

## Глава IX

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Большое разнообразие и сложность необратимых процессов создают значительные трудности в их изучении. Полной теории этих явлений пока не существует. Однако усилиями ученых разных стран, в том числе и советских, выработан целый ряд плодотворных методов для исследования неравновесных состояний, с помощью этих методов были получены важные результаты, имеющие большое теоретическое и практическое значение.

Как и для равновесных систем, здесь возможны два различных подхода: макроскопический и микроскопический. В первом из них задача состоит в установлении связей между макроскопическими параметрами на основе данных опыта, без привлечения в явном виде молекулярно-кинетических представлений.

В отличие от равновесной термодинамики характеристики неравновесных систем изменяются со временем, а интенсивные параметры (плотность, температура, давление и т. д.) имеют, как правило, разные значения в различных точках системы, т. е. зависят от координат. Основную роль в теории необратимых явлений играют потоки различных физических величин: энергии, массы или числа частиц, теплоты, импульса, энтропии, электрического заряда и т. д., которые отсутствуют в равновесных состояниях. Причины возникновения потоков получили формальное название сил. Это могут быть градиенты интенсивных параметров или связанные с ними величины. Обычно предполагается линейная связь между потоками и силами. Коэффициенты пропорциональности, входящие в эти соотношения, называются кинетическими коэффициентами. В общем случае они являются функциями от термодинамических параметров состояния системы.

Второй способ изучения неравновесных процессов представляет собой дальнейшее развитие и обобщение идей статистической физики. Часто оказывается полезным следующий метод. Вводится функция распределения вероятностей для различных состояний частиц. Она обычно не совпадает с изучавшимися ранее распределениями по состояниям для равновесных систем. Как правило, распределение зависит от координат, а для нестационарных случаев — еще и от времени. (Равновесные же распределения постоянны во времени, зависимость от координат в них имеет место только при наличии внешних полей.)

Статистическая теория необратимых явлений называется физической кинетикой. Первоочередная проблема кинетики заключается в

нахождении уравнения, определяющего функцию статистического распределения и ее изменение со временем. Как и в случае равновесия, знание закона распределения частиц по состояниям позволяет вычислить термодинамические характеристики системы, установить связь между ними, указать закономерности изменения всех величин. К сожалению, реализация этой программы не всегда удается. Трудность состоит в том, что невозможно ввести какие-либо простые функции распределения частиц по состояниям, которые были бы пригодны всегда и везде, как это было для равновесных состояний. В настоящее время разработано много частных подходов, которые были успешно применены для решения отдельных задач. Были выдвинуты и общие методы, которые в принципе пригодны для изучения любой проблемы, однако их использование на практике встречает еще не преодоленные математические затруднения.

### § 33. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

#### 33.1. Общий вид кинетического уравнения

Рассмотрим одноатомный газ в неравновесном состоянии и допустим, что существует определенное распределение молекул по координатам и скоростям. Пусть закон распределения описывается функцией  $f$ , зависящей от положения и скорости частицы, а также от времени. Знание этой функции позволяет вычислить число атомов идеального газа, имеющих в момент  $t$  координаты  $x$ ,  $y$  и  $z$  и проекции скорости  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ . Данное распределение имеет вид

$$dn(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau d\vec{v}, \quad (33.1)$$

где

$$d\tau = dx dy dz; \quad d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z.$$

Следует найти уравнение, определяющее изменение функции  $f$  со временем.

Используем геометрическое истолкование формулы (33.1). Перейдем в шестимерное фазовое пространство, где по осям декартовых координат откладываются переменные  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ . Для упрощения выкладок введем обозначения для координат точки в указанном фазовом пространстве:

$$q_1 = x; \quad q_2 = y; \quad q_3 = z; \quad q_4 = v_x; \quad q_5 = v_y; \quad q_6 = v_z. \quad (33.2)$$

Каждой молекуле в пространстве  $q_i$  соответствует условная изображающая точка; а функция  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  или  $f(q_i)$  есть плотность «газа» изображающих точек. Соотношение (33.1) означает, что в элементарном объеме фазового пространства

$$dg = d\tau d\vec{v} = \prod_{i=1}^6 dq_i$$

будет находиться  $dn$  точек:

$$dn(q_i, t) = f(q_i, t) dq.$$

Рассмотрим произвольный малый объем в фазовом пространстве. Число фазовых точек в нем со временем будет изменяться вследствие движения молекул, их столкновений и действия внешних сил на газ. Все эти процессы изменяют положения и скорости частиц, а следовательно, и фазовые координаты  $q_i$  изображающих точек. Фазовая точка, соответствующая данной молекуле, будет перемещаться в фазовом пространстве. Изображающие точки будут входить в пределы выделенного объема и выходить из него, возникать в нем и исчезать.

Внезапное появление или исчезновение изображающей точки в каком-нибудь месте фазового пространства происходит в результате столкновения частиц. Будем считать, что соударение происходит мгновенно. При этом координаты  $x$ ,  $y$  и  $z$  сталкивающихся молекул остаются неизменными, поскольку смещения молекул отсутствуют, а

скорости скачком принимают новые значения. В соответствии с этим в фазовом пространстве происходит скачкообразный переход двух изображающих точек из одних элементарных объемов в другие (рис. 43). Очевидно, что вся описанная картина столкновения опирается на представление молекул в виде твердых шариков пренебрежимо малых размеров.

Для вывода уравнения для функции  $f$  применим метод математической аналогии. Для этого вспомним некоторые трехмерные соотношения для явлений, происходящих в реальном физическом пространстве. Если плотность газа равна  $\rho(\vec{r}, t)$ , то число частиц, находящихся в данный момент в пределах объема  $V$ , равно  $N$ , где

$$N = \int_V \rho d\tau. \quad (33.3)$$

Движение частиц можно описать плотностью потока  $\vec{j}(\vec{r}, t)$ . Эта величина определяет число частиц, проходящих в единицу времени через единицу площади плоской поверхности, перпендикулярной вектору  $\vec{j}$ . Направление вектора  $\vec{j}$  совпадает с направлением движения частиц. Имеет место соотношение

$$\vec{j} = \rho \vec{v}, \quad (33.4)$$

где  $\vec{v}$  — скорость молекул в данной точке. Число частиц, ежедневно покида-

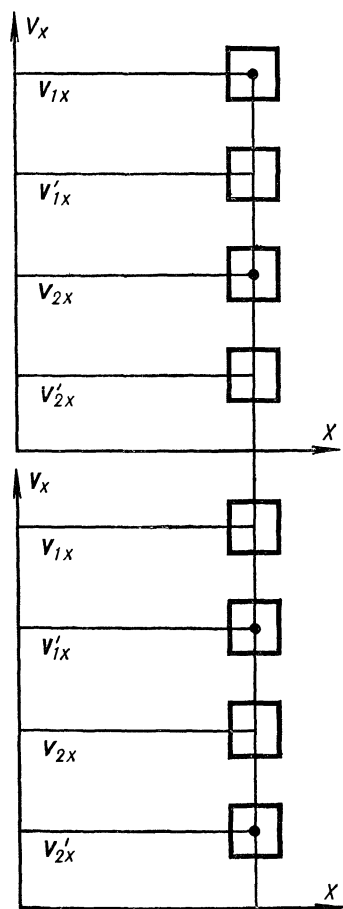


Рис. 43

ющих выделенный объем, равно (по определению потока и правилу выбора внешней нормали)

$$\oint_S j_n dS,$$

где  $S$  — поверхность, ограничивающая объем. Если молекулы выходят за пределы объема, то изменяется число частиц  $N$ . Очевидно,

$$\frac{dN}{dt} = - \oint_S j_n dS. \quad (33.5)$$

Но если в пределах объема имеются источники частиц, то формула (33.5) не определяет всего изменения числа молекул. Будем описывать исчезновение и появление частиц с помощью величины  $\sigma$  — плотности источников, которая определяет число частиц, испускаемых (или поглощаемых) источниками за единицу времени в единице объема.

Число частиц, появившихся в объеме в результате действия источников за 1 с, равно

$$\int_V \sigma d\tau.$$

Поэтому действительное значение производной  $\frac{dN}{dt}$  оказывается равным

$$\frac{dN}{dt} = - \oint_S j_n dS + \int_V \sigma d\tau. \quad (33.6)$$

Преобразуем уравнение баланса для числа частиц (33.6), используя теорему Гаусса и соотношения (33.3) и (33.4). Получаем:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho d\tau = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau = - \int_V \operatorname{div}(\rho \vec{v}) d\tau + \int_V \sigma d\tau.$$

Ввиду произвольности выбранного объема должно выполняться равенство

$$\frac{d\rho}{dt} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \sigma. \quad (33.7)$$

Найденное дифференциальное соотношение описывает изменение плотности вследствие движения частиц и действия источников.

По аналогии с формулой (33.7) нетрудно написать уравнение, которое описывало бы изменение плотности изображающих точек в шести-мерном фазовом пространстве:

$$\frac{df}{dt} + \sum_{i=1}^6 \frac{\partial}{\partial q_i} (f \dot{q}_i) = \Sigma. \quad (33.8)$$

Производные  $\dot{q}_i$  есть компоненты скорости перемещения фазовой точки в фазовом пространстве. Произведения  $f \dot{q}_i$  дают проекции вектора плотности потока изображающих точек. Операция вида

$$\sum_{i=1}^6 \frac{\partial}{\partial q_i} (f \dot{q}_i)$$

представляет собой шестимерную дивергенцию вектора с проекциями  $f \dot{q}_i$ . Через  $\Sigma$  обозначена плотность источников фазовых точек.

Перейдем в уравнении (33.8) к трехмерным обозначениям:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} f(\dot{x}) + \frac{\partial}{\partial y} (f \dot{y}) + \frac{\partial}{\partial z} (f \dot{z}) + \frac{\partial}{\partial v_x} (f \dot{v}_x) + \\ + \frac{\partial}{\partial v_y} (f \dot{v}_y) + \frac{\partial}{\partial v_z} (f \dot{v}_z) = \Sigma. \end{aligned}$$

Любая производная  $\frac{\partial}{\partial q_i}$  берется при условии постоянства всех других координат  $q_{k \neq i}$ . Это означает, что при вычислении  $\frac{\partial}{\partial q_1} (f \dot{q}_1) = \frac{\partial}{\partial x} (f \dot{x})$  величина  $q_4 = \dot{x}$  должна считаться постоянной. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial x} (f \dot{x}) = \dot{x} \frac{\partial f}{\partial x}; \quad \frac{\partial}{\partial y} (f \dot{y}) = \dot{y} \frac{\partial f}{\partial y}; \quad \frac{\partial}{\partial z} (f \dot{z}) = \dot{z} \frac{\partial f}{\partial z}.$$

Кроме того, ускорение  $\vec{v}$  представляет собой функцию только от координат  $x, y, z$  и времени  $t$  и не зависит от проекций скорости  $v_x, v_y$  и  $v_z$ . Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial v_x} (f \dot{v}_x) = \dot{v}_x \frac{\partial f}{\partial v_x}; \quad \frac{\partial}{\partial v_y} (f \dot{v}_y) = \dot{v}_y \frac{\partial f}{\partial v_y}; \quad \frac{\partial}{\partial v_z} (f \dot{v}_z) = \dot{v}_z \frac{\partial f}{\partial v_z}.$$

Подставим в (33.8) найденные выражения для производных. Получаем:

$$\frac{df}{dt} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + \dot{v}_x \frac{\partial f}{\partial v_x} + \dot{v}_y \frac{\partial f}{\partial v_y} + \dot{v}_z \frac{\partial f}{\partial v_z} = \Sigma,$$

или в сокращенной записи

$$\frac{df}{dt} + \vec{v} \operatorname{grad} f + \dot{\vec{v}} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \Sigma. \quad (33.9)$$

Выясним физический смысл отдельных членов в уравнении (33.9). Величина  $\Sigma$  определяет число фазовых точек, возникающих или исчезающих в каком-либо месте фазового пространства. Это происходит вследствие скачкообразных изменений положения изображающих точек при столкновении молекул. Следовательно,  $\Sigma$  в уравнении (33.9) описывает изменения в распределении частиц по скоростям, возникающие в результате соударений молекул.

Между столкновениями частицы идеального газа движутся по инерции. Ускорения возникают только за счет действия внешних сил. Отсюда следует, что третье слагаемое в левой части уравнения (33.9) учитывает воздействие на газовую систему внешних силовых полей.

Второе слагаемое в левой части этого уравнения отлично от нуля только тогда, когда плотность газа неодинакова в различных точках пространства.

### 33.2. Интеграл столкновений

Для вычисления величины  $\Sigma$  необходимо выделить какой-нибудь элементарный объем фазового пространства и подсчитать, какое число фазовых точек появляется в пределах этого объема в результате столкновений за единицу времени.

С этой целью рассмотрим соударения, при которых две частицы со скоростями, значения которых лежат в интервалах  $(\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1)$  и  $(\vec{v}_2, \vec{v}_2 + d\vec{v}_2)$ , приобретают скорости, значения которых заключены соответственно в интервалах  $(\vec{v}'_1, \vec{v}'_1 + d\vec{v}'_1)$  и  $(\vec{v}'_2, \vec{v}'_2 + d\vec{v}'_2)$ . Полное число таких столкновений, происходящих в объеме  $d\tau$  физического пространства за время  $dt$ , обозначим через  $dv$ . Выясним, от чего и как зависит  $dv$ . При анализе предположим, что газ достаточно разрежен, так что за время  $dt$  каждая частица испытывает не более одного столкновения. В этих условиях можно на время отвлечься от существования всех других молекул и рассматривать только два пересекающихся потока частиц:  $(\vec{v}_1)$ -молекул и  $(\vec{v}_2)$ -молекул. Перейдем в систему координат, движущуюся со скоростью  $\vec{u}$ . В этой системе  $(\vec{v}_1)$ -молекулы неподвижны. Мимо них движется поток частиц, имеющих скорость  $\vec{u} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ . Число молекул-мишеней согласно (33.1) равно

$$f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) d\vec{v}_1 d\tau.$$

Рассмотрим теперь рассеяние на одной из них. Обратимся к рисунку 44. Допустим, что если направление движения (до столкновения) набегающей частицы пересекает заштрихованную площадку, то произойдет такое изменение состояния движения обеих частиц, что в результате они приобретут требуемые скорости  $\vec{v}'_1$  и  $\vec{v}'_2$  (в лабораторной системе отсчета). Размеры этой площадки зависят от конкретного закона взаимодействия молекул и значений начальных и конечных скоростей. При прочих равных условиях допустимо полагать, что площадка  $ds$  будет тем больше, чем больше ширина интервалов  $d\vec{v}'_1$  и  $d\vec{v}'_2$ .

Поэтому далее примем, что

$$ds = A(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2,$$

не уточняя коэффициент пропорциональности.

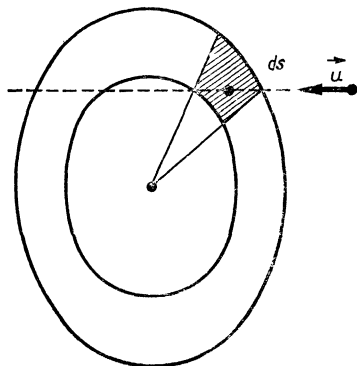


Рис. 44

Через площадку  $ds$  за время  $dt$  пройдут все частицы, содержащиеся в объеме цилиндра  $udt ds$  ( $u = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$ ). Согласно (33.1) число таких молекул равно

$$f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) d\vec{v}_2 u dt ds.$$

Если умножить это выражение на число мишеней  $f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) d\vec{v}_1 d\tau$ , то получим искомое значение числа столкновений  $dv$ .

Исходя из указанных соображений, запишем:

$$dv = p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2 d\tau dt, \quad (33.10)$$

где

$$p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) = A(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|.$$

Величина  $p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$  зависит от вида взаимодействия частиц. Этот параметр определяет вероятность соударения двух частиц с переходом из состояния движения со скоростями  $\vec{v}_1$  и  $\vec{v}_2$  в состояние движения со скоростями  $\vec{v}'_1$  и  $\vec{v}'_2$ .

Число столкновений исследуемого типа за единицу времени равно произведению указанной вероятности на число всевозможных пар, составленных из одной ( $\vec{v}_1$ )-молекулы и одной ( $\vec{v}_2$ )-молекулы. Таких пар в объеме  $d\tau$  содержится

$$f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\tau dt.$$

Поэтому число столкновений за время  $dt$  оказывается равным

$$dv = dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\tau dt.$$

Из сравнения с (33.11) имеем:

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) = p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \frac{d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2}{d\tau}. \quad (33.11)$$

Для сокращения записей введем обозначения:

$$f_1 = f(\vec{v}_1, \vec{r}, t); \quad f_{1'} = f(\vec{v}'_1, \vec{r}, t); \quad p_{12}^{1'2'} = p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}'_1, \vec{v}'_2);$$

$$f_2 = f(\vec{v}_2, \vec{r}, t); \quad f_{2'} = f(\vec{v}'_2, \vec{r}, t); \quad dg_1 = d\vec{v}_1 d\tau.$$

Теперь соотношение (33.10) примет вид

$$dv = p_{12}^{1'2'} f_1 f_2 d\vec{v}_2 d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2 dg_1 dt.$$

При каждом соударении в фазовом объеме  $dg_1$  исчезает одна молекула. Она скачком переходит в элемент фазового объема  $dg'_1 = d\vec{v}'_1 d\tau$ . Уменьшение числа частиц за время  $dt$  определяется интегрированием по всем возможным значениям  $\vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ . Если ввести обозначение  $dv'$  для этого числа частиц, то

$$dv^- = (\int p_{12}^{1'2'} f_1 f_2 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2') dg_1 dt. \quad (33.12)$$

Наряду с процессами переходов типа  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$ , разумеется, происходят и обратные им процессы переходов типа  $(\vec{v}_1', \vec{v}_2') \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ , которые приводят к увеличению числа молекул со скоростью  $\vec{v}_1$  в элементе фазового пространства  $dg_1$ . Приращение числа частиц мы обозначим через  $dv^+$ . Оно выражается формулой

$$dv^+ = \left( \int p_{1'2'}^{12} f_1' f_2' d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2' \right) dg_1 dt,$$

составленной по аналогии с (33.12).

Увеличение числа  $(\vec{v}_1)$ -молекул за время  $dt$  в объеме  $dt$  равно разности  $dv^+$  и  $dv^-$ . Если эту величину  $(dv^+ - dv^-)$  отнести к произведению фазового объема  $dg_1$  на время  $dt$ , то получится искомая плотность источников  $\Sigma$ . Таким образом,

$$\Sigma = \int (p_{1'2'}^{12} f_1' f_2' - p_{12}^{1'2'} f_1 f_2) d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'. \quad (33.13)$$

Это выражение называют интегралом столкновений. Следует заметить, что при выводе соотношения (33.13) учитывались только парные соударения, когда одновременно взаимодействуют не более чем две частицы. Это приближение законно для разреженного газа.

### 33.3. Использование принципа детального равновесия

В квантовой механике доказывается положение, которое называется принципом детального равновесия (см. задачу 9.1). В одной из своих наиболее простых формулировок этот принцип гласит: вероятность любых прямых переходов системы из состояния  $a$  в состояние  $b$  должна быть равна вероятности обратных переходов — из состояния  $b$  в состояние  $a$ . Данное утверждение следует из принципиальной обратимости микроскопических явлений.

На основании принципа детального равновесия должно выполняться равенство

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = dW(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

или

$$p_{12}^{1'2'} \frac{d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'}{d\tau} = p_{1'2'}^{12} \frac{d\vec{v}_1 d\vec{v}_2}{d\tau}$$

[см. (33.11)]. Как следует из теоремы Лиувилля (см. § 6.1),  $d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'$ . Поэтому  $p_{12}^{1'2'} = p_{1'2'}^{12}$ , или в подробной записи:

$$p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = p(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2) \quad (33.14)$$

(в свое время справедливость этого равенства была доказана Больц-



маном на основании классической механики для упругих столкновений молекул, представляемых в виде маленьких твердых и гладких шариков). Учитывая соотношение (33.14), получаем для плотности источников:

$$\Sigma = \int p_{12}^{1'2'} (f_1 f_2 - f_1 f_2) d\vec{v}_2 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2'.$$

Подставим выражение для  $\Sigma$  в формулу (33.10). Для согласования обозначений положим  $\vec{v}_1 = \vec{v}$ .

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \text{ grad } f + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = [\int p_{12}^{1'2'} (f_1 f_2 - f_1 f_2) d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'] \vec{v}_1 = \vec{v}. \quad (33.15)$$

В результате мы пришли к интегродифференциальному уравнению относительно неизвестной функции  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$ . Его называют кинетическим уравнением Больцмана. Хотя вывод сделан для идеального газа, опыт показывает, что уравнение пригодно и для не слишком плотных реальных газов.

### 33.4. Следствия из уравнения Больцмана. Равновесное распределение молекул по скоростям

Рассмотрим несколько важных следствий, вытекающих из уравнения (33.15). Для простоты предположим, что распределение молекул пространственно однородно и что внешние силы отсутствуют. Следовательно, функция распределения  $f$  зависит только от скоростей частиц и времени, а ускорения равны нулю:

$$f(\vec{v}, \vec{r}, t) = f(\vec{v}, t); \quad \vec{v} = \frac{1}{m} \vec{F} = 0.$$

В этом случае уравнение Больцмана принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = [\int p_{12}^{1'2'} (f_1 f_2 - f_1 f_2) d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'] \vec{v}_1 = \vec{v}. \quad (33.16)$$

Если выполняется условие

$$f_1 f_2 = f_1 f_2', \quad (33.17)$$

то интеграл в правой части уравнения (33.16) равен нулю. Мы получаем стационарную функцию распределения молекул по скоростям, для которой  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ . Очевидно, в этом случае состояние газа является равновесным.

Равенство (33.17) позволяет найти явный вид равновесного распределения по скоростям:

$$f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) = f(\vec{v}_1') f(\vec{v}_2'). \quad (33.18)$$

Значения скоростей  $\vec{v}_1$ ,  $\vec{v}_2$ ,  $\vec{v}_1'$  и  $\vec{v}_2'$  нельзя брать произвольно, так как при столкновениях должны выполняться законы сохранения энергии

и импульса. Из этих законов следуют формулы связи между указанными четырьмя скоростями:

$$v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2; \quad \vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_1' + \vec{v}_2'. \quad (33.19)$$

При записи учтено равенство масс всех молекул. Соотношения (33.19) накладывают ограничения на значения коэффициента  $p_{1'2'}$  в уравнении Больцмана.

Легко проверить, что решением системы уравнений (33.18) и (33.19) является функция

$$f(\vec{v}) = \text{const } e^{-\beta v^2 - \vec{\gamma} \cdot \vec{v}},$$

где  $\beta$  и  $\vec{\gamma}$  — произвольная постоянная и произвольный постоянный вектор. В условиях равновесия нет выделенных направлений в пространстве. При полной изотропии следует положить  $\vec{\gamma} = 0$ , и мы приходим к распределению Максвелла.

### 33.5\*. *H*-теорема Больцмана

Кинетическое уравнение Больцмана (33.16) приводит к выводу, что для изолированной газовой системы существует макроскопическая характеристика, монотонно возрастающая по мере приближения к равновесию. Для доказательства вычислим производную по времени от функции

$$H = - \int f(\vec{v}_1, t) \ln f(\vec{v}_1, t) d\vec{v}_1. \quad (33.20)$$

(Индекс «1» у скорости необходим для согласования обозначений с уравнением (33.16).)

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{d}{dt} \int f_1 \ln f_1 d\vec{v}_1 = - \int \frac{\partial}{\partial t} (f_1 \ln f_1) d\vec{v}_1 = - \int (1 + \ln f_1) \frac{\partial f_1}{\partial t} d\vec{v}_1.$$

Заметим, что

$$\int \frac{\partial f_1}{\partial t} d\vec{v}_1 = \frac{d}{dt} \int f_1 d\vec{v}_1 = 0,$$

так как интеграл от функции распределения по всем возможным значениям скорости частицы равен постоянной — полному числу частиц в системе. Поэтому

$$\frac{dH}{dt} = - \int \ln f_1 \frac{\partial f_1}{\partial t} d\vec{v}_1.$$

Используя выражение (33.16), получаем:

$$\frac{dH}{dt} = - \int p_{1'2'} (f_1, f_2 - f_1 f_2) \ln f_1 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'. \quad (33.21)$$

Произведем в интеграле (33.21) замену переменных. Вместо  $\vec{v}_1$  будем писать  $\vec{v}_2$ . Вместо  $\vec{v}_2$  везде поставим  $\vec{v}_1$ , заменим  $\vec{v}_1'$  на  $\vec{v}_2'$  и  $\vec{v}_2'$  на  $\vec{v}_1'$ .

Нетрудно видеть, что при таком преобразовании скобка  $(f_1', f_2' - f_1 f_2)$  не изменяется, так как

$$f_1 f_2 = f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2); \quad f_1' f_2' = f(\vec{v}_1') f(\vec{v}_2').$$

Все частицы равноправны и одинаковы по свойствам, поэтому плотность вероятности  $\rho_{12}^{1'2'}$  тоже должна сохранить свое значение.

Единственное изменение в интеграле (33.21), которое произойдет при указанной выше замене переменных, состоит в том, что вместо  $\ln f_1$  следует теперь писать  $\ln f_2$ , так как  $\ln f(\vec{v}_1)$  перейдет в  $\ln f(\vec{v}_2)$ . В результате получаем соотношение

$$\frac{dH}{dt} = - \int \rho_{12}^{1'2'} (f_1', f_2' - f_1 f_2) \ln f_2 \vec{d}v_1 \vec{d}v_2 \vec{d}v_1' \vec{d}v_2'.$$

Запишем еще два подобных выражения, которые получаются из (33.21) заменой переменных. Совершим подстановку

$$\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}_1'; \quad \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}_2'; \quad \vec{v}_1' \rightarrow \vec{v}_1; \quad \vec{v}_2' \rightarrow \vec{v}_2.$$

В силу принципа детального равновесия множитель  $\rho_{12}^{1'2'}$  не изменит своего значения, перед выражением  $(f_1' f_2' - f_1 f_2)$  ставится знак «—», вместо  $\ln f_1$  следует записать  $\ln f_1'$ . В результате преобразования имеем:

$$\frac{dH}{dt} = \int \rho_{12}^{1'2'} (f_1', f_2' - f_1 f_2) \ln f_1' \vec{d}v_1 \vec{d}v_2 \vec{d}v_1' \vec{d}v_2'.$$

Сделаем также подстановку

$$\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}_2'; \quad \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}_1'; \quad \vec{v}_1' \rightarrow \vec{v}_2; \quad \vec{v}_2' \rightarrow \vec{v}_1.$$

Это преобразование является комбинацией двух первых. Учитывая их свойства, приходим к выражению

$$\frac{dH}{dt} = \int \rho_{12}^{1'2'} (f_1', f_2' - f_1 f_2) \ln f_2' \vec{d}v_1 \vec{d}v_2 \vec{d}v_1' \vec{d}v_2'.$$

Теперь сложим все найденные выражения для производной  $\frac{dH}{dt}$ .

Получаем:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int \rho_{12}^{1'2'} (f_1', f_2' - f_1 f_2) \ln \frac{f_1' f_2'}{f_1 f_2} \vec{d}v_1 \vec{d}v_2 \vec{d}v_1' \vec{d}v_2'. \quad (33.22)$$

Как и всякая плотность вероятности, коэффициент  $\rho_{12}^{1'2'}$  есть положительно определенная величина. Всегда положительным является также произведение  $(f_1', f_2' - f_1 f_2) \ln \frac{f_1' f_2'}{f_1 f_2}$ , так как оба сомножителя (скобка и логарифм) одновременно принимают как положительные, так и отрицательные значения. Отсюда следует, что подинтегральная функция в (33.22) при любых значениях переменных интегрирования больше или равна нулю. В результате получаем:

$$\frac{dH}{dt} \geq 0. \quad (33.23)$$

Итак, мы показали, что с течением времени параметр газовой системы  $H$ , определенный соотношением (33.20), не убывает. Как правило, он непрерывно возрастает, достигая максимума, когда интеграл в правой части (33.22) обращается в нуль. Это происходит при  $f_1, f_2, = = f_1 f_2$ , т. е. в положении равновесия.

Естественно отождествлять величину  $H$  с энтропией системы. Можно показать, что формула (33.20) согласуется со статистическим определением энтропии (6.10) (см. задачу 9.6). Доказательство справедливости неравенства (33.23) было дано впервые Больцманом в 1872 г. Этот результат сыграл весьма существенную роль в развитии статистической физики. На его основе было выработано представление об энтропии как мере вероятности макроскопического состояния системы.

$H$ -теорема Больцмана не является следствием законов механики системы частиц. При ее выводе существенным образом используются статистические понятия, например среднее число столкновений и др.  $H$ -теорема поэтому имеет вероятностный характер. Она представляет собой количественную формулировку закона возрастания энтропии для некоторых процессов, происходящих в идеальной газе.

### 33.6. Приближение времени релаксации

Кинетическое уравнение (33.15) находит широкое применение в практических задачах. Оно используется, в частности, при исследовании процессов диффузии, теплопроводности и т. д. Обычно уравнение Больцмана не решается точно, и поэтому приходится прибегать к различным приближениям. Многие трудности при решении связаны с интегралом, стоящим в правой части уравнения (33.15).

При малых отклонениях от равновесия

$$\left| \frac{\partial f}{\partial t} \right| \sim \frac{|f - f_0|}{\tau},$$

где  $f_0$  — функция распределения для равновесного состояния,  $\tau$  — время релаксации. Это позволяет вместо интеграла в правой части кинетического уравнения Больцмана записать приближенное выражение —  $\frac{f - f_0}{\tau}$ . Уравнение в целом принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \text{ grad } f + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = - \frac{f - f_0}{\tau},$$

где  $\tau$  — характерный параметр, не зависящий от времени.

Рассмотрим частный случай: пусть внешние силы отсутствуют и достигнуто однородное распределение частиц в пространстве. Система все еще неравновесна, так как не установилось равновесное распределение частиц по скоростям. Предоставленная самой себе

газовая система стремится к равновесию. Микроскопически переход к равновесию реализуется через многочисленные столкновения молекул друг с другом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (33.24)$$

Учитывая, что  $\frac{df_0}{dt} = 0$ , перепишем уравнение (33.24) в виде

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau}.$$

Его решением является функция

$$f - f_0 = g(\vec{v}) e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (33.25)$$

Неизвестная функция  $g(\vec{v})$  находится из начальных условий. Формула (33.25) подтверждает истолкование величины  $\tau$  как времени релаксации.

Численные оценки и эксперимент показывают, что скорости молекул выравниваются быстро, после нескольких соударений. Поэтому по порядку величины  $\tau$  в несколько раз больше времени свободного пробега. Часто можно пренебречь зависимостью параметра  $\tau$  от скорости и для грубой оценки приравнять  $\tau$  среднему времени свободного пробега.

## § 34. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

### 34.1. Уравнение баланса для переносимой физической величины

Как уже неоднократно указывалось, равновесная система характеризуется полной однородностью во всех возможных отношениях. Напротив, неравновесным термодинамическим системам свойственно наличие разностей температур, давлений, концентраций вещества между различными точками системы. Подобные неоднородности вызывают передачу какой-либо характеристики: теплоты, импульса, числа частиц и т. д. от одной части системы к другой. Интенсивность процессов переноса принято определять вектором плотности потока. Мы будем обозначать его через  $\vec{j}_Z$ , если речь идет о потоке аддитивной физической величины  $Z$ . Направление вектора в каждой точке совпадает с направлением переноса величины  $Z$ . Длина вектора численно равна количеству  $Z$ , переносимому в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной вектору плотности потока.

Выделим внутри системы постоянный объем. Количество  $Z$  внутри объема равно

$$Z_V = \int_V \tilde{Z} d\tau,$$

где  $d\tau = dx dy dz$ , а  $\tilde{Z}$  — плотность, т. е. количество этой величины,