

## § 77. Закон распределения Больцмана

1. В отсутствие внешних сил средняя концентрация молекул газа  $n$  в состоянии равновесия всюду одинакова. Но этого не будет при наличии силовых полей. Рассмотрим, например, идеальный газ в однородном поле тяжести. В состоянии теплового равновесия температура  $T$  должна быть одинакова по всей толще газа. Иначе в газе возникли бы потоки тепла, направленные в сторону убывания температуры, и состояние газа не было бы равновесным. Для механического равновесия необходимо, сверх того, чтобы концентрация молекул газа убывала с увеличением высоты. Направим ось  $Z$  вертикально вверх и найдем закон изменения концентрации  $n$  с координатой  $z$  в состоянии теплового и механического равновесия. Выделим мысленно бесконечно короткий вертикальный столб газа  $ABDC$  (рис. 64) с высотой  $dz$ . Пусть площадь основания столба равна единице. Вес столба  $nmgdz$  должен уравниваться разностью давлений  $P_1 - P_2 = -\frac{dP}{dz} dz$ . Это приводит к соотношению

$$\frac{dP}{dz} = -nmg. \quad (77.1)$$

Подставляя сюда  $P = nkT$  и принимая во внимание, что температура  $T$  одинакова на всех высотах, получим

$$kT \frac{dn}{dz} = -nmg,$$

или

$$kTd \ln n = -mg dz.$$

Для справедливости этого соотношения предположение об однородности поля тяжести, использованное при выводе, несущественно. Аналогичное соотношение можно получить и для неоднородного поля. Для этого надо написать условие механического равновесия части газа, заполняющей настолько малую область пространства, что в пределах этой области поле  $\mathbf{g}$  может считаться однородным. Условие равновесия в этом случае удобнее писать в векторной форме:

$$kTd \ln n = -m(\mathbf{g} dr). \quad (77.2)$$

Физическая природа силового поля  $\mathbf{g}$  также не играет роли. Оно не обязательно должно быть гравитационным, а может быть электрическим или каким-либо другим. Важно только, что поле должно быть постоянно и консервативно (потенциально). В неконсервативных полях равновесие невозможно. В этом нетрудно убедиться, интегрируя по замкнутому контуру обе части соотношения (77.2). Если

поле  $\mathbf{g}$  не консервативно, то по крайней мере для некоторых контуров интеграл  $\oint \mathbf{g} \, d\mathbf{r}$  будет отличен от нуля. Интеграл же от левой части (77.2) равен нулю по любому замкнутому контуру ввиду однозначности функции  $n(\mathbf{r})$ . Получившееся противоречие и доказывает наше утверждение. Следует, однако, отметить, что потенциальность (консервативность) силового поля является только необходимым, но недостаточным условием равновесия газа (см. § 79, пункт 1).

Если  $\varepsilon_p$  — потенциальная энергия молекулы в силовом поле, то  $m(\mathbf{g} \, d\mathbf{r}) = d\varepsilon_p$ , а потому

$$kT \, d \ln n = - d\varepsilon_p. \quad (77.2a)$$

В этом виде в соотношении (77.2a) уже не осталось никаких признаков однородности и физической природы силового поля. Интегрируя, получаем

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}. \quad (77.3)$$

Это важное соотношение называется *законом распределения Больцмана* или просто *распределением Больцмана*.

Применительно к однородному полю тяжести, если от концентрации  $n$  перейти к давлению газа  $P$ , формула (77.3) преобразуется в

$$P = P_0 e^{-\mu z/RT}, \quad (77.4)$$

где  $\mu$  — молекулярный вес газа, а  $R$  — универсальная газовая постоянная. Это — *барометрическая формула*, с которой мы имели дело в механике (см. т. I, § 92).

2. Приведенный вывод распределения Больцмана является чисто *гидростатическим* — в нем мы по существу отвлекаемся от молекулярной структуры газа, рассматривая его как сплошную среду. Это допустимо лишь для достаточно плотных газов при наличии большого числа столкновений. Требуется, чтобы средний пробег молекулы между двумя последовательными столкновениями был мал по сравнению с толщиной  $dz$  слоя  $ABDC$  (рис. 64), который рассматривался при выводе распределения Больцмана. Только тогда имеет смысл говорить о давлении, с которым на слой  $dz$  действует окружающий газ. В недостаточности гидростатического вывода можно убедиться также с помощью следующих соображений. В гидростатическом выводе величины  $n$  и  $m$  входят в формулы не независимо, а только через плотность, т. е. в комбинации  $\rho = nm$ . Если в поле тяжести имеется смесь различных равномерно перемешанных идеальных газов, то согласно гидростатическому выводу такое состояние равномерного перемешивания должно неограниченно долго сохраняться и в дальнейшем, причем давление должно определяться барометрической формулой (77.4), в которой под  $\mu$  следует понимать средний молекулярный вес смеси. Однако это заключение находится в противоречии с тем, что известно о свойствах идеальных газов.

*Поведение идеального газа в том или ином объеме совершенно не зависит от того, есть в нем другие идеальные газы или нет.* В состоянии термодинамического равновесия концентрации различных газов в смеси должны убывать с высотой экспоненциально с различными экспонентами, определяющимися молекулярными весами соответствующих компонентов смеси. Концентрация легких газов должна убывать с увеличением высоты медленнее, а тяжелых — быстрее. По мере поднятия относительная концентрация легких газов должна возрастать. В действительности в пределах тропосферы этого не происходит. Но это, конечно, не может служить реабилитацией гидростатического вывода, поскольку все наши рассуждения относятся только к случаю термодинамически равновесной атмосферы. В реальной же тропосфере происходят оживленные движения, приводящие к интенсивному перемешиванию ее нижних и верхних слоев.

3. Можно дать молекулярно-кинетический вывод закона распределения Больцмана, свободный от недостатков, присущих гидростатическому выводу. Приведем вывод, основанный на принципе детального равновесия. Оба доказательства закона распределения скоростей Максвелла, приведенные нами в §§ 72 и 74, можно без всяких изменений распространить на случай наличия потенциального силового поля. Поэтому можно считать доказанным, что в состоянии термодинамического равновесия скорости молекул газа в каждой точке пространства распределены по закону Максвелла с температурой  $T$ , общей для всего газа. Влияние силового поля сказывается только на изменении концентрации молекул газа от точки к точке. Это значит, что средняя концентрация  $dn$  молекул газа, скорости которых лежат в пределах элемента объема  $d\omega$  скоростного пространства, определяется выражением вида

$$dn = n f(v) d\omega, \quad (77.5)$$

где функция  $f(v)$  определяется законом Максвелла (72.14), а концентрация молекул  $n$  зависит только от координат:  $n = n(\mathbf{r})$ . Наша задача состоит в том, чтобы доказать, что эта зависимость определяется формулой (77.3).

4. Предположим сначала, что силовое поле во всем пространстве имеет одно и то же направление, хотя его напряженность и может меняться в этом направлении. Рассмотрим две одинаковые бесконечно малые площадки  $A_0B_0$  и  $AB$ , перпендикулярные к направлению поля. Пусть прямые  $A_0A$ ,  $B_0B$  и т. д., соединяющие соответственные точки площадок, параллельны полю. Отвлечемся сначала от столкновений между молекулами. Через каждую точку площадки  $A_0B_0$  проведем траектории молекул, проходящие через контур, ограничивающий вторую площадку  $AB$ . (На рис. 65 проведены две такие траектории через точку  $A_0$  и две — через точку  $B_0$ .) Направления этих траекторий на площадке  $A_0B_0$  образуют телесный угол, величину которого мы обозначим  $d\Omega_0$ . Выделим группу мо-

лекулу, скорости которых по величине заключены в интервале  $(v_0, v_0 + dv_0)$ , а направления (на площадке  $A_0B_0$ ) лежат в пределах телесного угла  $d\Omega_0$ . Скоростные точки таких молекул заполняют в скоростном пространстве объем  $MNN'M'$ , величина которого равна  $d\omega_0 = v_0^2 d\Omega_0 dv_0$  (рис. 66), а их концентрация в обычном пространстве будет  $dn_0 = n_0 f(v_0) d\Omega_0 v_0^2 dv_0$ . Ясно, что если такие молекулы пересекут площадку  $A_0B_0$ , то они пройдут и через площадку  $AB$ . Число молекул рассматриваемой группы, проходящих ежесекундно от площадки  $A_0B_0$  через площадку  $AB$ , будет равно  $dN_0 = dS_0 v_0 dn_0$ , где  $dS_0$  — площадь площадки  $A_0B_0$ . Число молекул, летящих по тем же траекториям в обратном направлении от площадки  $AB$  и проходящих через площадку  $A_0B_0$ , будет  $dN = dS v dn$ , где  $dS$  — площадь площадки  $AB$ , равная по условию  $dS_0$ , а  $dn = n f(v) d\Omega v^2 dv$ . Если состояние установилось, то принцип детального равновесия требует  $dN = dN_0$ , т. е.

$$v dn = v_0 dn_0. \quad (77.6)$$

При движении вверх или вниз меняется величина и направление скорости молекул. Вследствие этого меняется и величина телесного угла, в пределах которого направлены касательные к траекториям молекул рассматриваемой группы. Однако, поскольку действующая сила параллельна направлению  $A_0A$ , величина скорости молекулы, перпендикулярная к тому же направлению, остается неизменной. Меняется только продольная составляющая скорости, т. е. скорость, параллельная  $A_0A$ . Отсюда непосредственно следует, что изменение телесного угла в пучке молекул происходит по закону

$$d\Omega = \frac{\text{const}}{v^2}, \quad (77.7)$$

а потому  $v^2 d\Omega = v_0^2 d\Omega_0. \quad (77.8)$

Далее, по закону сохранения энергии

$$\frac{mv^2}{2} + \epsilon_p = \frac{mv_0^2}{2}, \quad (77.9)$$

если за нуль принять потенциальную энергию молекулы на уровне площадки  $A_0B_0$ . Варьируя скорость  $v$  при неизменных положениях площадок  $A_0B_0$  и  $AB$  (т. е. при постоянстве  $\epsilon_p$ ), получим

$$v dv = v_0 dv_0. \quad (77.10)$$

Подставим теперь в (77.6) выражения для  $dn$  и  $dn_0$ . Тогда с учетом (77.8) и (77.10) найдем

$$n f(v) = n_0 f(v_0). \quad (77.11)$$

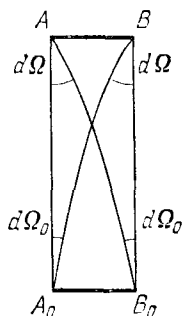


Рис. 65.

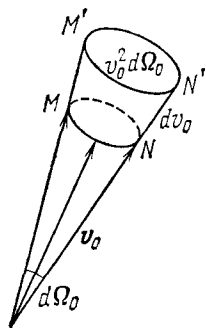


Рис. 66.

Если в качестве аргумента ввести кинетическую энергию молекулы, то это соотношение переписывается так:

$$nf(\varepsilon_k) = n_0 f(\varepsilon), \quad (77.12)$$

где  $\varepsilon = 1/2 m v_0^2$  — полная энергия молекулы:  $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ . По согласно закону Максвелла (77.12)

$$f(\varepsilon_k) \sim e^{-\varepsilon_k/kT}, \quad f(\varepsilon) \sim e^{-\varepsilon/kT},$$

а потому

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}. \quad (77.3a)$$

Но это и есть закон распределения Больцмана. Если выражение (77.3) ввести в (77.5), то получится

$$dn = n_0 e^{-\varepsilon_{\text{полн}}/kT} d\omega. \quad (77.13)$$

Это выражение дает среднюю концентрацию молекул  $dn$  в рассматриваемом месте пространства, скоростные точки которых лежат в элементе объема  $d\omega$  скоростного пространства. Мы видим, что  $dn$  определяется только полной энергией молекулы  $\varepsilon_{\text{полн}} \equiv \equiv \varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ . Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, мы снабдили символ  $\varepsilon$  индексом «полн», который должен напоминать, что речь идет о полной энергии молекулы. Формула (77.13) называется *распределением Максвелла—Больцмана*.

5. Необходимо теперь снять ограничения, введенные при молекулярно-кинетическом выводе распределения Больцмана. Таких ограничений два. Во-первых, мы предполагали, что силовое поле всюду имеет одинаковое направление, а именно — параллельное прямолинейной траектории  $A_0A$  (см. рис. 65). От этого ограничения легко освободиться, записав соотношение (77.3) в дифференциальной форме. Действительно, силовое поле в пределах бесконечно малой области газа может считаться однородным. К такому полю применимы наши рассуждения. Но для бесконечно малой области формула (77.3) принимает вид

$$d(\ln n) = -\frac{d\varepsilon_p}{kT}.$$

Она справедлива и для неоднородного поля. Поэтому интегрируя ее, мы снова приходим к формуле (77.3), но уже без всяких ограничений.

Во-вторых, надо принять во внимание столкновения. Из числа  $dN_0$  молекул, прошедших сквозь площадку  $A_0B_0$ , не все дойдут до  $AB$  из-за столкновений с другими молекулами. Однако наряду с прямыми столкновениями, выводящими молекулы из рассматриваемого пучка, существуют обратные столкновения, за счет которых пучок пополняется другими молекулами. И если состояние статистически равновесно, то по принципу детального равновесия моле-

кулы, выбывшие из пучка, в среднем будут восполнены молекулами, вступившими в него при обратных столкновениях. В результате среднее число молекул рассматриваемого типа, достигших площадки  $AB$ , не изменится. То же справедливо и для молекул, прошедших сквозь площадку  $AB$  и достигающих площадки  $A_0B_0$ . Столкновения, таким образом, приводят только к замене одних молекул другими, но не меняют средние значения  $dN_0$  и  $dN$  молекул в пучках. Следовательно, при паличии столкновений доказательство сохраняет силу.

6. Заметим еще, что распределение Больцмана мы получили из соотношения (77.12), считая доказанным закон распределения скоростей Максвелла. Можно было бы поступить наоборот: предполагая доказанным закон распределения Больцмана, например, методами гидростатики, из формулы (77.12) получить закон распределения молекул по скоростям Максвелла. Мы видим, что законы распределения Максвелла и Больцмана тесно связаны и взаимно обуславливают друг друга: из одного с необходимостью следует другой. Оба распределения обусловлены столкновениями между молекулами. В частности, в законе распределения Больцмана с особой отчетливостью проявляются две противоположные тенденции. Регулярно действующее силовое поле (сила тяжести) стремится сконцентрировать все молекулы на дне сосуда. Беспорядочные толчки, испытываемые молекулами при тепловом движении, препятствуют этому. Они снабжают молекулы газа кинетической энергией, при наличии которой молекулы способны преодолевать силу тяжести и подниматься вверх.

7. В заключение отметим еще один момент. Молекулы воздуха в земной атмосфере движутся вверх с уменьшающимися скоростями, а движущиеся вниз увеличивают свои скорости под действием силы тяжести. Отсюда делали неправильный вывод, что средние скорости молекул наверху, а с ними и температура воздуха должны быть меньше, чем внизу. Но этот парадоксальный вывод находится в противоречии с термодинамикой. Парадокс был разъяснен уже самим Максвеллом. Суть дела заключается в том, что при движении вверх молекулы действительно замедляются, но при этом наиболее медленные молекулы выбывают из пучка. При движении вниз, наоборот, молекулы не только ускоряются, но одновременно пучок пополняется более медленными молекулами. В результате средняя скорость теплового движения молекул остается неизменной. Сила тяжести, как уже отмечалось в пункте 3, меняет лишь концентрацию молекул на разных высотах, но не температуру газа. И закон изменения этой концентрации как раз и выводится из требования, чтобы температура оставалась одной и той же на всех высотах. Следующее сравнение, принадлежащее Г. А. Лоренцу (1853—1928), может служить для разъяснения

вопроса. Пусть имеются два города  $A$  и  $B$ , причем числу жителей определенного возраста города  $A$  соответствует удвоенное число жителей того же возраста города  $B$ . Ясно, что средний возраст жителей в обоих городах будет один и тот же.

### ЗАДАЧИ

1. Теплоизолированный сосуд с идеальным газом подвешен на нити в поле тяжести. Из-за действия силы тяжести плотность газа внизу сосуда больше, чем наверху. Нить пережигают, и сосуд свободно падает. Предполагая, что во время падения успевает установиться термодинамическое равновесие, определить равновесную температуру газа, которая в нем установится при падении.

Решение. Температура газа не изменится. При свободном падении газ находится в состоянии невесомости. Начальное состояние его неравновесное — плотность сверху меньше, чем внизу. Однако средняя кинетическая энергия молекул всюду одинакова. При переходе в равновесное состояние плотности выравняются. Но полная кинетическая энергия молекул газа, определяющая его температуру, останется неизменной. Опыт аналогичен известному опыту Гей-Люссака с расширением газа в пустоту (см. § 19).

2. Найти среднюю потенциальную энергию  $\langle \epsilon_p \rangle$  молекулы газа в земной атмосфере, считая последнюю изотермической (с температурой  $T$ ), а поле тяжести однородным. Вычислить теплоемкость газа  $c$  при этих условиях.

Ответ.  $\langle \epsilon_p \rangle = kT$ ,  $c = c_p$ .

3. Теплоизолированный герметический цилиндрический сосуд высоты  $H$ , наполненный газом, подвешен в вертикальном положении в однородном поле тяжести. Температура газа в сосуде везде одинакова и равна  $T$ . Найти среднюю потенциальную энергию молекулы газа  $\langle \epsilon_p \rangle$ .

$$\text{Ответ. } \langle \epsilon_p \rangle = \frac{1 - \left(1 + \frac{mgH}{kT}\right) e^{-\frac{mgH}{kT}}}{1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}} kT.$$

4. В цилиндре предыдущей задачи помещен моль идеального газа с молекулярным весом  $\mu$ . Найти теплоемкость этого газа, учитывая влияние поля тяжести и предполагая, что  $\mu gH \ll RT$ .

$$\text{Ответ. } C = C_V + \frac{R}{12} \left(\frac{\mu gH}{RT}\right)^2.$$

5. Цилиндр радиуса  $R$  и длины  $H$ , наполненный химически однородным газом, равномерно вращается в однородном поле тяжести вокруг своей геометрической оси с угловой скоростью  $\omega$ . Найти распределение концентрации молекул газа внутри цилиндра, если его ось направлена вертикально.

Ответ. Число молекул  $dN$  с координатами между  $r$  и  $r + dr$ ,  $z$  и  $z + dz$  равно

$$dN = \frac{Ng \left(\frac{m\omega}{kT}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}\right) \left(e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1\right)} e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} r dr \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} dz,$$

где  $N$  — общее число молекул в сосуде. Ось  $Z$  направлена вертикально вверх.

## § 78. Работы Перрена по определению числа Авогадро

1. В § 64 уже говорилось о работах Перрена по определению числа Авогадро  $N$  и проверке основных положений молекулярно-кинетической теории вещества путем наблюдения поступательного