелловское распределение скоростей никогда не будет получаться абсолютно точно и сколь угодно долго¹⁾.

Практически, однако, от стенок всегда будут исходить возмущения, которые уничтожают всякую периодичность, обусловленную конечным числом молекул. Во всяком случае, применимость исчисления вероятностей к теории газов никогда не была опровергнута; возникающей в эрах периодичностью движения конечной замкнутой системы она скорее даже подтверждается, а так как таким путем мы приходим к вполне согласующейся картине вселенной, побуждающей нас к умозрениям и экспериментам, в теории газов его безусловно следует применять.

Впрочем, мы видим, что исчисление вероятностей играет в физике еще иную роль. Вычисление погрешностей знаменитым методом Гаусса оправдывает себя в чисто физических процессах, так же как расчеты страхования в статистических. То, что в оркестре звучания унисона законо-

¹⁾ Из относящейся сюда литературы я приведу лишь: Loschmidt, Ueber den Zustand des Wärmegleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwere, Wiener Sitzungsber. (II) 73, 139 (1876); Boltzmann, Wiener Sitzungsber (II) 75, 67 (1877); 76, 373 (1878); 78, 740 (1878); Almanach der Wiener Akademie, 1886; Nat. 51, 413 (28 Febr. 1895); I часть этой книги, стр. 67; Wied. Ann. 57, 773 (1896); 60, 392 (1897); Klein's math. Ann. 50, 325 (1898); Burbury, Nat. 22 (Nov. 1894); Bryan, Amer. Journ. 19, 283; Zermelo, Wied. Ann. 57, 485 (1896); 59, 793 (1896).

мерно усиливаются и подчас случайно не уничтожаются интерференцией, обусловливается законами вероятностей, которые также объясняют природу неполяризованного света.

Так как у нас любят сейчас представлять время, когда наши воззрения на природу станут совершенно иными, мне хочется еще упомянуть, что основные уравнения движения для отдельных молекул могут оказаться лишь приближенными формулами, дающими средние значения, которые вытекают согласно исчислению вероятностей из совместного действия очень большого количества отдельных движущихся частиц, составляющих окружающую среду, так же как, например, в метеорологии законы всегда справедливы лишь для средних значений, получающихся только из длинного ряда наблюдений согласно исчислению вероятностей. Конечно, эти частицы должны быть так многочисленны и двигаться так быстро, что уже за миллионную долю секунды мы получили бы правильные средние значения [46].

§ 92. Вывод теплового равновесия путем обращения времени

С последними рассуждениями связан вывод уравнения (266), который был сначала намечен Максвеллом¹⁾ и затем развит несколько далее Планком²⁾. Представим себе смесь любого количества любых идеальных газов, заключенных между неподвижными жесткими индифферентными стенками, которую мы назовем нашей механической системой. Пусть положение всех частей молекулы одного сорта газа, который мы назовем первым, определяется μ координатами $p_1, p_2, \dots, p_\mu$, положение молекулы другого (второго) сорта определяется ν координатами $p_{\mu+1}, p_{\mu+2}, \dots, p_{\mu+\nu}$. Пусть $q_1, q_2, \dots, q_{\mu+\nu}$ означают соответствующие моменты.

Мы предположим, что за исключением небольшого числа сингулярных состояний все начальные состояния

¹⁾ Phil. mag. (IV) 35, 187 (1868); Scient. Pap. II, стр. 45.

²⁾ Sitzungsber. d. bair. Acad. 24 (Nov. 1894); Wied. Ann. 35, 221 (1895).

приводят постепенно к вероятным состояниям, в которых затем система постоянно пребывает в течение времени, которое огромно по сравнению с периодами времени, в течение которых она находится в маловероятных состояниях. При всех вероятных состояниях средние значения различных величин во всех, даже малых областях, должны быть одинаковы, хотя в остальном отдельные молекулы могут быть распределены самым различным образом и находиться в самых различных состояниях.

Мы будем понимать теперь под

$$f_1(p_1, p_2, \dots, q_\mu) dp_1 dp_2 \dots dq_\mu \quad (290a)$$

вероятность того, что для молекулы первого сорта переменные

$$p_1, p_2, \dots, q_\mu \quad (291)$$

лежат между пределами

$$p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ и } p_2 + dp_2, \dots, q_\mu \text{ и } q_\mu + dq_\mu, \quad (292)$$

и определим это следующим образом. Рассмотрим нашу систему в течение длительного времени T , в течение которого она постоянно находится в вероятных состояниях. Тогда отношение суммы всех отрезков времени, в течение которых переменные (291) для какой-то молекулы первого сорта лежат между пределами (292), ко всему времени T , умноженному на число молекул первого сорта, является определением вероятности того, что переменные (291) лежат для молекулы первого сорта между пределами (292) [48].

При этом во время T могут быть включены также такие промежутки, в течение которых система находится в маловероятных состояниях, так как такие промежутки все равно крайне редки. Нужно исключить только сингулярные состояния, которые в течение длительного времени отклоняются от вероятных. Если в течение короткого времени одновременно для двух или трех молекул первого сорта переменные (291) лежат между пределами (292), то эти моменты времени следует засчитывать дважды или, соответственно, трижды.

Аналогично выражению (290) пусть

$$f_2(p_{\mu+1}, p_{\mu+2}, \dots, q_{\mu+v}) dp_{\mu+1} dp_{\mu+2} \dots dq_{\mu+v} \quad (293)$$

означает вероятность того, что для молекулы второго сорта переменные

$$p_{\mu+1}, p_{\mu+2}, \dots, q_{\mu+v} \quad (294)$$

лежат между пределами

$$p_{\mu+1} \text{ и } p_{\mu+1} + dp_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+v} \text{ и } q_{\mu+v} + dq_{\mu+v}. \quad (295)$$

Пусть теперь пределы (292) и (295) выбраны таким образом, что обе молекулы в данный момент еще не находятся во взаимодействии, но скоро вступят во взаимодействие. Мы назовем наступающий таким образом вид взаимодействия столкновением типа *A*. Тогда аналогично формуле (122)

$$f_1(p_1, \dots, q_\nu) f_2(p_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+v}) dp_1 \dots dq_{\mu+v} \quad (296)$$

означает вероятность того, что для пары молекул¹⁾ переменные (291) и (294) лежат между пределами (292) и (295); мы назовем ее также коротко вероятностью столкновения типа *A*.

Пусть теперь с момента, в который для какой-то пары молекул, состоящей из молекулы *B* первого сорта и молекулы *C* второго сорта, значения переменных (291) и (294) вступили в пределы (292) и (295), прошло определенное время *t*, более продолжительное, чем время, в течение которого длится взаимодействие при любом столкновении двух молекул. Пусть значения переменных (291) и (294) для молекул *B* и *C* в момент окончания времени *t* лежат между пределами

$$P_1 \text{ и } P_1 + dP_1, \dots, Q_{\mu+v} \text{ и } Q_{\mu+v} + dQ_{\mu+v}. \quad (297)$$

В конце обозначенного выше через *T* промежутка времени мы изменим направления скоростей всех составных

¹⁾ Говоря о паре молекул, мы всегда в последующем будем понимать такую пару, у которой одна молекула относится к первому, а другая — ко второму сорту.

частей всех молекул на обратные, совершенно не меняя при этом величину этих скоростей и положение составных частей. Тогда система снова пройдет в обратной последовательности через все состояния, через которые она ранее прошла в течение времени T ; мы назовем это обратным процессом, в противоположность первоначально рассмотренному изменению состояний за время T , которое мы называем прямым процессом.

При обратном процессе случай, когда для пары молекул переменные (291) и (294) лежат между пределами

$$\left. \begin{aligned} P_1 \text{ и } P_1 + dP_1, \dots, P_{\mu+\nu} \text{ и } P_{\mu+\nu} + dP_{\mu+\nu}, \\ -Q_1 \text{ и } -Q_1 - dQ_1, \dots, -Q_{\mu+\nu} \text{ и } -Q_{\mu+\nu} - dQ_{\mu+\nu}, \end{aligned} \right\} \quad (298)$$

будет происходить в точности столько же раз, сколько при прямом процессе случай, когда они лежат между пределами (292) и (295).

Предположим теперь, что в нашей системе два состояния, при которых все координаты и все величины скоростей одинаковы, но только направления последних имеют как раз противоположные значения, всегда одинаково вероятны. Мы назовем это предположение предположением А. Оно очевидно, когда молекулы представляют собой простые материальные точки или жесткие тела произвольной формы, а также и во многих иных случаях. В других случаях это, конечно, требует доказательства.

Тогда, следовательно, при обратном процессе случай, когда для пары молекул переменные лежат между пределами (297), имеет место так же часто, как при прямом процессе случай, когда они лежат между пределами (292) и (295). Но обратный процесс также складывается из очень длинного ряда состояний, причем переменные принимают самые различные значения. Эти состояния не могут, следовательно, быть исключительно или преимущественно сингулярными, а должны, напротив, в наибольшей своей части быть очень вероятными. Следовательно, различные средние значения для обратного процесса должны быть такими же, как для прямого, и вероятность того, что для пары молекул значения переменных лежат между пределами (297),

должна даваться совершенно аналогичным выражению (296) выражением

$$f_1(P_1, \dots, Q_\mu) f_2(P_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu}) dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu},$$

что, согласно сказанному, должно быть равно выражению (296). Но по теореме Лиувилля

$$dp_1 \dots dq_{\mu+\nu} = dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu},$$

откуда окончательно получается уравнение

$$\begin{aligned} f_1(p_1, \dots, q_\mu) f_2(p_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+\nu}) = \\ = f_1(P_1, \dots, Q_\mu) f_2(P_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu}). \end{aligned} \quad (299)$$

Тем самым уравнение (266) доказано для всех типов возможных столкновений.

§ 93. Доказательство с помощью циклических рядов конечного числа состояний

Если нежелательно делать предположение A , которое действительно не во всех случаях очевидно, то, как и в § 81, можно воспользоваться при доказательстве повторными циклами. Мы предположим при этом ради простоты, что все молекулы одинаковы, и рассмотрим ряд столкновений:

$$\begin{pmatrix} 2, 1 \\ 3, 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4, 3 \\ 5, 6 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 6, 5 \\ 7, 8 \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} a, a-1 \\ 1, 2 \end{pmatrix}. \quad (300)$$

Здесь и везде в последующем обозначения точно такие же, как в § 81. Вероятность первого из этих соударений равна $C_{3,4}^{2,1} w_1 w_2$, вероятность следующего из них $C_{5,6}^{4,3} w_3, w_4, \dots$. Но согласно теореме Лиувилля $C_{3,4}^{2,1} = C_{5,6}^{4,3} = C_{7,8}^{6,5} = \dots$. Если, таким образом, обозначить общую величину всех этих коэффициентов через C без всяких значков, то вероятности различных указанных в (300) столкновений равны по порядку:

$$C w_1 w_2, C w_3 w_4, C w_5 w_6, \dots, C w_{a-1} w_a.$$

Представим себе теперь весь ход изменения состояний нашей системы молекул в обратном порядке, как мы уже неоднократно делали. Мы должны получить тогда снова стационарное распределение состояний. Следовательно, вероятность любого столкновения при обратной последовательности состояний должна быть такая же, как при первоначальной. Но при обратной последовательности вероятность последнего столкновения ряда (300) равна Cw_1w_2 , предпоследнего $Cw_{a-1}w_a$ и т. д. Следовательно, должно быть

$$w_1w_2 = w_{a-1}w_a = w_{a-3}w_{a-2} = \dots = w_3w_4.$$

Так как эти уравнения должны быть справедливы для всех возможных столкновений, уравнение (266) снова доказано.

Надеюсь, что я здесь полностью развил мысль, которую Максвелл наметил уже в *Phil. mag.* (IV) 35, 187 (1868); *Scient. Pap.* II, стр. 45, в месте, которое начинается словами: «Это, таким образом, возможный вид окончательного распределения скоростей; это также и единственный его вид».



ПРИМЕЧАНИЯ РЕДАКТОРА

*

[¹] Классический труд Клаузиуса, его «Механическая теория тепла» (R. Clausius, Die mechanische Wärme-theorie), появился в 1876 г. В нем подытоживались работы Клаузиуса, которые были первым развернутым изложением основ термодинамики и кинетической теории газов. Специальной теорией тепла Больцман называет кинетическую теорию, которой посвящен последний, третий, том книги Клаузиуса. Выдержки из первого ее тома помещены в сборнике «Второе начало термодинамики» (ГТТИ, М.-Л., 1934), значительная часть третьего тома — в сборнике «Основатели кинетической теории материи» под редакцией А. К. Тимирязева (ОНТИ, М.-Л., 1937).

[²] Вводные страницы книги Больцмана являются отражением его оживленных дискуссий с махистами и «энергетиками», происходивших в конце прошлого века.

Поборники чистой феноменологии, считая, что физика должна только описывать наблюдаемые явления, т. е. ощущения наблюдателя, в те времена вообще отрицали существование атомов и молекул, как непосредственно не наблюдаемых. Они считали, что теория теплопроводности, диффузии и т. д. должна ограничиваться феноменологическими дифференциальными уравнениями; входящие в них коэффициенты теплопроводности и диффузии оставались при этом теоретически неопределенными. Кинетическая теория газов, связавшая эти явления со свойствами молекул, как объективно существующих частиц материи, шла вразрез с идеалистическими воззрениями махистов и «энергетиков».

Больцман с большим полемическим пылом выступал в защиту атомистики. Феноменологическая энергетика

осталась в дальнейшем совершенно бесплодной и никакого развития не получила.

Реакционные натурфилософские течения не смогли приостановить развитие молекулярных теорий. Работы Лоренца, Гиббса и др. являются широким развитием идей кинетической теории. Окончательный перелом наступил уже в начале двадцатого века, когда появились непосредственные экспериментальные доказательства существования атомов (брауновское движение, ионные явления), устранившие всякие сомнения.

[³] J. C. Maxwell, On stresses in rarefied gases, Phil. Trans. of Roy. Soc. I (1879); Scient Pap. II, стр. 681.

[⁴] Давая здесь качественное изложение основных представлений кинетической теории материи, Больцман предполагает, естественно, что молекулы подчиняются законам классической механики. Дальнейшее развитие атомной физики показало, что это не так. Изучение атомных явлений привело к созданию новой, квантовой механики, которая является своеобразным обобщением классической. Для макроскопических тел квантовая механика дает с большой точностью те же результаты, что и классическая, но для таких легких тел, как атомы, она приводит к качественно новым закономерностям. Тем не менее, набросанная Больцманом картина, лежащая в основе кинетической теории материи, остается в силе и в настоящее время, хотя в эту формальную схему и вкладывается сейчас совсем иное физическое содержание.

[⁵] Не следует придавать слишком большого значения такого рода высказываниям Больцмана. Хотя он и называл себя идеалистом, в действительности он был стихийным материалистом, и все его теоретические работы носят чисто материалистический характер.

[⁶] Для того чтобы теорию можно было довести до конкретных результатов, Больцману приходится делать предположения о свойствах молекул и о действующих между ними силах. Однако применимость общих методов, развиваемых Больцманом, совершенно не зависит от этих частных предположений. Более того, они остались применимыми даже и тогда, когда вместо классической механики

к молекулам стали применять квантовую механику. Как показывает эта последняя, представление о молекулах, как об упругих шарах, больше всего подходит для одноатомных, так называемых благородных, газов.

[7] Понятие «молекулярного беспорядка» проще всего сформулировать, если говорить о стационарных распределениях состояний. Тогда под молекулярно-неупорядоченными распределениями можно понимать такие, при которых положение и скорость каждой молекулы не зависят от положения и скорости всех остальных молекул (полная статистическая независимость).

Вопрос становится существенно более сложным, если перейти к нестационарным распределениям. Если положения и скорости двух сталкивающихся молекул были статистически независимы до столкновения, то они останутся такими и после столкновения только при стационарном распределении состояний. Вообще же после столкновения положение и скорость одной из сталкивающихся молекул будут при этом связаны с положением и скоростью другой механическими законами столкновения. Так, если первая молекула отлетела влево, то вторая должна была отлететь вправо, или наоборот; при стационарном же распределении число молекул, летящих вправо и влево, одинаково, а следовательно, статистическая независимость столкновением не нарушается. Следовательно, для неравновесных распределений состояний вообще нельзя предполагать статистическую независимость всех молекул: она тотчас же будет нарушена столкновениями.

Под молекулярно-неупорядоченным распределением состояний Больцман понимает такое, при котором положение и скорость одной из любых двух сталкивающихся молекул *перед столкновением* не зависят от положения и скорости другой. Именно такое предположение приводит к формуле (17). При этом после столкновения столкнувшиеся молекулы уже, вообще говоря, не будут статистически независимы.

В этой форме предположение о молекулярном беспорядке не симметрично во времени (статистическая независимость до столкновения, а не после него). Именно эта асимметрия

и приводит к монотонному изменению величины H , являющейся аналогом энтропии (см. § 5).

Относительно законности такого предположения о статистической независимости для каждого из следующих друг за другом столкновений (вопрос о транзитивности предположения) см. также в второй части книги, конец § 40 и § 87.

[⁸] Неточность, содержащаяся в этом доказательстве, исправлена в части II, в § 77.

[⁹] Представление о «противоположных столкновениях», которое здесь применяется к упругим шарам, применимо, вообще говоря, к молекулам, между которыми действуют только центральные силы. Не следует смешивать противоположные столкновения с обращением хода столкновения во времени, при котором относительные скорости должны иметь противоположное направление.

[¹⁰] Это — формула Стирлинга для $\Gamma(p+1) = p!$ См., например, В. И. Смирнов, Курс высшей математики, изд. 4, т. III, ч. 2, § 75, Гостехиздат, 1949.

[¹¹] Как мы указывали в примечании [¹], молекулярно-неупорядоченным распределением Больцман называет такое, при котором любые две сталкивающиеся молекулы перед столкновением статистически независимы. Тогда после столкновения между ними, вообще говоря, появится какая-то корреляция. Если, как предлагает Лощмидт, изменить направления всех скоростей молекул на обратные, то сталкивающиеся молекулы будут статистически независимы уже после столкновения, тогда как перед столкновением статистической независимости не получится. По терминологии Больцмана такое распределение именуется «молекулярно-упорядоченным». Энтропия при этом будет уменьшаться с течением времени. Необходимо иметь в виду, что мера (статистический вес) таких «молекулярно-упорядоченных» распределений ничуть не меньше, чем мера «молекулярно-неупорядоченных». Тем не менее, опыт показывает, что первые хотя и встречаются в действительности, но гораздо реже, чем вторые. О причинах этого см. в части II, § 87.

[12] Существенно отсутствие однозначных интегралов движения, кроме интеграла энергии. Это, повидимому, обуславливается шероховатостью стенок сосуда, в котором находится газ. Если газ находится, например, в цилиндрическом сосуде с идеально гладкими стенками, то он может свободно вращаться как целое, и случай 1 из упомянутых в примечании заведомо возможен. При идеально гладких стенках возможен также и случай 3, хотя мера его будет равна нулю.

[13] Больцман имеет в виду вакуум, создаваемый наиболее совершенным в те времена ртутным насосом Шпренгеля, который давал давления до 10^{-4} мм Hg.

Следует отметить, что даже и в тех случаях, когда длину свободного пути уже нельзя считать малой, число молекул в единице объема все еще очень велико: при давлении 10^{-6} мм Hg оно порядка 10^{10} см $^{-3}$. Поэтому ограниченность числа молекул газа сказывается только на тех явлениях, при которых существенны очень малые объемы, как, например, при флуктуациях плотности, приводящих к рассеянию света.

[14] Понятие длины свободного пути совершенно наглядно для молекул, имеющих вид твердых шаров. При силах, непрерывно действующих между молекулами, оно становится сложнее.

Обычно вводится прежде всего «дифференциальное эффективное сечение» dq_θ для отклонения на угол θ при столкновении, так что вместо формулы (59) получается:

$$dv_\theta = f d\omega F_1 d\omega_1 g dq_\theta dt.$$

Полное эффективное сечение $q = \int dq_\theta$. При силах взаимодействия, простирающихся до бесконечности, с молекулами, подчиняющимися классической механике, этот интеграл расходится. Квантовая механика приводит к иному результату, и в действительности для столкновений нейтральных молекул интеграл, выражающий q , сходится.

Наряду с таким q в теории диффузии появляется так называемое транспортное эффективное сечение

$$q_{tr} = \int (1 - \cos \vartheta) dq_0,$$

которое является мерой торможения молекул при взаимных столкновениях.

[15] Схематическая картина, которую Больцман рассматривает для иллюстрации, имеет мало общего с истинным механизмом электропроводности газа. См., например, Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме, Гостехиздат, 1947.

[16] Приведенные Больцманом экспериментальные данные, конечно, устарели. Современные данные см., например, в книге: Д. Кэй и Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, стр. 76 и 79, ИЛ, М., 1949.

[17] В настоящее время силы, действующие между молекулами, хорошо исследованы как экспериментально, так и теоретически на основании законов квантовой механики. В основном молекулы на малых расстояниях отталкиваются по экспоненциальному закону, тогда как на больших расстояниях они притягиваются по степенному закону (силы ван-дер-Ваальса, см. часть II книги).

[18] Расчеты «явлений переноса» в газе (внутреннее трение, теплопроводность, диффузия), приведенные в §§ 12—14, не строги. Они основаны на замене распределения скоростей их средними значениями. Современная теория этих явлений опирается на полученное Больцманом основное кинетическое уравнение (см. уравнение (115)).

[19] Это так называемое кинетическое уравнение Больцмана является основой всей современной кинетической теории газов. Методы его решения были впоследствии разработаны Д. Гильбертом, Д. Энскогом и С. Чепменом. См. S. Chapman and T. G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform gases, Cambridge, 1939.

[20] В действительности молекулы, как мы уже говорили, отталкиваются по экспоненциальному закону. Степенной закон является поэтому не очень хорошим приближением.

[²¹] Упрощение вычислений, получающееся при силах отталкивания, обратно пропорциональных пятой степени расстояния между молекулами, связано с тем, что время свободного пути при этом не зависит от скорости молекулы (закон упругих шаров дает, напротив, постоянную длину свободного пути). Впоследствии приближенное решение кинетического уравнения (115) для различных законов взаимодействия показало, что упрощение вычислений приводит при этом и к упрощению процессов, происходящих в газе, причем некоторые более сложные явления вообще отсутствуют. К таким явлениям относится термодиффузия (диффузия газов под действием градиента температуры, а не градиента концентрации). Максвелл, решая задачу для сил, обратно пропорциональных пятой степени расстояния, ее вообще не обнаружил, и лишь позже Д. Энског и С. Чепмен, рассматривая общий случай, получили ее.

[²²] Имеется в виду закон сохранения количества движения центра тяжести.

[²³] В отличие от принятой в настоящее время терминологии, Больцман называет членами высшего порядка величины члены, пропорциональные низшим степеням переменных.

[²⁴] На опыте зависимость коэффициента диффузии от температуры получается обычно промежуточная между этими крайними случаями.

[²⁵] Основная работа ван-дер-Ваальса «Непрерывность газообразного и жидкого состояния» появилась в 1873 г.

Как показывают квантовомеханические расчеты, ваальсовская сила притяжения, действующая между молекулами на большом расстоянии, обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Она, таким образом, убывает все-таки довольно быстро.

[²⁶] Как Больцман указывает в § 6, при выводе уравнения ван-дер-Ваальса учитываются только члены порядка $1/v$. Применяя метод Гиббса, можно получить и дальнейшие члены разложения по степеням $1/v$. См., например, Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, гл. VII, Гостехиздат, М.-Л. 1951. Из ранних работ по этому

вопросу интересно отметить исследования Н. Н. Пирогова (ЖРФХО, 1888—1892).

[²⁷] См. упомянутый в примечании [¹⁶] справочник Кэя и Лэби, стр. 80.

[²⁸] Молекулы подчиняются только законам квантовой механики, и их свойства невозможно понять, оставаясь на почве классической механики. Если все же говорить о классических моделях, по своим свойствам наиболее близких к молекулам, то сферическая модель подходит для одноатомных благородных газов, тогда как многоатомным молекулам соответствует несколько шаров, более или менее жестко связанных между собой.

[²⁹] Величины, которые Больцман называет моментами (не смешивать с моментом количества движения!), в нашей литературе обычно называются обобщенными импульсами. При этом обозначения обычно применяются обратные: обобщенные координаты обозначаются через q , а импульсы — через p . Мы всюду сохраняем обозначения Больцмана.

[³⁰] Эргодическое распределение состояний часто называется также микроканоническим в отличие от канонического распределения Гиббса, при котором функция распределения непрерывна и экспоненциально зависит от полной энергии:

[³¹] Больцман здесь вкратце набрасывает тот совершенно общий метод статистической механики, который лежит сейчас в основе всей статистической физики. В отличие от метода, изложенного в первой части книги, этот метод применим уже не только к идеальному газу, но и к любым вообще макроскопическим телам. Он был затем систематически развит Гиббсом в его книге «Основные принципы статистической механики», появившейся в 1902 г. (русский перевод выпущен в 1946 г., Гостехиздат, М.-Л.).

[³²] У Больцмана здесь сказано не «силовая функция внешних сил должна испытывать исчезающе малое изменение», а «внешние силы должны испытывать...» Этот явный недосмотр затем повторяется в нескольких местах. Мы всюду внесли соответствующие исправления.

[³³] Непосредственным экспериментальным доказательством атомного строения материи, о котором говорит Больцман, является броуновское движение мельчайших

частичек, взвешенных в газе или в жидкости. Оно и явилось неопровержимым доказательством атомной гипотезы. См. сборник классических работ: «Брауновское движение, А. Эйнштейн, М. Смолуховский», ОНТИ, Л.-М., 1936.

[³⁴] Если бы атомы, из которых состоят твердые тела, подчинялись законам классической механики, то их теплоемкость была бы равна удвоенной теплоемкости идеального газа, как это и указывает Больцман. При высоких температурах это действительно наблюдается у большинства твердых тел. Наблюдаемое на опыте уменьшение теплоемкости с понижением температуры является в действительности квантовомеханическим эффектом и с точки зрения классической механики объяснено быть не может. См., например, Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, гл. VI, Гостехиздат, М.-Л., 1951.

[³⁵] Классическая теория теплоемкости газов, подобно теории теплоемкости твердых тел, натолкнулась на фундаментальные затруднения, которые были устранены только с появлением квантовой механики. Так, для двухатомных газов обычно наблюдается отношение теплоемкостей κ , близкое к $7/5$. Классическая теория дает такое отношение, если считать, что молекула имеет пять степеней свободы. Это соответствует трем степеням свободы, соответствующим поступательному движению, и двум — вращательному. В действительности такая молекула должна иметь еще одну колебательную степень свободы, связанную с изменениями расстояния между атомами, образующими молекулу. Если учесть эту колебательную степень свободы, то κ должно было бы равняться $9/7$.

Больцман пытается выйти из затруднения, предполагая, что равновесие с этой колебательной степенью свободы устанавливается так медленно, что при обычных временах наблюдения она не сказывается. Однако тогда при очень больших временах наблюдения теплоемкость должна была бы увеличиваться. Этого на опыте не наблюдается.

Вопрос разъяснился с появлением квантовой механики. Согласно квантовым законам, все степени свободы при достаточно низких, но различных температурах перестают играть роль в теплоемкости, которая поэтому зависит от

температуры. См. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, гл. IV.

[³⁶] Такие движения носят название устойчивых по Лагранжу.

[³⁷] Глава, посвященная теории диссоциации, может теперь считаться устаревшей: явления диссоциации невозможно понять, не прибегая к представлениям квантовой механики; всякая попытка разобраться в них в рамках классической механики была обречена на неудачу. Однако мы сохраняем эту главу из соображений целостности классического труда Больцмана.

[³⁸] Для того чтобы объяснить насыщение валентных сил, оставаясь на почве классической механики, Больцману приходится предположить, что в атомах существуют какие-то небольшие «области чувствительности», в которых только и действуют силы химического сродства. В действительности таких областей не существует, а насыщение валентностей при образовании молекул объясняется свойствами так называемых обменных сил в квантовой механике. См. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, гл. XXII, Гостехиздат, М.-Л. 1949; Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, гл. XI, Гостехиздат, М.-Л. 1948; В. Гайтлер, Элементарная квантовая механика, гл. VIII—IX, ИЛ, М. 1948.

[³⁹] Относительно предположения о молекулярном беспорядке см. примечание [⁷].

[⁴⁰] Пример, который здесь рассматривает Больцман, носит, конечно, совершенно искусственный характер.

[⁴¹] В этом параграфе Больцман затрагивает вопрос о принципиальных основах кинетической теории газов и вообще статистической физики с ее необратимостью. Как мы видели в примечании [⁷] предположение о молекулярном беспорядке, лежащее в основе кинетической теории газов, имеет довольно сложный вид. Заранее не очевидно, что предположение о статистической независимости перед столкновением, сделанное для столкновений, происходящих в какой-то промежуток времени, не противоречит такому же предположению для столкновений, происходящих в более поздний промежуток времени. Помимо того только в иде-

альном газе можно разбить все взаимодействие между молекулами на отдельные парные столкновения, тогда как термодинамическая необратимость имеет общий характер и ее предпосылки должны быть совершенно общими.

Предположение о маловероятном начальном состоянии, которое делает здесь Больцман, удовлетворяет всем этим требованиям. Вся проблема при этом, однако, переносится в область космогонии.

[42] В упомянутой работе Больцман вычислил, через какой промежуток времени все молекулы, содержащиеся в 1 см^3 воздуха при нормальной плотности, вернуться к своим первоначальным положениям с точностью до 10^{-7} см . Как указал М. Смолуховский, такое «микроскопическое» время возврата гораздо больше, чем доступное наблюдению «макроскопическое» время. Дело в том, что для макроскопического наблюдателя молекулы неразличимы (а в квантовой механике они и принципиально неразличимы), и для него безразлично, какая именно молекула окажется в данном элементе объема. Если это учесть, то доступные наблюдению времена возврата получаются меньше, чем у Больцмана, но все же чудовищно большими. См. статью М. Смолуховского «Молекулярно-теоретические исследования по вопросу об обращении термодинамически необратимых процессов и о возврате аномальных состояний» [M. Smoluchowski, Sitzungsber. Ak. d. Wissensch., Wien (II a) 124, 339 (1915)] в сборнике «Брауновское движение, А. Эйнштейн, М. Смолуховский», ОНТИ, М.-Л., 1936, стр. 277.

[43] Для того чтобы ввести величины, являющиеся механическими аналогами энтропии для конденсированных тел, потребовался все же принципиальный шаг — переход от статистики молекул в шестимерном фазовом пространстве к статистике макроскопических молекулярных систем в многомерном фазовом пространстве. Этот переход, намеченный уже Больцманом и Максвеллом, систематически был проведен Гиббсом. См. Дж. В. Гиббс, Основные принципы статистической механики, гл. XIV, Гостехиздат, М.-Л., 1946.

[44] Это — так называемая флуктуационная гипотеза Больцмана.

Как мы уже указывали в примечании [10], мера (статистический вес) множества состояний макроскопической молекулярной системы, соответствующих возрастанию энтропии, в точности равна мере состояний, соответствующих ее убыванию: это вытекает непосредственно из обратимости законов механики. Для того чтобы примирить такую симметрию во времени с наблюдаемым на опыте возрастанием энтропии в подавляющем большинстве случаев, Больцман предполагает, что мы присутствуем при затухании грандиозной космической флуктуации. Такая гипотеза представлялась ему единственной возможностью примирить наблюдаемую термодинамическую необратимость с представлением о неограниченном существовании вселенной.

[45] Предположение Больцмана можно рассматривать как своего рода предсказание: квантовая механика, законам которой подчиняются молекулы, действительно носит статистический характер. Это, однако, чрезвычайно своеобразная статистика, не укладывающаяся в схему классической теории вероятностей.

[46] Больцман приводит так называемое «временное» определение вероятности, которое является частным случаем «статистического» ее определения и не может считаться логически удовлетворительным. См., например, Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, гл. I, Гостехиздат, М.-Л., 1950.



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	5
Людвиг Больцман (1844—1906) (очерк редактора)	9

ЛЕКЦИИ ПО ТЕОРИИ ГАЗОВ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТЕОРИЯ ГАЗОВ С ОДНОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ, РАЗМЕРЫ КОТОРЫХ ИСЧЕЗАЮЩЕ МАЛЫ ПО СРАВНЕНИЮ СО СРЕДНЕЙ ДЛИНОЙ ПУТИ

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Механическая аналогия для свойств газа	23
§ 2. Вычисление давления газа	31

ГЛАВА I

МОЛЕКУЛЫ СУТЬ УПРУГИЕ ШАРЫ. ВНЕШНИЕ СИЛЫ И ВИДИМЫЕ ДВИЖЕНИЯ МАСС ОТСУТСТВУЮТ

§ 3. Максвелловское доказательство закона распределения скоростей. Частота столкновений	38
§ 4. Продолжение. Значения переменных после столкновения. Столкновения противоположного рода	47
§ 5. Доказательство того, что максвелловское распределение скоростей является единственно возможным	55
§ 6. Математический смысл величины N	63
§ 7. Закон Бойля-Шарля-Авогадро. Выражение для подводимого тепла	73
§ 8. Теплоемкость. Физический смысл величины N	80
§ 9. Число столкновений	88
§ 10. Средние длины пути	96
§ 11. Основное уравнение для переноса какой-либо величины молекулярным движением	102
§ 12. Электропроводность и внутреннее трение газов	107

§ 13. Теплопроводность и диффузия газов	115
§ 14. Пренебрежения двоякого рода. Диффузия двух различных газов	122

ГЛАВА II

**МОЛЕКУЛЫ ЯВЛЯЮТСЯ СИЛОВЫМИ ЦЕНТРАМИ.
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ СИЛ И ВИДИМЫХ ДВИЖЕНИЙ ГАЗА**

§ 15. Вывод дифференциального уравнения с частными производными для f и F	129
§ 16. Продолжение. Влияние столкновений	135
§ 17. Производные по времени от сумм, простирающихся на все молекулы области	146
§ 18. Более общее доказательство закона энтропии. Решение уравнений, соответствующих стационарному состоянию	156
§ 19. Аэростатика. Энтропия тяжелого газа, движущегося без нарушения уравнений (147)	167
§ 20. Общий вид гидродинамических уравнений	175

ГЛАВА III

**МОЛЕКУЛЫ ОТТАЛКИВАЮТСЯ С СИЛОЙ,
ОБРАТНО ПРОПОРЦИОНАЛЬНОЙ ПЯТОЙ СТЕПЕНИ РАССТОЯНИЯ**

§ 21. Выполнение интегрирования в членах, связанных со столкновениями	191
§ 22. Время релаксации. Гидродинамические уравнения с поправкой на внутреннее трение. Вычисление B_5 с помощью шаровых функций	204
§ 23. Теплопроводность. Второй метод приближенного вычисления	216
§ 24. Энтропия для случая, когда уравнения (147) не удовлетворяются. Диффузия	233

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

**ТЕОРИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА; ГАЗЫ СО СЛОЖНЫМИ
МОЛЕКУЛАМИ; ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗОВ;
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ**

ГЛАВА I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

§ 1. Общие воззрения ван-дер-Ваальса	251
§ 2. Внешнее и внутреннее давление	254

§ 3. Число столкновений со стенкой	256
§ 4. Учет протяженности молекул при подсчете числа столкновений	257
§ 5. Определение испытываемого молекулами давления . .	260
§ 6. Пределы применимости сделанного в § 4 пренебрежения	262
§ 7. Определение внутреннего давления	264
§ 8. Идеальный газ как термометрическое вещество . . .	267
§ 9. Температурный коэффициент давления. Определение постоянных уравнения ван-дер-Ваальса	269
§ 10. Абсолютная температура. Коэффициент сжатия	271
§ 11. Критическая температура, критическое давление и критический объем	274
§ 12. Геометрическое исследование изотерм	278
§ 13. Частные случаи	283

ГЛАВА II

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ТЕОРИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

§ 14. Устойчивые и неустойчивые состояния	286
§ 15. Переохлаждение, задержка испарения	289
§ 16. Устойчивое сосуществование обеих фаз	292
§ 17. Геометрическое представление состояний, при которых две фазы сосуществуют	295
§ 18. Определение понятий газа, пара и капельной жидкости	299
§ 19. Произвольность определений предшествующего параграфа	301
§ 20. Изопикническое изменение состояния	303
§ 21. Калориметрия вещества, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса	305
§ 22. Величина молекул	309
§ 23. Связь с капиллярностью	310
§ 24. Работа разделения молекул	314

ГЛАВА III

НУЖНЫЕ ДЛЯ ТЕОРИИ ГАЗОВ ТЕОРЕМЫ ОБЩЕЙ МЕХАНИКИ

§ 25. Молекулы как механические системы, характеризующиеся обобщенными координатами	318
§ 26. Теорема Лиувилля	322

§ 27. О введении новых переменных в произведениях дифференциалов	326
§ 28. Применение к формулам § 26	331
§ 29. Второе доказательство теоремы Лиувилля	334
§ 30. Теорема Якоби о последнем множителе	340
§ 31. Введение дифференциала энергии	344
§ 32. Эргоды	348
§ 33. Понятие моментонидов	352
§ 34. Выражения для вероятностей; средние значения . . .	355
§ 35. Общая связь с температурным равновесием	362

ГЛАВА IV

ГАЗЫ СО СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

§ 36. Частный случай сложных газовых молекул	366
§ 37. Применение метода Кирхгофа к газам со сложными молекулами	368
§ 38. О возможности того, чтобы для очень большого числа молекул переменные, определяющие их состояние, лежали в очень узких пределах	371
§ 39. Столкновения двух молекул	373
§ 40. Доказательство того, что принятое в § 37 распределение состояний не нарушается столкновениями	378
§ 41. Обобщения	381
§ 42. Среднее значение живой силы, соответствующей моментониду	383
§ 43. Отношение χ теплоемкостей	388
§ 44. Значения χ для частных случаев	390
§ 45. Сравнение с опытом	392
§ 46. Другие средние значения	395
§ 47. Молекулы, находящиеся во взаимодействии	397

ГЛАВА V

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА
С ПОМОЩЬЮ ПОНЯТИЯ ВИРИАЛА

§ 48. Уточнение пунктов, в которых выводы ван-дер-Ваальса нуждаются в дополнении	400
§ 49. Общее понятие вириала	401
§ 50. Вириал действующего на газ внешнего давления . . .	404

§ 51. Вероятность присутствия пар молекул с заданным расстоянием между центрами	406
§ 52. Вириал, связанный с конечной протяженностью молекул	411
§ 53. Вириал вальсовских сил сцепления	414
§ 54. Формулы, заменяющие формулу ван-дер-Ваальса	415
§ 55. Вириал для произвольного закона отталкивания молекул	418
§ 56. Принцип метода Лоренца	420
§ 57. Число столкновений	423
§ 58. Более точное значение средней длины пути. Вычисление W'_i по методу Лоренца	427
§ 59. Более точное вычисление объема, предоставленного центру молекулы	428
§ 60. Вычисление давления насыщенного пара с помощью вероятностных законов	430
§ 61. Вычисление энтропии газа, удовлетворяющего вальсовским предположениям, с помощью исчисления вероятностей	434

ГЛАВА VI

ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ

§ 62. Механическая картина химического сродства одинаковых одновалентных атомов	441
§ 63. Вероятность химической связи атома с атомом того же сорта	445
§ 64. Зависимость степени диссоциации от давления	450
§ 65. Зависимость степени диссоциации от температуры . .	453
§ 66. Численные расчеты	457
§ 67. Механическая картина сродства двух неодинаковых одновалентных атомов	461
§ 68. Диссоциация молекулы на два гетерогенных атома . .	465
§ 69. Диссоциация иодистоводородного газа	468
§ 70. Диссоциация водяного пара	469
§ 71. Общая теория диссоциации	473
§ 72. Отношение этой теории к теории Гиббса	478
§ 73. Область чувствительности равномерно распределена вокруг всего атома	480

ГЛАВА VII

ДОПОЛНЕНИЯ К ТЕОРЕМАМ О ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ
В ГАЗАХ СО СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

§ 74. Определение величины H , являющейся мерой вероятности состояния	485
§ 75. Изменение величины H вследствие внутримолекулярных движений	487
§ 76. Рассматриваемый частный случай	489
§ 77. Теорема Лиувилля в рассматриваемом частном случае	492
§ 78. Изменение величины H вследствие столкновений	494
§ 79. Наиболее общий случай столкновения двух молекул	497
§ 80. Применение теоремы Лиувилля к столкновениям наиболее общего типа	499
§ 81. Вычисление с конечными разностями	503
§ 82. Интегральное выражение для наиболее общего изменения H вследствие столкновений	507
§ 83. Уточнение рассматриваемого далее частного случая	509
§ 84. Решение уравнения для каждого столкновения	510
§ 85. Сталкиваются атомы только одного сорта	513
§ 86. Определение вероятности различного рода центральных движений	514
§ 87. Предположения о начальных состояниях	519
§ 88. О возвращении системы к прежнему состоянию	521
§ 89. Связь со вторым началом теории тепла	523
§ 90. Применение ко вселенной	525
§ 91. Применение исчисления вероятностей в молекулярной физике	527
§ 92. Вывод теплового равновесия путем обращения времени	529
§ 93. Доказательство с помощью циклических рядов конечного числа состояний	533
ПРИМЕЧАНИЯ РЕДАКТОРА	535

Редактор *В. А. Григорова.*
Техн. редактор *Л. А. Голубкова.*
Корректор *А. С. Казан.*

Подписано к печати 21/IX 1953 г.
Бумага 84×108/32. 8,12 бум. л. 28,5 печ. л. +
1 вкл.-Иса. 26,32 уч.-изд. л. 37226 тип. зн. в печ. л.
Т-06861. Тираж 4000 экз. Цена 13 р. 15 к.
Переплет 2 р. Заказ № 528.

4-я типография им. Евг. Соколовой
Союзполиграфпрома Главиздата
Министерства культуры СССР
Ленинград, Измайловский пр., 29.

Л. БОЛЬЦМАН

ЛЕКЦИИ
ПО ТЕОРИИ
ГАЗОВ

Л. БОЛЬЦМАН

ЛЕКЦИИ
ПО ТЕОРИИ
ГАЗОВ

50. 1516