

Этот результат, находящийся в полном согласии с опытом, тесно связан с предположением о тождественности между собой всех частиц данного газа. Благодаря этой тождественности перемешивание их между собой не является физическим событием. При смешивании двух порций одного газа при постоянном давлении и температуре распределение молекул во всем объеме сразу оказывается равномерным и хаотическим и никакой взаимной диффузии не происходит. Нужно подчеркнуть, что молекулы или атомы могут считаться принадлежащими к одному сорту и потому тождественными только в том случае, когда они имеют одинаковую химическую структуру, массу и все другие характеристики. Это означает, что даже различные изотопы одного элемента или атомы, находящиеся в разных энергетических состояниях, нельзя считать тождественными. Так, например, смешение двух разных изотопов газа или двух порций газа, состоящих из нормальных и возбужденных молекул, представляет необратимый процесс. Это особенно ясно видно из того, что самопроизвольного обратного разделения смешавшихся газов не происходит, и для их разделения нужно затратить некоторую работу.

§ 38. Распределение Максвелла — Больцмана и распределение Больцмана в однородном поле сил

На практике часто приходится иметь дело с газом, находящимся в однородном внешнем поле сил. Наиболее важным примером такого поля является поле тяжести. До сих пор мы отвлекались от действия поля тяжести на поведение газа. Мы рассмотрим теперь идеальный газ, помещенный в однородное силовое поле. В таком поле каждая молекула обладает полной энергией

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{поступ}} + u(x, y, z),$$

где $\varepsilon_{\text{поступ}}$ — кинетическая энергия ее поступательного движения, а u — потенциальная энергия во внешнем поле, зависящая от положения частицы.

Подставляя это выражение для энергии в распределение Гиббса (19,6) для молекулы идеального газа, имеем

$$dw = \frac{1}{zh^3} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{поступ}} + u}{kT}} dp_x dp_y dp_z dV, \quad (38,1)$$

где интеграл состояний равен, очевидно,

$$z = \int e^{-\frac{\varepsilon_{\text{поступ}} + u}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{h^3}. \quad (38,2)$$

Интегрирование ведется по всем возможным значениям переменных.

Замечая, что интеграл состояний можно записать в виде

$$z = \int e^{-\frac{\epsilon_{\text{поступ}}}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} \int e^{-\frac{u}{kT}} dV = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \int e^{-\frac{u}{kT}} dV, \quad (38,3)$$

мы находим, что нормированное на единицу распределение Гиббса для молекулы идеального газа при наличии внешнего поля имеет вид

$$d\omega = \left[\frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right] \left[\frac{e^{-\frac{u}{kT}} dV}{\int e^{-\frac{u}{kT}} dV} \right]. \quad (38,4)$$

Полученное распределение вероятностей, характеризующее вероятность того, что молекула имеет данный импульс и находится в данном элементе объема, носит название распределения Максвелла — Больцмана.

Первый из множителей в (38,4) — хорошо знакомое нам распределение Максвелла. Оно характеризует распределение вероятностей по компонентам импульса. Второй множитель зависит только от координат молекулы и определяется видом ее потенциальной энергии $u(x, y, z)$ во внешнем поле сил. Он выражает вероятность нахождения молекулы в данном объеме dV . В частном случае, когда внешнее поле сил отсутствует, распределение молекул по всему объему сосуда является равновероятным и последний множитель сводится к величине $\frac{dV}{V}$.

На основании теоремы умножения вероятностей распределение Максвелла — Больцмана можно рассматривать как произведение вероятностей двух независимых событий — вероятности данного значения импульса и данного положения молекулы. Первая вероятность представляет распределение Максвелла; вторая вероятность — распределение Больцмана. Каждое из распределений нормировано на единицу.

То обстоятельство, что оба эти распределения являются независимыми, выражает важное и заранее совершенно неочевидное физическое положение: вероятность данного значения импульса совершенно не зависит от положения молекулы, и, наоборот, вероятность положения молекулы не зависит от ее импульса.

Рассмотрим теперь более подробно распределение Больцмана для частного случая, когда газ находится в поле земного тяготения. Направим ось z вертикально вверх. Тогда

потенциальная энергия газовой молекулы может быть написана в виде

$$u = mgz.$$

Поскольку потенциальная энергия зависит только от высоты, в плоскости $z = \text{const}$ молекулы распределяются равномерно. Поэтому представляет интерес лишь зависимость распределения вероятностей от координаты z . Она имеет вид

$$d\omega_B = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}, \quad (38,5)$$

где интеграл берется по всем возможным значениям z .

Вводя вместо распределения вероятностей среднее число частиц в 1 см^3 на данной высоте, можно переписать (38,5) в виде

$$dn = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} dz, \quad (38,6)$$

где n_0 — число частиц в 1 см^3 на условном уровне отсчета координаты z в плоскости $z = 0$.

Формула (38,6) показывает, что плотность газа в поле тяжести убывает по экспоненциальному закону. Она уменьшается в e раз при поднятии на высоту $\delta = \frac{kT}{mg}$. Эту величину можно назвать характеристической длиной распределения частиц в поле тяжести. Для водорода δ составляет при комнатной температуре около $3 \cdot 10^5 \text{ м}$, для воздуха δ соответственно равно 10^4 м . На всех высотах имеет место максвелловское распределение молекул по скоростям с постоянной температурой T . Однако число молекул, находящихся на разных высотах, убывает по экспоненциальному закону (38,6). На первый взгляд неизменность температуры на всех высотах может показаться противоречащей следующему простому энергетическому рассуждению: если некоторая молекула, имевшая на высоте z_0 энергию $\frac{mv_0^2}{2}$, поднимается на высоту z , то ее энергия должна уменьшаться до значения $\left[\frac{mv_0^2}{2} - mg(z - z_0) \right]$, где $mg(z - z_0)$ — работа против силы тяжести. Поэтому на большой высоте молекула будет иметь меньшую скорость и энергию. Но с другой стороны, температура связана со средней квадратичной скоростью соотношением (10,6). Следовательно, температура газа должна падать с высотой. Ошибочность этого рассуждения коренится в том, что в нем фигурирует только одна молекула, рассматриваемая без учета ее столкновений с другими газовыми молекулами. Макс-

велловское распределение скоростей устанавливается благодаря столкновениям между молекулами. В предыдущем рассуждении установление максвелловского распределения игнорируется и рассматривается не имеющая смысла «температура молекулы». Фактически подниматься вверх будут преимущественно те молекулы, которые имеют большую скорость. Поэтому максвелловское распределение будет устанавливаться автоматически на всех высотах.

Рассмотрим некоторые выводы, которые можно получить из распределения плотности газа с высотой. Прежде всего остановимся на понятии веса газа. Представим себе сосуд высотой h , в котором находится газ. Как известно, этот газ обладает некоторым весом. Часто говорят, что вес газа — это вес всех входящих в него молекул. В действительности, однако, это не совсем верно. Вес газа измеряется разностью давлений, оказываемых газом на дно и крышку сосуда. В создании этой разности давлений участвуют все молекулы газа, находящиеся в непрерывном движении и большей частью непосредственно ни с дном, ни с крышкой сосуда не сталкивающиеся. В этом заключается различие между весом газа и весом тела, лежащего на тарелке весов.

Найдем вес столба газа высотой h . Для этого можно поступить двояким образом: во-первых, можно определить его чисто формально, написав, что вес столба газа равен весу всех входящих в него молекул; во-вторых, его можно найти, взяв разность давлений, оказываемых газом на дно ($z = 0$) и крышку ($z = h$) сосуда.

В первом случае имеем

$$P = mg \int dN = mgn_0 \int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \int dx dy =$$

$$= Smgn_0 \cdot \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgh}{kT}}\right) = SkT (n_0 - n_h),$$

где S — площадь сечения сосуда, а n_0 и n_h — плотности газа на высотах $z = 0$ и $z = h$.

Во втором случае мы можем написать

$$P = S(p_0 - p_h) = S(n_0 - n_h)kT,$$

где p_0 и p_h — давления на высотах $z = 0$ и $z = h$ соответственно. Таким образом, расчет подтверждает правильность представления о весе газа как разности давлений на дно и крышку сосуда.

Молекулы газа, находящиеся в поле тяжести, обладают некоторой средней потенциальной энергией, избыточной по

сравнению со средней энергией газа, находящегося вне поля сил. Поэтому средняя энергия газа в поле тяжести, а следовательно, и его теплоемкость должны быть больше вычисленных нами ранее. Найдем избыточную теплоемкость, которую должен иметь газ, находящийся в поле тяжести. Для этого вычислим среднюю потенциальную энергию газовой молекулы в поле тяжести. По определению, она равна

$$\bar{u} = mg\bar{z} = mg \int z dw_B, \quad (38,7)$$

где dw_B — вероятность того, что молекула будет находиться на высоте z и $z + dz$, даваемая формулой (38,5). Подставляя выражение для dw_B в (38,7), имеем

$$\bar{u} = mg\bar{z} = mg \frac{\int z e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}. \quad (38,8)$$

При вычислении интегралов, входящих в (38,8), очень существенно знать высоту столба газа. Рассмотрим прежде всего случай бесконечно высокого столба газа, точнее, столба, заключенного в сосуд, высота которого значительно больше, чем характеристическая высота δ . Тогда пределы интегрирования по z распространяются от $z = 0$ до $z \rightarrow \infty$. Вычисление простых интегралов (см приложение IV) дает

$$\bar{u} = kT.$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы в бесконечном столбе газа оказывается пропорциональной абсолютной температуре. Средняя потенциальная энергия грамм-моля газа в бесконечном столбе равна

$$\bar{U} = N_0 \bar{u} = N_0 kT.$$

Отсюда находим для избыточной теплоемкости при постоянном объеме на один грамм-моль, обусловленной потенциальной энергией,

$$C_V^{\text{пот}} = N_0 k.$$

Полученная теплоемкость, таким образом, сравнима с теплоемкостью, обусловленной кинетической энергией молекул.

К совершенно иному выводу мы придем в случае столба, заключенного в сосуд высотой $h \ll \delta$. В этом случае средняя

потенциальная энергия молекулы равна

$$\bar{u} = mg \frac{\int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} z dz}{\int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}.$$

Поскольку в пределах интегрирования $\frac{mgz}{kT} = \frac{z}{\delta} \ll 1$, подынтегральную функцию можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения. Это дает

$$\bar{u} = \frac{mgh}{2},$$

$$\bar{U} = N\bar{u} = \frac{Nmgh}{2}.$$

В этом приближении средняя потенциальная энергия столба газа вообще не зависит от температуры. Соответствующий вклад в теплоемкость равен нулю. В следующем приближении можно получить некоторую теплоемкость, весьма малую по сравнению с теплоемкостью, обусловленной наличием кинетической энергии. Таким образом, в практически интересных случаях долей, вносимой потенциальной энергией в теплоемкость газа, можно пренебречь.

Рассмотрим, наконец, распределение по высоте молекул, обладающих различной массой. Из вида распределения (38,5) ясно, что чем больше масса молекулы, тем быстрее убывает число соответствующих молекул с высотой. Если молекулы с массами m_1 и m_2 на высоте $z = 0$ имеются в одинаковом количестве, то отношение числа молекул обоих сортов на высоте h равно

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(m_1 - m_2) gh}{kT}}.$$

Если бы простые законы равновесного распределения плотности были применимы к земной атмосфере, то наблюдалось бы резкое изменение состава атмосферы с высотой. В действительности, однако, произведенные измерения состава атмосферы не подтверждают этого вывода. Общеизвестно также понижение температуры с высотой, что тоже находится в полном противоречии с требованием постоянства температуры в равновесном столбе газа. Эти, а также ряд других фактов показывают, что атмосфера не находится в состоянии статистического равновесия.