§ 74. Другое доказательство закона распределения скоростей Максвелла. Принцип детального равновесия

1. Пусть в отсутствие силовых полей газ находится в закрытом сосуде, стенки которого поддерживаются при постоянной температуре. Если в какой-либо момент времени в газе создать какое угодно распределение скоростей между молекулами, то в результате столкновений молекул между собой и со стенками сосуда установится такое статистическое распределение молекул по скоростям, которое уже не будет меняться при дальнейших столкновениях. На этом основано второе доказательство закона распределения скоростей, данное Максвеллом. Оно существенно отличается от первого доказательства, приведенного нами в § 72, в котором представление о столкновениях совсем не используется. Мы приводим второе доказательство Максвелла главным образом потому, что в основе его лежит *принцип детального равновесия* — положение, имеющее самостоятельное значение и играющее большую роль в различных разделах физики. Будем считать, что молекулы при столкновениях ведут себя как идеально твердые и упругие шары. Такое предположение сильно упрощает доказательство, хотя оно и не является обязательным.

2. Рассмотрим две группы молекул, скоростные точки которых лежат в элементах объема $d\omega$ и $d\omega_1$ пространства скоростей с центрами в точках $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{v}_1$ соответственно. Если N — общее число молекул в сосуде, то средние числа молекул в рассматриваемых группах будут $dN = Nf(\boldsymbol{v})\,d\omega$ и $dN_1 = Nf(\boldsymbol{v}_1)\,d\omega_1$. Рассмотрим столкновения молекул первой группы с молекулами второй группы и притом такие, у которых линия центров (т. е. прямая, соединяющая центры шаров в момент столкновения) имеет какое-то фиксированное направление в пространстве, точнее, лежит в пределах бесконечно малого телесного угла $d\Omega$ с фиксированным направлением его оси. Среднее число таких «*прямых*» столкновений будет пропорционально произведению $dN\,dN_1$, а с ним и произведению $f(\boldsymbol{v})\,f(\boldsymbol{v}_1)\,d\omega\,d\omega_1$.

В результате каждого «прямого» столкновения скорости $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{v}_1$ сталкивающихся молекул изменяются и переходят в $\boldsymbol{v}'$ и $\boldsymbol{v}_1'$ соответственно. Скоростные точки молекул первой группы перейдут из элемента объема $d\omega$ в элемент объема $d\omega'$ скоростного пространства с центром в точке $\boldsymbol{v}'$; скоростные точки молекул второй группы перейдут соответственно в элемент объема $d\omega_1'$ с центром в точке $\boldsymbol{v}_1'$. При столкновении молекулы обмениваются нормальными скоростями, т. е. скоростями, параллельными линии центров; их касательные скорости, т. е. скорости, перпендикулярные к линии центров, остаются без изменения. Если линию центров принять за ось X, то $v_x' = v_{1x}$, $v_{1x}' = v_x$. Отсюда $dv_x' = dv_{1x}$, $dv_{1x}' = dv_x$, а потому $dv_x'\,dv_{1x}' = dv_x\,dv_{1x}$. Мы видим, что в результате столкновения произведение $dv_x\,dv_{1x}$ остается неизменным, хотя dv_x и dv_{1x} могут

изменяться. А так как поперечные размеры объемов $d\omega$ и $d\omega_1$ не меняются, то произведение $d\omega\, d\omega_1$ также остается неизменным:

$$d\omega\, d\omega_1 = d\omega'\, d\omega_1'. \tag{74.1}$$

3. Назовем *обратными* такие столкновения, которым соответствует то же самое направление линии центров и которые переводят скоростные точки сталкивающихся молекул из элементов объема

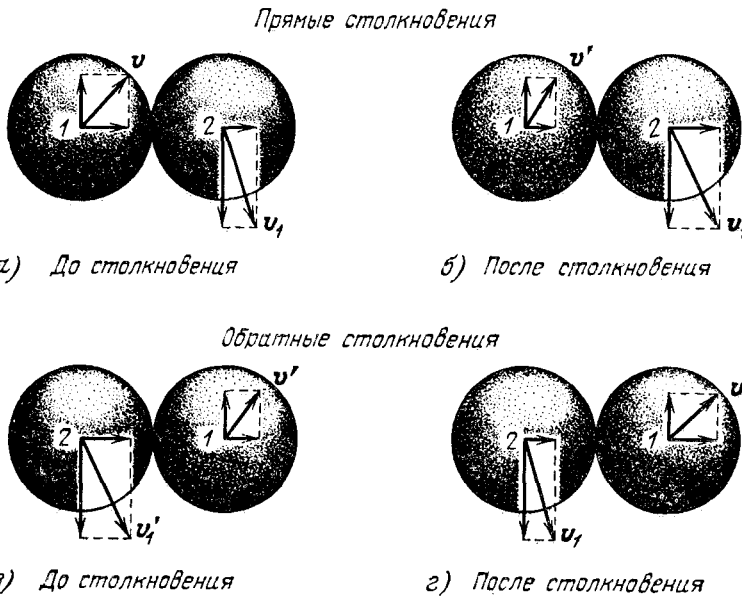

Рис. 55.

$d\omega'$ и $d\omega_1'$ в исходные элементы $d\omega$ и $d\omega_1$ соответственно. Нетрудно найти по заданным прямым столкновениям обратные. На рис. 55, *а* и *б* изображены скорости молекул *1* и *2* до и после столкновения. Эти столкновения будем рассматривать как прямые. Скорости молекул после столкновения легко найти, если все скорости разложить на нормальные и касательные компоненты. Переставим теперь местами молекулы *1* и *2* и допустим, что перед столкновением они имели скорости $\boldsymbol{v}'$ и $\boldsymbol{v}_1'$ (рис. 55, *в*). Теперь молекула *2* становится ударяющей, а молекула *1* — ударяемой. Построив скорости после столкновения (рис. 55, *г*), найдем, что они примут исходные значения $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{v}_1$. Таким образом, столкновения 55, *в* являются обратными по отношению к столкновениям 55, *а* и наоборот.

Число обратных переходов скоростных точек из элементов объема $d\omega'$ и $d\omega_1'$ скоростного пространства в элементы $d\omega$ и $d\omega_1$ того же

пространства пропорционально $f(\boldsymbol{v}')\,f(\boldsymbol{v}_1')\,d\omega'\,d\omega_1'$ или ввиду соотношения (74.1) $f(\boldsymbol{v}')\,f(\boldsymbol{v}_1')\,d\omega\,d\omega_1$. Из соображений симметрии следует, что коэффициент пропорциональности один и тот же для прямых и обратных переходов. Каждое прямое столкновение уводит скоростную точку из элемента объема скоростного пространства $d\omega$, каждое обратное столкновение вводит в тот же объем какую-то другую скоростную точку. Увеличение среднего числа скоростных точек в элементе $d\omega$ в течение какого-то промежутка времени t в результате прямых и обратных столкновений рассматриваемого типа пропорционально

$$dZ \sim [f(\boldsymbol{v}')\,f(\boldsymbol{v}_1') - f(\boldsymbol{v})\,f(\boldsymbol{v}_1')]\,d\omega\,d\omega_1. \tag{74.2}$$

Прежде чем идти дальше, заметим, что для доказательства соотношения (74.2) можно было бы и не пользоваться моделью твердых упругих шаров. Вместо этого можно было бы построить доказательство на основе общих свойств симметрии, которые свойственны законам механики. Поэтому дальнейшие рассуждения не зависят от специальных предположений относительно формы молекулы и сил, действующих между ними.

4. Потребуем теперь, чтобы среднее число скоростных точек в элементе объема скоростного пространства $d\omega$ не изменялось с течением времени, несмотря на столкновения. В выражении (74.2) скорость $\boldsymbol{v}$ следует считать фиксированной (точнее, конец вектора $\boldsymbol{v}$ должен лежать в пределах $d\omega$). Напротив, скорости $\boldsymbol{v}_1$ и направления линии центров могут быть какими угодно. Скорости $\boldsymbol{v}'$, $\boldsymbol{v}_1'$ однозначно определяются заданием $\boldsymbol{v}_1$ и направления линии центров. Среднее приращение числа скоростных точек в элементе $d\omega$ за рассматриваемый промежуток времени найдется суммированием выражения (74.2) по всем возможным значениям скорости $\boldsymbol{v}_1$ и всем возможным направлениям линии центров. Чтобы среднее число скоростных точек в $d\omega$ не изменялось в результате столкновений, необходимо и достаточно, чтобы указанная сумма обращалась в нуль. Однако в состоянии хаоса, которым характеризуется тепловое движение молекул, надо потребовать большего. Надо, чтобы обращалась в нуль не только сумма в целом, но и каждое слагаемое (74.2) в отдельности. Смысл этого требования состоит в том, что *в газе в состоянии хаотического движения должны компенсировать друг друга всякие два противоположно направленные процесса. Скорости таких противоположно направленных процессов должны быть одинаковыми.* Это положение называется *принципом детального равновесия.* Если бы оно не выполнялось, то тепловое движение молекул в какой-то мере утратило бы беспорядочный характер и приобрело бы черты, свойственные упорядоченному движению. Принцип детального равновесия, разумеется, справедлив не только для газов, но и *для любых систем в состоянии полного хаоса.*

5. Следующий пример, принадлежащий Я. И. Френкелю (1894—1952), уясняет, почему установившееся хаотическое состояние является не просто состоянием статистического равновесия, а состоянием *детального статистического равновесия*. Пусть население какой-либо страны сосредоточено в городах, попарно связанных между собой железными дорогами. Жители путешествуют по этим дорогам, переезжая из города в город, причем среднее число жителей в каждом городе остается неизменным. Можно ли на основании этого утверждать, что среднее число жителей, переезжающих из одного произвольного города A в другой произвольный город B, равно среднему числу жителей, переезжающих в обратном направлении из B в A? Иными словами, можно ли утверждать, что рассматриваемое статистическое равновесие будет детальным? Нет, этого утверждать нельзя. Например, если число городов три — A, B и C, то постоянство числа жителей в каждом из них можно обеспечить путем движения пассажиров по замкнутому пути: из A в B, из B в C, из C в A и т. д. Однако такое перемещение населения не совместимо с представлением о хаотичности статистического равновесия, исключающей какое бы то ни было упорядоченное движение, в том числе и круговое. Дополняя пример Френкеля, допустим, что путешествия жителей не являются целенаправленными, а совершенно случайными. Пусть, например, житель города A, отправляясь в путешествие, бросает монету. Выпадение герба или решки, решит, в какой город ему ехать — в B или C. Так же поступает каждый житель городов B и C. Тогда неизменность среднего числа жителей в каждом из городов будет поддерживаться через детальное равновесие: число пассажиров, переезжающих в каком-либо направлении, в среднем будет равно числу пассажиров, едущих в обратном направлении.

6. Покажем теперь как из принципа детального равновесия выводится максвелловский закон распределения скоростей. Надо потребовать, чтобы обращалось в нуль выражение в квадратных скобках формулы (74.2). При этом надо принять во внимание, что функция $f(\boldsymbol{v})$ может зависеть не от самой скорости $\boldsymbol{v}$, а от кинетической энергии ε. Это приводит к уравнению

$$f(\varepsilon')\,f(\varepsilon_1') = f(\varepsilon)\,f(\varepsilon_1), \tag{74.3}$$

или

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_1')} \tag{74.3a}$$

при дополнительном условии

$$\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon_1',$$

которое выражает закон сохранения энергии при столкновении. Для нахождения вида функции $f(\varepsilon)$ рассмотрим такие изменения аргументов, при которых ε_1 и ε_1' постоянны, а потому постоянна и разность $\varepsilon' - \varepsilon$. Тогда из уравнения (74.3) получаем

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \text{const} \tag{74.4}$$

при условии

$$\varepsilon' - \varepsilon = C = \text{const},$$

где постоянная C может иметь любые значения. С аналогичным уравнением мы сталкивались в § 72. Только вместо частного $f(\varepsilon')/f(\varepsilon)$ там стояло произведение $f(\varepsilon')\,f(\varepsilon)$, а вместо разности $\varepsilon' - \varepsilon$ —

сумма $\varepsilon' + \varepsilon$. Но для применимости метода решения это несущественно. Поступая, как и раньше, находим

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon},$$

т. е. максвелловский закон распределения скоростей.

7. Небольшое изменение в рассуждении приводит также к теореме о равномерном распределении средней кинетической энергии между различными молекулами газа. Рассмотрим для простоты смесь двух газов. Величины, относящиеся к одному из газов, будем снабжать нижним индексом 1, величины, относящиеся к другому газу — оставлять без индекса. Детальное равновесие должно иметь место по отношению к любым процессам, в том числе и к процессам столкновений между одинаковыми молекулами. Поэтому к каждому газу в отдельности применимы рассуждения, приведенные выше. Из них следует, что функции распределения для обоих газов должны иметь вид

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \quad f_1(\varepsilon_1) = A_1 e^{-\alpha_1\varepsilon_1}. \tag{74.5}$$

Постоянными α и α_1 определяются средние кинетические энергии молекул газа. Поэтому для доказательства теоремы о равномерном распределении кинетической энергии достаточно показать, что $\alpha = \alpha_1$. С этой целью рассмотрим столкновения молекул первого газа с молекулами второго газа и применим к ним принцип детального равновесия. Нетрудно показать (см. пункт 8 этого параграфа), что соотношение (74.1) сохраняет силу и для таких столкновений. Далее, надо принять во внимание, что относительные скорости в прямых и обратных столкновениях одинаковы по величине. На основании этих двух фактов можно утверждать, что средние числа прямых и обратных столкновений пропорциональны соответственно $f(v) f_1(v_1)$ и $f(v') f_1(v_1')$ с одним и тем же коэффициентом пропорциональности. Поэтому принцип детального равновесия приводит к уравнению

$$f(\varepsilon) f_1(\varepsilon_1) = f(\varepsilon') f_1(\varepsilon_1').$$

Подставляя сюда выражения (74.5), получим

$$\alpha(\varepsilon - \varepsilon') = \alpha_1(\varepsilon_1' - \varepsilon_1).$$

С учетом закона сохранения энергии $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon_1'$ или $\varepsilon - \varepsilon' = \varepsilon_1' - \varepsilon_1$ отсюда находим $\alpha = \alpha_1$.

8. В заключение остановимся на смысле и доказательстве соотношения (74.1) для столкновения шаров с различными массами m и m_1. Рассмотрим сначала частный случай, когда шары движутся вдоль линии центров. Тогда состояние движения в каждый момент времени может быть охарактеризовано импульсом первого шара p и импульсом второго шара p_1. Геометрически такое состояние можно представить на плоскости изображающей точкой A, прямоугольными координатами которой являются числа p и p_1 соответственно. После столкнове-

ния изображающая точка переместится в новое положение A' с координатами p' и p_1'. На основании законов сохранения импульса и энергии

$$p+p_1=p'+p_1', \tag{74.6}$$

$$\frac{p^2}{2m}+\frac{p_1^2}{2m_1}=\frac{p'^2}{2m}+\frac{p_1'^2}{2m_1}=E. \tag{74.7}$$

Отсюда видно, что A' лежит в точке пересечения прямой (74.6), наклонной под углом 135° к оси абсцисс, и эллипса с полуосями $\sqrt{2mE}$ и $\sqrt{2m_1E}$, причем обе эти линии пересекаются также и в точке A (рис. 56). Используя это, легко найти геометрическим построением положение точки A', если известно положение точки A.

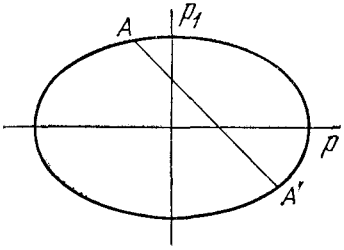

Рис. 56.

Допустим теперь, что импульсы шаров до столкновения изменены, т. е. изменилось положение изображающей точки A, но направление линии центров осталось неизменным. Тогда изменится и положение изображающей точки A'. Но всегда положение A' однозначно определится, если известно положение A. Пусть точки A могут занимать любое положение в пределах произвольной области D. Тогда точки A' расположатся в пределах некоторой другой области, которую мы обозначим D'. Докажем, что площади областей D и D' равны между собой. Это утверждение является частным случаем весьма общей теоремы аналитической механики, известной под названием *теоремы Лиувилля* (1809—1882) и играющей важную роль в статистической механике.

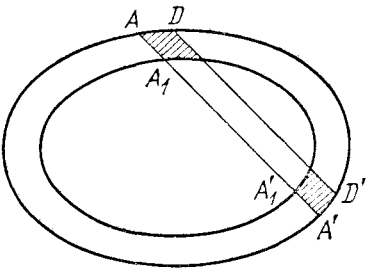

Рис. 57.

Достаточно доказать наше утверждение для бесконечно малой области D произвольной формы, так как из таких бесконечно малых областей можно составить любую область конечного размера. Возьмем два бесконечно близких подобных эллипса типа (74.7), отличающихся друг от друга значением энергии E. Пересечем их двумя бесконечно близкими прямыми, наклоненными под углом 135° к оси абсцисс. В пересечении образуются два бесконечно малых параллелограмма, заштрихованных на рис. 57. Один из этих параллелограммов примем за область D, другой — за область D'. Высоты этих параллелограммов, перпендикулярные к прямой AA', будут одинаковы, как это ясно из построения. Будут равны также и основания AA_1 и $A'A_1'$. В этом легче всего убедиться, заметив, что наши подобные эллипсы могут быть получены из двух концентрических окружностей путем их равномерного растяжения или сжатия вдоль горизонтальной или вертикальной оси в одно и то же число раз. До деформации длины сторон AA_1 и $A'A_1'$ были равны, как это следует из геометрических свойств круга. Это равенство сохранится и после деформации, так как при однородном одностороннем растяжении и сжатии длины параллельных отрезков изменяются в одинаковое число раз. Этим доказано равенство оснований, а следовательно, и площадей параллелограммов D и D'. Заметим, что форма самих параллелограммов D и D', вообще говоря, разная.

Не представляет труда обобщить доказанную теорему на случай, когда сталкивающиеся шары имеют не только составляющие скорости вдоль линии центров,

но и поперечные скорости, к ней перпендикулярные. Доказательство применимо и в этом случае, так как поперечные скорости при столкновении не изменяются. Только вместо двумерных областей D и D' появятся соответствующие области в *шестимерном пространстве*. Теорема состоит в том, что объемы этих шестимерных областей одинаковы. Наконец, все рассуждения останутся верными, если импульсы p и p_1 заменить соответствующими им скоростями.

§ 75. Среднее число молекул, сталкивающихся со стенкой сосуда

1. Среднее число ударов молекул о стенку сосуда в единицу времени можно оценить следующим простым способом. Пусть n — среднее число молекул в единице объема. Рассмотрим на стенке сосуда элементарную площадку dS и введем прямоугольную координатную систему XYZ (рис. 58). Ось X направим по нормали к площадке dS, оси Y и Z расположим в плоскости, перпендикулярной к этой нормали. Введем два упрощающих предположения: 1) скорости всех молекул одинаковы по величине; 2) молекулы движутся только параллельно координатным осям, а именно так, что одна шестая всех молекул движется в положительном направлении оси X, одна шестая — в отрицательном и аналогично для осей Y и Z. При таких упрощениях с площадкой dS будут сталкиваться только молекулы, движущиеся к стенке, т. е. в положительном направлении оси X. Число таких молекул в единице объема $n_x = {}^1/_6 n$. За время dt с площадкой dS столкнутся все молекулы рассматриваемой группы, которые лежат внутри цилиндра с основанием dS и высотой $v\,dt$. Число молекул в этом цилиндре, движущихся к стенке, равно $dz = n_x v S\,dt = {}^1/_6 n v S\,dt$. Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой, будет

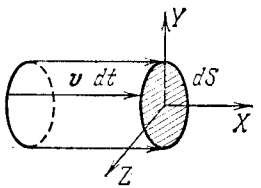

Рис. 58.

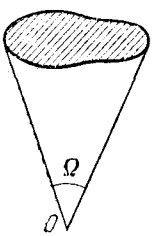

Рис. 59.

$$z = {}^1/_6 n v, \tag{75.1}$$

2. Найдем теперь точное выражение для среднего числа ударов z. В газе в состоянии покоя все направления скоростей молекул равновероятны, т. е. распределены в пространстве изотропно. Найдем среднее число N_Ω молекул, направления скоростей которых лежат в пределах телесного угла Ω (рис. 59). Так как телесный угол, охватывающий все направления в пространстве, равен 4π, то ввиду указанной изотропии

$$N_\Omega = \frac{N}{4\pi}\Omega, \tag{75.2}$$