

Цена 1 р. 20 коп.

ТТ 13-5-2

Е. БЛОХ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

**1982 ● ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО**

E. BLOCH
PROFESSEUR AU LYCÉE ST.-LOUIS

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

Редакционную работу по этой книге провел *А. Ю. Депутович*. Издание оформлено *В. Ф. За-
зульской*. Корректуру держала *М. Х. Яковлева*. Наблюдал за выпуском *И. В. Грачев*. Рукопись
сдана в производство 3/II 1932, листы подписаны к печати 20/V 1932, книга вышла в свет 29/V,
в количестве 8000 экз. Формат бумаги 62×94, печатных знаков в листе 43120, листов 8¹/₄, книга
отпечатана в Москве в 5-й типографии. Заказ ГТТИ № 213. Уполномоченный Главлита Б-19735.

5-я тип. „Пролетарское слово“ треста „Полиграфкнига“. Москва, Каланчевский тупик, 3/5.

Е. БЛОХ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

ПЕРЕВОД С ФРАНЦУЗСКОГО
И. Е. ТАММА

ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
Москва 1932 Ленинград

Читатель! Сообщите отзыв об этой книге (ваши замечания о ее недостатках и о желательных изменениях в следующем издании) по адресу: Москва, Ильинка, проезд Владимиров, 4, Государственное технико-теоретическое издательство (в ее секцию организационно-массовой работы).

ВВЕДЕНИЕ

ПРЕРЫВНОЕ СТРОЕНИЕ МАТЕРИИ. ОСНОВНЫЕ ГИПОТЕЗЫ

Кинетическая теория газов является лишь частью— и притом наиболее совершенной и наиболее разработанной частью—молекулярной теории материи. Согласно этой теории непрерывность материи как в твердом, так и в жидком или газообразном ее состоянии есть лишь кажущаяся непрерывность, лишь видимость, которая обуславливается недостаточностью наших средств наблюдения и которая маскирует собою действительную прерывность. Материя во всех ее состояниях образована скоплением отдельных очень маленьких частиц; это скопление их и создает впечатление непрерывности среды. Взаимная связь между частицами и движения частиц зависят от температуры и давления.

В твердых телах частицы совершают лишь сравнительно малые колебания около своего среднего положения. В жидкостях движения их более свободны и легко допускают скольжение одних частиц по отношению к другим; взаимодействие частиц еще поддерживает связь целого, и благодаря этому объем жидкости остается почти постоянным, но в отличие от твердых тел взаимодействие частиц уже не способно сохранять постоянной форму жидкого тела. Наконец, в газах взаимодействие частиц почти совершенно прекращается, сцепление становится слабым или даже равным нулю, и почти прямолинейное движение частицы газа нарушается лишь непрерывными столкновениями ее с другими частицами или со стенками содержащего газ сосуда. Столкновения последнего рода являются причиной того давления, которое газ оказывает на стенки сосуда; с другой стороны, свободой движений молекул объясняется способность газа распространяться по всему открытому для него пустому пространству, а также и способность его диффундировать в другие газы.

Теория газов гораздо проще, чем теория других состояний материи; почти полное отсутствие сил сцепления, неизвестный закон действия которых играет существенную роль для конденсированных состояний материи, и сравнительно большое взаимное расстояние молекул, которые в первом приближении могут быть уподоблены материальным точкам, позволяют значительно упростить рассуждения и вычисления. Мы и займемся теорией газов, а теории жидких и твердых тел будем касаться лишь дополнительно.

Большая часть содержащегося в газе тепла соответствует движению молекул, или, выражаясь более точно, кинетической энергии молекул. Остаток соответствует потенциальной энергии газа, обусловленной притяжением между молекулами. Таким образом принцип эквивалентности тепла и работы с самого начала

оказывается как бы материализованным благодаря тому содержанию, которое вкладывается теорией в самое понятие тепла. Вот почему этому учению дается иногда название механической теории газов. С другой стороны, так как на опыте нельзя непосредственно обнаружить ни молекул, ни их индивидуальных движений, то с точки зрения теории наблюдаемые нами свойства газов являются лишь „средними“ свойствами; другими словами, они обуславливаются одновременным и более или менее согласованным действием громадного числа молекул. Физическая задача теории и заключается, именно, в том, чтобы выявить эти средние свойства среди, повидимому, не поддающейся анализу сложности и запутанности молекулярных движений.

Следовательно, математические вычисления, к которым приводит теория, должны относиться к этим молекулярным движениям, детали которых нам неизвестны и лишь общие свойства которых мы себе можем представить. Эти вычисления должны приводить к средним величинам, зависящим только от общего характера молекулярных движений. Одним словом, мы должны прибегнуть к исчислению вероятностей. Механика газов есть механика статистическая, и физические законы, к которым она приводит, суть законы статистические. Стало быть, эти законы не являются вполне точными, эти законы могут быть лишь чрезвычайно вероятными, т. е. практически достоверными. Этот характер теории, который временами вызывал к ней неблагоприятное отношение, должен, наоборот, считаться одной из наиболее плодотворных ее особенностей. Как мы увидим, статистическая теория пролила новый свет на второй принцип термодинамики и позволила нам понять внутреннюю природу этого принципа.

К сожалению, чрезвычайная сложность молекулярных движений влечет за собою соответствующую сложность математических выкладок, необходимых для полного и строгого развития теории. Эта сложность настолько велика, что часто оказывается возможным произвести вычисления, лишь прибегнув к упрощениям, иной раз довольно рискованного характера. Однако в каждой стадии вычислений можно установить степень их точности, и так как результаты даже суммарных вычислений поразительно хорошо согласуются с опытом, то нет никаких оснований сомневаться в правильности основных положений теории. Несмотря на трудности, утаить которые невозможно, теория в целом в настоящее время настолько удовлетворительна, что ее можно считать покоящейся на почти незыблемых основаниях.

Ввиду того, что весьма ограниченные рамки этой книги не позволят нам изложить математическую сторону теории, мы ограничимся изучением наиболее простых гипотез, как, например, гипотезы упругих ударов, и постараемся привести результаты теории в логический порядок; одним словом, мы ограничимся изложением последовательности идей, а не деталей вычисления. Читателя, желающего углубить свои познания, мы отсылаем к работам, перечисленным в списке литературы в конце книги.

Г Л А В А I

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1. Молекулярное строение газов. Молекулы, образующие газообразную среду, должны считаться частицами чрезвычайно малых размеров, обладающими быстрыми и непрерывными движениями по всем направлениям. Частицы эти движутся почти совершенно прямолинейно и равномерно, пока они не приблизятся достаточно близко друг к другу, чтобы испытать отклонение под влиянием взаимного воздействия, т. е. благодаря столкновению. В момент случайной „встречи“ подобного рода скорости соответствующих молекул подвергаются резкому изменению по величине и по направлению. Продолжительность этих встреч обыкновенно весьма мала по сравнению с тем временем, в течение которого молекулы движутся свободно. Поэтому траектории молекул нужно представлять себе в виде неправильных ломаных линий, каждый элемент которых почти прямолинеен. Удары молекул о стенки содержащего газ сосуда вызывают такие же изменения траекторий, как и столкновения между молекулами.

В дальнейшем мы научимся измерять диаметры молекул, вычислять число молекул, содержащихся в заданном объеме газа, и их поступательную скорость. Мы увидим, что при обычных температурах и давлениях молекулы ведут себя подобно частицам, размеры которых весьма малы в сравнении с их взаимными расстояниями, скорости которых сравнимы со скоростью ружейной пули и число которых в каждом элементе занимаемого газом объема чудовищно велико. Форма молекул и детали их строения зависят, конечно, от химической природы изучаемого газа. В сложной газообразной смеси имеется несколько разновидностей молекул. Наконец, поступательное движение молекулы в целом, вообще говоря, не исключает ни вращения молекулы вокруг ее центра тяжести, ни внутренних движений различных частей одной и той же молекулы по отношению друг к другу.

2. Распределение скоростей. Закон Максвелла. Рассмотрим однородный газ, находящийся в тепловом равновесии и заключенный в твердую оболочку равномерной температуры. Предположим, что движения и столкновения молекул не изменяют молекулярной плотности ¹ газа; другими словами, предположим,

¹ Молекулярной плотностью автор называет число молекул в единице объема (Прим. пер.)

что число n молекул в 1 см^3 , а стало быть, и плотность газа остается в течение всего времени в среднем одинаковой во всем объеме. Предположим, кроме того, что в каждом элементе объема¹ молекулы обладают скоростями, равномерно распределенными по всем направлениям, и что величины этих скоростей распределяются по закону, не зависящему от положения рассматриваемого элемента; это распределение может изменяться только под влиянием молекулярных столкновений. В целях краткости мы будем говорить, что газ находится в состоянии молекулярного хаоса. Перечисленные гипотезы являются основными; они служат необходимым условием применимости теории вероятностей. Исходя из этих гипотез, можно определить закон распределения скоростей в состоянии теплового равновесия.

Если бы молекулы первоначально обладали одинаковыми скоростями, то эта однородность была бы немедленно нарушена благодаря столкновениям. Основываясь на гипотезе молекулярного хаоса, Максвелл показал, что если достигнуто состояние теплового равновесия, то величины молекулярных скоростей распределяются по такому закону, который уже больше не изменяется под влиянием последующих столкновений. Его доказательство, бывшее сначала не вполне строгим, было впоследствии улучшено и обобщено им же самим, затем Больцманом, Джинсом и другими. Доказательство это приложимо в случае произвольно сложного строения молекул и произвольного их взаимодействия. Пока мы ограничимся окончательной формулировкой закона и будем считать его доказанным на основании совпадения с опытом всей совокупности вытекающих из него следствий².

Пусть

$$dn = nf(u, v, w) du dv dw \quad (1)$$

означает приходящееся на 1 см^3 число тех молекул, компоненты скорости которых заключены в пределах между u, v, w и $u + du, v + dv, w + dw$. Знать закон распределения скоростей—значит знать вид функции f . Скорость c молекулы часто изображают точкой, координаты которой равны проекциям u, v, w скорости c . Эта точка называется точкою скорости. Тогда произведение $du dv dw$ будет представлять собою элемент объема, который для краткости можно обозначить через $d\tau$. Соответственно этому в дальнейшем мы будем говорить, что число молекул в 1 см^3 , точки скорости которых находятся в элементе $d\tau$, равно $nf(u, v, w) d\tau$, и что вероятность того, чтобы точка скорости молекулы лежала в элементе $d\tau$, равна $f(u, v, w) d\tau$.

¹ Элементы объема, о которых здесь идет речь, всегда предполагаются весьма малыми по сравнению с общим объемом газа, но достаточно большими для того, чтобы содержать в себе громадное количество молекул. Этим двум условиям можно удовлетворить одновременно, ибо, как мы увидим, 1 мм^3 газа при нормальных условиях содержит в себе $2,9 \cdot 10^{16}$ молекул.

² В главе V будет изложено доказательство более общего закона, частным случаем которого является закон Максвелла.

При таких обозначениях полученный Максвеллом закон стационарного распределения скоростей в состоянии теплового равновесия выразится следующим образом:

$$f(u, v, w) = ae^{-b(u^2 + v^2 + w^2)} = ae^{-bc^2},$$

где a и b суть две постоянные, значения которых мы сейчас укажем.

Записывая математически, что общее число молекул в 1 см^3 равно n , получим:

$$\int f(u, v, w) du dv dw = 1,$$

где знак интеграла означает тройной интеграл, взятый по каждой переменной от $-\infty$ до $+\infty$. Вставив сюда значение f и воспользовавшись известными математическими формулами¹, придем к следующему соотношению:

$$a = \sqrt{\frac{b^3}{\pi^3}}.$$

Удобно заменить b через hm , где m означает массу молекулы, а h — новую постоянную. Итак, запишем:

$$a = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}, \quad (2)$$

$$f(u, v, w) = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)}, \quad (3)$$

$$dn = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw. \quad (4)$$

Если выражение (4) проинтегрировать по v и по w от $-\infty$ до $+\infty$, то получится приходящееся на 1 см^3 число тех молекул, слагающих скорости которых вдоль произвольно выбранного направления Ox заключается в пределах между u и $u + du$. Число это, которое нередко может пригодиться, оказывается равным²:

$$dn_1 = n \sqrt{\frac{hm}{\pi}} e^{-hmu^2} du. \quad (5)$$

Формулу (4) можно истолковать следующим образом: вероятности того, что слагающие скорости молекулы заключаются в пределах между u и $u + du$, v и $v + dv$, w и $w + dw$, независимы друг от друга; действительно, согласно этой формуле или

¹ См. примечание I в конце книги, формула (1).

² См. примечание I в конце книги, формула (1). Формула (5) совпадает с формулой Гаусса в исчислении погрешностей, которая известна под названием закона больших чисел. Если при многократном измерении какой-нибудь величины обозначить через u погрешность одного из этих измерений, то число dn тех измерений, погрешности которых заключаются между u и $u + du$, определяется формулой (5).

формуле (3), вероятность $f(u, v, w) d\tau$ равна произведению трех вероятностей, каждая из которых зависит только от одной из величин u , v и w .

Если отвлечься от направления скорости, то из формулы (4) легко найти число dn_c тех молекул, скорости которых заключаются между c и $c + dc$. Достаточно заметить, что для этих молекул $u^2 + v^2 + w^2$ является величиной постоянной и равной c^2 ; стало быть, число таких молекул найдется интегрированием элемента объема $du dv dw$ по всему пространству, заключающемуся между сферами радиуса c и $c + dc$. Объем этого пространства равен $4 c^2 dc$. Таким образом мы получим:

$$dn_c = 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} c^{-hmc^2} c^2 dc. \quad (6)$$

Кривая, начерченная на рис. 1, изображает собою функцию $2x^2 e^{-x^2}$ и дает наглядное представление о законе распределения скоростей;

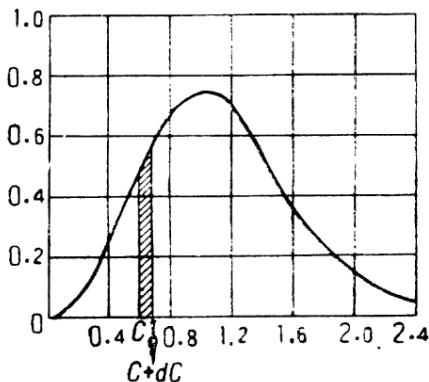


Рис. 1.

число молекул, скорости которых заключаются между двумя соседними абсциссами c и $c + dc$, пропорционально заштрихованной площади.

3. Средние скорости. Если G есть какая-нибудь относящаяся к молекуле величина, то средним значением этой величины в элементе объема газа называется среднее арифметическое всех тех значений, которые G принимает для каждой отдельной молекулы в этом элементе объема. Это среднее значение обозначается через $\bar{G}$.

Формула (6) дает возможность вычислить среднюю квадратичную скорость, т. е. скорость C , квадрат которой равен среднему квадрату всех скоростей. Действительно ¹:

$$C^2 = \bar{c^2} = \frac{1}{n} \int_0^\infty c^2 dn_c = \frac{3}{2hm}. \quad (7)$$

Эта скорость C играет важную роль во всем последующем; нужно остерегаться смешивать ее со среднюю скоростью в соб-

¹ Примечание I, формула (5). Среднее арифметическое значение величины c^2 представляет собою, строго говоря, обыкновенную сумму, но мы заменим ее определенным интегралом. Законность такой замены вытекает из замечания, сделанного нами в примечании к стр. 8.

ственном смысле слова, которая обозначается через v и определяется следующим образом:

$$v = c = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c \, dn_c = \frac{2}{\sqrt{\pi h m}}, \quad (8)$$

или с наиболее вероятной скоростью c_0 , которая соответствует максимальному значению выражения (6) и, стало быть, выражается следующим образом:

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{h m}}.$$

Легко убедиться, что

$$\frac{v}{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \quad \text{и что} \quad \frac{c_0}{c} = \sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (8bis)$$

Представляется интересным применить приведенные формулы к вычислению числа ν молекул, в течение секунды пересекающих в определенном направлении элемент поверхности в 1 см^2 (или в течение 1 сек. ударяющихся об 1 см^2 стенки сосуда). Если ось x -ов перпендикулярна рассматриваемому элементу поверхности, то на основании формулы (5), очевидно, получим:

$$\nu = \int_0^{\infty} u \, dn_1 = \frac{n}{2\sqrt{\pi h m}} = \frac{n v}{4} = \frac{n c}{\sqrt{6\pi}}. \quad (9)$$

4. Вычисление давления газа. Мы проведем это вычисление, отождествив молекулы с упругими твердыми телами исчезающих размеров, отождествив, следовательно, рассматриваемый газ с газом идеальным. Стенки сосуда тоже предполагаются вполне упругими. Пусть f есть нормальная к стенке слагающая силы, с которой молекула воздействует на стенку во время удара; и пусть $\sum f$ есть результирующая сил f всех молекул, находящихся в момент t в соприкосновении с элементом s стенки. Средняя сила, приложенная к стенке s за промежуток времени T , который велик в сравнении с продолжительностью ударов, равняется:

$$F = \frac{1}{T} \sum \int_0^T f \, dt.$$

Будем считать, что давление p на элемент s обусловливается ударами молекул; если для упрощения мы в предыдущем соотношении положим T равным 1 сек., то получим:

$$p = \frac{F}{s} = \frac{1}{s} \sum \int_0^1 f \, dt.$$

Но распространенный на время удара интеграл $\int f \, dt$ есть не что иное, как тот импульс, который молекула за это время

сообщила стенке. Известно, что, согласно законам удара, импульс этот равен изменению количества движения ударяющей молекулы. Следовательно, общая сила ps , с которой газ давит на стенку s , равна общему изменению количества движения тех молекул, которые за 1 сек. ударяются о стенку s . Предположим, что ось x -ов перпендикулярна элементу s , и обозначим через u перпендикулярную стенке слагающую скорость молекулы, предполагая при этом, что она положительна. Ввиду упругого характера удара, вызванное этим ударом изменение количества движения молекулы равно $2mu$, следовательно:

$$ps = 2m \sum u, \quad (10)$$

где сумма $\sum$ распространяется на все молекулы, ударившиеся за 1 сек. об элемент s .

Из числа этих молекул рассмотрим сначала только те, которые обладают некоторой определенной по величине и по направлению скоростью. Пусть ν есть число этих молекул в 1 см^3 газа; согласно гипотезе молекулярного хаоса, число это одинаково во всем объеме газа. Те из молекул рассматриваемой категории, которые ударяются об s за промежуток времени dt , очевидно, к началу этого промежутка заключались в косом цилиндре с основанием s , образующие которого параллельны скорости c и равны $c dt$. Объем этого цилиндра равен $su dt$, а число содержащихся в нем молекул рассматриваемого нами типа равняется $\nu su dt$. Все они ударяются об элемент s , ибо ввиду предположенной нами малости размеров молекул можно пренебречь их взаимными столкновениями. Стало быть, в сумме $2m \sum u$, стоящей в правой части формулы (10), этим молекулам соответствует член $2ms\nu u^2$. Чтобы получить значение всей этой суммы, достаточно просуммировать предыдущее выражение по всем величинам и по всем направлениям скоростей тех молекул, которые ударяются об s за единицу времени. Если теперь припомнить, что ввиду приведенного в § 3 определения средней скорости справедливо следующее равенство:

$$2 \sum \nu u^2 = \bar{u}^2 \quad ^1,$$

то окончательно получится:

$$p = nmu^2.$$

Очевидно, что по соображениям симметрии

$$\bar{u}^2 = \bar{v}^2 = \bar{w}^2 = \frac{1}{3} \bar{c}^2.$$

Поэтому можно написать:

$$p = \frac{1}{3} nmc^2 = \frac{1}{3} nmc^2. \quad (11)$$

¹ Чтобы получить среднее значение величины u^2 , нужно взять сумму по всем значениям u от $-\infty$ до $+\infty$ и, следовательно, удвоить сумму, взятую по одним только положительным значениям u

Если мы введем абсолютную плотность газа $\rho = nm$, то получим:

$$p = \frac{1}{3} \rho C^2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{\rho C^2}{2}. \quad (11bis)$$

Итак, давление идеального газа численно равняется $\frac{2}{3}$ общей кинетической энергии поступательного движения молекул, заключающихся в 1 см³ газа.

Предыдущее доказательство совершенно не зависит от формы закона распределения скоростей. Оно основывается только на гипотезе молекулярного хаоса и на гипотезе упругого характера ударов.

Если принять во внимание закон Максвелла, то на основании формулы (7) уравнению (11) можно придать следующую форму:

$$p = \frac{n}{2h} \quad (12)$$

5. Законы идеальных газов. Кинетическое истолкование температуры. Если V обозначает объем граммолекулы газа, а M — молекулярную массу¹ газа (т. е. массу граммолекулы), то уравнение (11bis) можно записать следующим образом:

$$pV = \frac{1}{3} \rho VC^2 = \frac{1}{3} MC^2. \quad (13)$$

Отсюда можно вывести законы Бойля-Мариотта и Гэя-Люссака, т. е. законы идеальных газов. Действительно, известная формула идеальных газов имеет вид:

$$pV = RT, \quad (14)$$

где T означает абсолютную температуру, а R — газовую постоянную, отнесенную к одной граммолекуле (в CGS единицах $R = 8,32 \cdot 10^7$). Это уравнение совпадает с формулой (13), если положить:

$$\frac{1}{3} MC^2 = RT. \quad (15)$$

Если через N обозначить [отношение $\frac{M}{m}$, равное числу молекул, содержащихся в одной граммолекуле, а через α обозначить величину $\frac{3}{2} \frac{R}{N}$, то

$$\frac{mC^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = \alpha T. \quad (16)$$

¹ Автор всюду пользуется понятием молекулярной массы вместо более привычного, но, несомненно, менее рационального понятия молекулярного веса. (Прим. пер.)

Таким образом мы приходим к заключению, что абсолютную температуру газа надо считать пропорциональной средней живой силе поступательного движения его молекул. Равномерной температуре соответствует равномерное распределение живой силы; столкновения молекул и являются тем именно фактором, который обуславливает выравнивание температуры.

6. Смеси газов. Равномерное распределение кинетической энергии поступательного движения. Содержащееся в формуле (16) кинетическое определение температуры нуждается в дополнении и в определении. До сих пор мы рассматривали только такие газы, которые состоят из одинаковых молекул. Если смешать несколько различных газов, молекулы которых имеют массы $m_1, m_2, \dots$, то по окончании диффузии установится равновесное состояние, при котором, как известно, вся смесь находится при одинаковой температуре и давлении. Применяя к этой смеси тот способ рассуждения, который уже привел нас к закону распределения скоростей в однородном газе, мы для каждой группы составляющих смесь молекул получим особый закон распределения скоростей. Эти законы выражаются формулами, аналогичными формулам (4) и (6). Например, приходящееся на 1 см³ число тех из молекул массы m_1 , скорости которых лежат между c_1 и $c_1 + dc_1$, определяется формулой:

$$dn_1 = 4n_1 \sqrt{\frac{h^3 m_1^3}{\pi}} e^{-hm_1 c_1^2} c_1^2 dc_1,$$

где n_1 есть „молекулярная плотность“ молекул m_1 , т. е. число этих молекул в 1 см³. Соответствующие формулы для молекул массы $m_2, m_3, \dots$ получаются заменой в предыдущей формуле индекса 1 на 2, 3, ..., причем постоянная h должна оставаться неизменной.

Это последнее обстоятельство имеет существенное значение. Действительно, если мы вычислим средние квадратичные скорости $C_1, C_2, \dots$ различных сортов молекул, подобно тому как мы делали это в § 3, то получим:

$$C_1^2 = \frac{3}{2hm_1}, \quad C_2^2 = \frac{3}{2hm_2} \dots$$

Из этого можно заключить, что в состоянии равновесия средняя кинетическая энергия имеет одинаковое значение для всех сортов молекул:

$$\frac{m_1 C_1^2}{2} = \frac{m_2 C_2^2}{2} = \dots = \frac{3}{4h}. \quad (17)$$

Этот существенно важный результат дает возможность дополнить кинетическое определение температуры. Известно, что смешение газов, взятых при равных температурах и давлениях, происходит без изменения температуры. Стало быть, если кинетическое определение температуры

тическое определение температуры, выражаемое формулой (16), имеет реальное значение, то в смеси газов средняя молекулярная живая сила каждого газа должна сохранять то же значение, какое она имела до смешивания. Но мы только что убедились, что в смеси она имеет значение, одинаковое для всех газов. Стало быть, это равенство энергий имело место и до смешивания, и постоянная α формулы (16) представляет собою универсальную постоянную. Сравнивая формулы (16) и (17), получаем:

$$\alpha = \frac{3R}{2N} = \frac{3}{4hT}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что входящая в максвеллову формулу распределения скоростей постоянная h обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Кинетическая энергия каждой молекулы в рассматриваемой смеси зависит только от трех степеней свободы, которые соответствуют трем слагающим поступательной скорости u , v , w . По соображениям симметрии соответствующие этим трем степеням свободы средние значения кинетической энергии $\frac{mu^2}{2}$, $\frac{mv^2}{2}$, $\frac{mw^2}{2}$ одинаковы и, стало быть, равны третьей части всей средней кинетической энергии $\frac{mC^2}{2}$. Согласно формулам (16) и (18) каж-

дое из этих средних значений равно $\frac{R}{2N} T$, или $\frac{1}{4h}$. Этот результат может быть существенным образом обобщен и является лишь частным случаем принципа равномерного распределения кинетической энергии и, с которым мы еще встретимся в дальнейшем.

То рассуждение, при помощи которого мы вычислили давление газа, может быть без труда перенесено и на случай смеси нескольких газов. Оно приводит к формуле, являющейся очевидным обобщением формулы (11bis). Если не прибегать к закону распределения скоростей, то эта формула напишется следующим образом:

$$p = \frac{1}{3} (q_1 C_1^2 + q_2 C_2^2 + \dots).$$

Если же воспользоваться этим законом, то обобщению подвергнется формула (12):

$$p = \frac{1}{2h} (n_1 + n_2 + \dots).$$

Из этой формулы явствует, что давление смеси равно сумме тех давлений, которыми обладали бы отдельные газы, если бы каждый из них порознь занимал весь объем смеси. В этом со-

стоит закон Дальтона. Ясно также, что давление газовой смеси при данной температуре зависит только от общего числа молекул в 1 см³.

7. Закон Авогадро. Формула (12) показывает, что при равных температуре и давлении все газы имеют одинаковую молекулярную плотность, другими словами, содержат одно и то же число молекул на 1 см³. В этом состоит закон Авогадро, который, таким образом, оказывается тесно связанным с законами идеальных газов.

Из формулы (18) следует, что, подобно α , число N тоже является универсальной постоянной. Эта постоянная, представляющая собой, как мы видели, число молекул в граммолекуле (или атомах в грамматоме), часто называется постоянной Авогадро. Ее численное значение определялось многочисленными и разнообразными способами, которые привели к согласующимся между собою результатам, так что в настоящее время мы довольно точно знаем это число: оно, примерно, равняется $65 \cdot 10^{22}$. Отсюда легко вычислить численные значения величин h и n ¹.

Отношение $k = \frac{R}{N}$ двух универсальных постоянных R и N называется постоянной идеального газа, отнесенной к одной молекуле, или постоянной Больцмана.

Согласно предыдущему на каждую степень свободы поступательного движения каждой молекулы приходится кинетическая энергия, равная:

$$\frac{1}{4h} = \frac{kT}{2}.$$

8. Численные значения молекулярных скоростей. Формула (11bis) позволяет вычислить среднюю квадратичную скорость молекул любого газа, ибо давление и абсолютную плотность газа легко измерить на опыте. В следующей таблице приведены некоторые численные значения, соответствующие нормальной температуре и давлению².

Водород	1838 м в 1 сек.
Кислород	461 " " 1 "
Азот	493 " " 1 "

Знаменательно, что, как и следовало ожидать, эти скорости имеют тот же порядок величины, как и скорость истечения газов в пустоту через малые отверстия или как скорость распространения звука в газах.

9. Разбавленные растворы. Осмотическое давление. Свойства разбавленных растворов сходны со свойствами газов. Растворенные молекулы оказывают давление на омываемую раствором стенку сосуда, которое называется осмотическим давлением и которое аналогично давлению газа. Вант-Гофф уточнил эту ана-

¹ См. в главе XII сводку всех числовых результатов.

² Более полные числовые результаты приведены в главе XI.

логию, показав, что осмотическое давление растворенного вещества численно равно тому давлению, которое оно оказывало бы в газообразном состоянии, если бы оно при этом могло занять прежний объем при прежней температуре. Другими словами, уравнение (14) идеальных газов можно приложить и к разбавленным растворам, сохраняя при этом прежнее значение постоянной R и разумея под p осмотическое давление раствора.

Кинетическая теория позволяет нам понять этот результат. В растворе нельзя уже пренебрегать взаимодействием молекул, но можно допустить, что воздействия отдельных молекул растворителя на молекулы вещества, находящегося в состоянии разбавленного раствора, в среднем взаимно уравниваются. Стало быть, движения растворенных молекул будут, примерно, такими же, как и движения молекул газа, смешанного с другим газом, и оказываемое ими давление можно вычислить при помощи тех же способов рассуждения, как и в случае газа¹. Таким образом мы приходим к выводу, что в разбавленных растворах следует допустить справедливость не только формулы (14), но также и формул (11), (16) и (17). Другими словами, средняя кинетическая энергия растворенной молекулы имеет то же значение, как и молекулы газа при той же температуре; принцип равномерного распределения энергии применим и к растворенным молекулам.

В дальнейшем мы увидим, что этот принцип был подтвержден даже для случая очень больших частиц, входящих в коллоидальных растворах во взвешенном состоянии.

¹ Хорошо известно, что во многих опытах для выявления действия осмотического давления употребляются полупроницаемые перегородки. В этом случае воздействия отдельных молекул растворителя на молекулы растворенного вещества (и обратно), вообще говоря, не уравниваются и имеют поэтому существенное значение. Для выяснения этого вопроса можно рекомендовать читателю заметку Ланжевена в „*Journal de chimie physique*“ за 1912 г.

Г Л А В А II

ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ГАЗЫ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. ТЕОРЕМА ВИРИАЛА

10. Уравнение состояния действительных газов. К законам идеальных газов мы пришли, пренебрегая размерами молекул и силами, могущими существовать между молекулами, за исключением тех сил, которые развиваются во время удара. Но при больших давлениях размеры молекул проявляются, очевидно, в уменьшении сжимаемости; не при всех условиях можно пренебрегать этими размерами в сравнении с расстоянием между молекулами. С другой стороны, жидкости могут сохранять свой объем приблизительно постоянным только под влиянием внутренних сил сцепления, т. е. сил притяжения между молекулами. Непрерывность жидкого и газообразного состояний, которая доказана опытами Эндрьюса, заставляет предполагать, что в газах эти силы сцепления тоже обладают заметной величиной, хотя в газах, вследствие большого расстояния между молекулами, они слабее, чем в жидкостях. Это предположение подтверждается тем фактом, что при низких давлениях действительные газы обладают большей сжимаемостью, чем это следует из закона Бойля-Мариотта.

Развивая дальше эти соображения, можно сделать попытку ввести в уравнение идеальных газов необходимые поправки и притти, таким образом, к уравнению состояния действительных газов. К сожалению, эти поправки могут иметь только приближенный характер и применимы только в том случае, если состояние газа не слишком удаляется от идеального. Многочисленные попытки в этом направлении привели к уравнениям состояния, которые, хотя и не с полной строгостью отражают факты, но дают все же столь точную картину действительных свойств газов, что они постоянно служат путеводной нитью для всех экспериментальных исследований в этой области.

11. Формула Ван-дер-Ваальса. Из полученных указанным путем формул первой и наиболее известной является формула Ван-дер-Ваальса. Изложим способ вывода этой формулы.

1. Чтобы учесть влияние размеров молекул, построим concentрично с каждой из них шар, радиус которого равен диаметру молекулы σ . Этот шар называется „сферой ограждения“ молекулы. Очевидно, что центр какой-либо другой молекулы не может в него проникнуть. Мы можем, следовательно, изучать

движения данной молекулы, сведя ее к центральной ее точке, при том, однако, условии, что этой точке мы воспретим доступ в сферы ограждения других молекул. Возьмем граммолекулу газа и обозначим ее объем через V , общее число молекул — через N (постоянная Авогадро); стало быть, $\frac{N}{V}$ или n будет означать молекулярную плотность, определение которой уже было дано ранее. Каждая молекула, двигаясь, переносит с собой свою сферу ограждения объема $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Следовательно, из общего объема V для движения центра каждой данной молекулы остается свободным объем $V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3(N-1)$, или, что то же самое (ввиду того, что N очень велико), объем $V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3N$. Это уменьшение доступного объема равносильно увеличению фактической молекулярной плотности газа, которой нужно приписать значение:

$$n' = \frac{N}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3N}.$$

Обратим теперь внимание на то, что центры молекул, удаляющихся от стенки сосуда, приближаются к ним на расстояние $\frac{\sigma}{2}$.

Параллельно стенкам проведем поверхность на расстоянии $\frac{\sigma}{2}$ от них. Центры молекул будут ударяться об эту воображаемую поверхность подобно тому, как сами молекулы ударялись бы о действительную поверхность сосуда, если бы они были точками. Чтобы вычислить давление газа, мы должны, стало быть, применить к элементу s этой поверхности¹ рассуждение, приведенное нами в § 4 главы I.

Мы должны, следовательно, вернуться к рассмотрению цилиндрического элемента объема dv бесконечно малой высоты u dt с основанием s , о котором была речь выше (стр. 12). Если нам удастся определить величину той части dv' этого объема, в которую могут проникать центры молекул, то число находящихся в нем молекул будет, очевидно, равняться $n'dv'$. Причины, заставляющие из общего объема элемента dv исключить некоторую его часть $dv - dv'$, вполне аналогичны тем причинам, которые заставили нас из общего объема граммолекулы исключить часть этого объема $\frac{4}{3}\pi\sigma^3N$. Разница заключается только в том, что элемент dv находится на расстоянии $\frac{\sigma}{2}$ от стенок сосуда и что поэтому

¹ Объем, заключенный между этой поверхностью и оболочкой, тоже должен быть исключен из общего объема; но этой поправкой можно пренебречь по сравнению со всем объемом газа, если только последний достаточно велик.

нужно а priori исключить из рассмотрения те полушария сфер ограждения молекул (находящихся вблизи стенки), которые обращены в обратную от стенки сторону¹.

Следовательно, нужно принять во внимание только одно полушарие сфер ограждения, объем которого равен $\frac{2}{3} \pi \sigma^3$.

Отсюда непосредственно заключаем, что

$$\frac{dv - dv'}{dv} = \frac{\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N}{V},$$

т. е. что

$$dv' = dv \left(1 - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \frac{N}{V} \right).$$

Следовательно, число молекул, содержащихся в элементе dv , равно:

$$n' dv' = \frac{N dv \left(1 - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \frac{N}{V} \right)}{V - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 N} = \frac{N dv}{V - b},$$

где введено обозначение:

$$b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N^2. \quad (19)$$

Итак, все происходит так, как если бы общий объем газа попросту уменьшился на величину b . Стало быть, уравнение состояния примет следующий вид:

$$p(V - b) = RT.$$

Постоянная b представляет собою учетверенный общий объем всех молекул; иногда этой постоянной дают название „covolume“.

2. Чтобы учесть силы молекулярного сцепления, мы будем рассматривать их в качестве центральных сил притяжения, исходящих из каждой молекулы и распространяющихся на довольно большие расстояния. Из соображений симметрии явствует, что во внутренности газа влияние этих сил в среднем равно нулю. Но не так это будет по соседству с оболочкой; в этой

¹ Действительно, центры сфер ограждения не могут приближаться к стенке на расстояние, меньшее $\frac{\sigma}{2}$; поэтому рассматриваемый нами элемент dv может находиться только в той половине сфер ограждения молекул (прилегающих к стенке), которая обращена к стенке. (Прим. пер.)

² Если бы элемент dv находился внутри газа, то, как и следует, получилось бы, что $n' dv' = \frac{N dv}{V} = n dv$.

области молекулы подвержены, очевидно, равнодействующей силе притяжения, которая направлена внутрь газа и действие которой присоединяется к действию самой оболочки. Все происходит так же, как если бы давление p увеличилось на добавочную величину p_i , которая называется внутренним давлением¹. Даже не зная закона притяжений между молекулами, можно предвидеть форму этого добавочного члена. Действительно, добавочная сила, отнесенная к единице поверхности оболочки, пропорциональна одновременно и плотности притягивающих молекул, и плотности молекул притягиваемых. Стало быть, она пропорциональна n^2 , или $\frac{1}{V^2}$. Итак, положим:

$$p_i = \frac{a}{V^2},$$

и с этой новой поправкой уравнение состояния примет вид:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (20)$$

Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса.

Ввиду несовершенства тех рассуждений, на которых основан вывод этого уравнения, оно является лишь первым приближением, которое, в лучшем случае, справедливо только при достаточно низких давлениях. Этим объясняется тот факт, что в количественном отношении оно не во всех деталях согласуется с опытными данными. Но с качественной стороны уравнение это настолько полно отображает изотермы действительных газов, что, тем не менее, оно может считаться одним из лучших подтверждений кинетической теории.

В частности, весьма примечательно, что общая форма измеренных Эндрьюсом изотерм углекислого газа отвечает уравнению Ван-дер-Ваальса даже в той области, где вещество уже очень сильно сгущено. Мы ограничимся упоминанием о том, что эта формула позволяет также понять критические явления и существование неустойчивых состояний (запаздывание испарения и конденсации) и что она впервые привела к закону соответственных состояний.

12. Другие уравнения состояния. С тех пор как формула Ван-дер-Ваальса объяснила и уяснила результаты Эндрьюса, экспериментальное исследование газов развивалось с большой быстротой. Параллельно этому делались попытки улучшить уравнение состояния и достигнуть более полного согласия его с фактами. Оставляя в стороне попытки чисто эмпирического характера, мы вкратце упомянем о тех из них, которые основывались на кинетической теории.

¹ Другими словами, при отсутствии сил сцепления, но при том же числе и скорости молекул газ оказывал бы на стенки сосуда давление $p + p_i$. (Прим. пер.)

Прежде всего, ввиду того, что в формуле Ван-дер-Ваальса отношение $\frac{b}{V}$ мало в сравнении с единицей, формулу эту можно записать следующим образом:

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} \right). \quad (20bis)$$

Выражение в скобках представляет собою первые члены разложения в ряд, расположенного по восходящим степеням $\frac{b}{V}$.

Были предложены различные формулы, которые содержат в себе члены высших степеней и которые, таким образом, дают возможность с большим приближением учесть влияние размеров молекул. Аналогичным образом видоизменяли также и член $\frac{a}{V^2}$, принимая, например, во внимание то обстоятельство, что a является функцией температуры.

Следующая форма этого уравнения была первоначально предложена Дитеричи и получила солидное обоснование в теории Джинса:

$$p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}};$$

здесь в первом приближении a и b суть постоянные, строго же говоря, они являются неизвестными функциями от V и T . Это новое уравнение имеет весьма реальный интерес, ибо, лишь незначительно усложняя формулу Ван-дер-Ваальса, оно существенным образом ее обобщает. Оно сводится к этой формуле в том случае, если a и b малы, но, повидимому, значительно лучше согласуется с опытными данными. Впрочем, это согласие все же остается неполным.

13. Уравнение состояния, выводимое из теоремы вириала. Пусть x, y, z будут координатами центра тяжести молекулы; u, v, w — слагающими ее скорости c ; X, Y, Z — слагающими действующей на нее силы. Уравнения движения молекулы имеют вид:

$$m \frac{du}{dt} = X$$

и могут быть написаны следующим образом:

$$\frac{d(mxu)}{dt} = mu^2 + Xx.$$

Проинтегрировав это уравнение по времени между двумя произвольными границами 0 и τ и разделив результат на τ , мы получим:

$$\frac{m}{\tau} (x_\tau u_\tau - x_0 u_0) = m\bar{u}^2 + \bar{X}x,$$

где для средних величин введены обычные обозначения.

Ввиду того, что при безграничном возрастании величин τ координаты и скорости молекул остаются конечными, то левая часть равенства стремится при этом к нулю. Поэтому достаточно распространить средние значения на достаточно большой промежуток времени, чтобы иметь право написать:

$$m\bar{u}^2 + \bar{X}x = 0.$$

Если к этому равенству присоединить два аналогичных равенства, относящихся к другим координатным осям:

$$m\bar{v}^2 + \bar{Y}y = 0 \text{ и } m\bar{w}^2 + \bar{Z}z = 0,$$

то получим:

$$m\bar{c}^2 + \bar{X}x + \bar{Y}y + \bar{Z}z = 0,$$

или, суммируя еще раз по всем молекулам газа:

$$\sum m\bar{c}^2 + \sum (\bar{X}x + \bar{Y}y + \bar{Z}z) = 0. \quad (21)$$

Клаузиус назвал выражение $\frac{1}{2} \sum (\bar{X}x + \bar{Y}y + \bar{Z}z)$ вириалом сил, действующих на газ. Замечательное равенство (21) выражает собою теорему вириала: общая кинетическая энергия поступательного движения молекул газа равняется взятому с обратным знаком вириалу действующих на него сил.

Чтобы из формулы (21) вывести уравнение состояния газа, предположим, что газ заключен в параллелепипеде, ребра которого, длиною α, β, γ , мы выберем за оси координат. Пренебрежем вначале внутренними силами и предположим, что единственными внешними силами, действующими на газ, являются силы давления, оказываемого стенками параллелепипеда. Стенки, перпендикулярные к Ox , действуют на газ с силами $+p\beta\gamma$ и $-p\beta\gamma$ (p означает давление газа). Так как их абсциссы равны 0 и α , то им соответствует член вириала, равный $-\frac{p\alpha\beta\gamma}{2}$. Если N означает общее число молекул газа, то уравнение (21) примет вид:

$$Nm\bar{c}^2 - 3p\alpha\beta\gamma = 0,$$

или, если ввести молекулярную плотность n :

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

Итак, мы вновь пришли к уравнению (11), к уравнению идеального газа.

Чтобы учесть внутренние силы, обозначим через $f(r)$ силу, действующую между двумя молекулами, находящимися на расстоянии r друг от друга, координаты которых суть x, y, z и x', y', z' .

Сила, действующая на первую молекулу, имеет следующие слагающие:

$$f(r) \frac{x' - x}{r}, \quad f(r) \frac{y' - y}{r}, \quad f(r) \frac{z' - z}{r}.$$

Ей соответствует следующий член вириала:

$$\frac{f(r)}{2r} [x(x' - x) + y(y' - y) + z(z' - z)].$$

Подобно этому вторая молекула обусловит собою появление в вириале следующего члена:

$$\frac{f(r)}{2r} [x'(x - x') + y'(y - y') + z'(z - z')],$$

и если его сложить с предыдущим, то получится:

$$-\frac{rf(r)}{2}.$$

Таким образом из уравнения вириала мы получим:

$$3p = nmc^2 - \sum rf(r),$$

где сумма $\sum$ распространяется на все пары молекул, содержащиеся в единице объема. Если ввести молекулярный объем V и распространить сумму на этот объем, то можно будет написать:

$$pV = RT - \frac{1}{3} \sum rf(r).$$

Такова та поправка, которую нужно внести в уравнение идеальных газов, чтобы учесть влияние междумолекулярных сил.

Если эти силы являются силами сцепления или силами притяжения с большим радиусом действия, которые были введены Ван-дер-Ваальсом, то в первом приближении, как показал Лорентц, мы вновь придем к формуле Ван-дер-Ваальса, а именно, к уравнению (20bis). Можно, однако, различными способами продолжить вычисления и дальше. Так, например, можно заменить упругие удары очень большими силами отталкивания, которые проявляются при очень малых расстояниях между молекулами и на этих расстояниях заменяют собою притягательные силы сцепления; этим силам соответствует новый член вириала, который присоединяется к члену, обусловленному сцеплением. Если произвести соответствующие вычисления, как это сделал Рейнганум, то получится следующее уравнение состояния:

$$pV = RT \left(1 + \frac{be^{\frac{c}{T}}}{V} \right) + \frac{k}{V} \varphi(T).$$

Эта формула представляет собою новое интересное обобщение уравнения Ван-дер-Ваальса и сводится к последнему при $c = 0$ и $k\varphi(T) = -a$.

Г Л А В А Ш

ДЛИНА СВОБОДНОГО ПУТИ. ВЯЗКОСТЬ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ДИФфуЗИЯ

14. Длина свободного пути. Путь, проходимый молекулой между двумя последовательными столкновениями, является в высшей степени изменчивой величиной, но вместе с Клаузиусом можно поставить себе задачу вычислить среднюю величину этого пути. Эта величина получила название среднего свободного пути, или среднего пробега молекулы. Задача определения среднего пробега имеет вполне определенный смысл, если молекулы сферичны и упруги. Может возникнуть лишь одно затруднение: произвол в определении понятия средней величины влияет на числовой множитель в результате; однако это обстоятельство не имеет большого значения для приложений. Но если отказаться от гипотезы упругих ударов и рассматривать молекулы как центры действующих на расстоянии сил, причем эти силовые центры отклоняют друг друга с прямого пути, то уже нет возможности дать точное определение свободного пробега; вместе с тем теряет смысл и понятие среднего свободного пробега. Несмотря на это затруднение, понятие среднего пути принесло громадную пользу, и ему нужно отвести очень большое место в теории, особенно при элементарном ее изложении.

Постараемся сначала вычислить средний пробег путем упрощенных рассуждений. Предположим, что все молекулы неподвижны, за исключением одной, вокруг которой проведем сферу, которую назовем сферой ограждения; пусть радиус этой сферы равняется диаметру σ молекулы. Ясно, что эта молекула будет передвигаться по прямой линии, пока поверхность ее сферы ограждения не встретится с центром какой-нибудь другой молекулы. Если v есть предполагаемая постоянной скоростью подвижной молекулы, то за 1 сек. поверхность ее сферы ограждения пробежит объем, равный приблизительно $\pi\sigma^2 v$. Если через n обозначить молекулярную плотность, то в этом объеме будет заключаться $\pi\sigma^2 vn$ центров других молекул. Таково, следовательно, и число столкновений ν , испытываемых молекулой в течение 1 сек. Отсюда найдем средний свободный пробег; он равняется среднему пути, проходимому между двумя столкновениями, т. е.

$$l = \frac{v}{\nu} = \frac{1}{n\pi\sigma^2}.$$

Стало быть, средний пробег обратно пропорционален величине n , т. е. плотности газа $\rho = nm$. При постоянной температуре он обратно пропорционален давлению.

Это рассуждение предполагает, что все молекулы неподвижны, за исключением одной. Чтобы его улучшить, допустим, что все молекулы обладают одинаковой скоростью W . Тогда можно повторить предшествующее рассуждение, замечив абсолютную скорость рассматриваемой молекулы ее средней относительной скоростью r по отношению к другим молекулам. Число столкновений ν в 1 сек. будет равно $\pi\sigma^2 n v$, а средний свободный пробег

$$l = \frac{v}{\nu} = \frac{1}{\pi\sigma^2 n} \frac{v}{r}.$$

Отношение $\frac{v}{r}$ было вычислено Клаузиусом, который нашел ¹:

$$\frac{v}{r} = \frac{3}{4},$$

и следовательно,

$$l = \frac{3}{4\pi\sigma^2 n}.$$

Наконец, можно освободиться от гипотезы равенства скоростей молекул и допустить справедливость действительного закона распределения скоростей, открытого Максвеллом. В этом случае в предшествующий результат нужно внести новую поправку, которая и приведет нас к формуле Максвелла ²:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}. \quad (22)$$

Эту формулу мы примем для дальнейшего.

Следовательно, для молекулы со скоростью v число ударов ν в секунду равняется:

$$\nu = \sqrt{2}\pi\sigma^2 n v, \quad (23)$$

а продолжительность среднего свободного пробега

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n v}. \quad (24)$$

Рассуждения Максвелла можно применить и к более общему случаю молекулы с массой m' , движущейся в газе, молекулы которого имеют массу m (примесь постороннего газа). Если обозначить через σ_1 среднюю величину $\frac{\sigma + \sigma'}{2}$ диаметра молекул обо-

¹ См. примечание II в конце книги.

² Тэт взял среднее по времени вместо среднего по пространству и получил, таким образом, вместо числителя $\sqrt{2}$ множитель 1,477.

его рода, то средний свободный пробег молекулы с массой m' будет равняться:

$$l' = \frac{1}{n\pi\sigma_1^2 \sqrt{1 + \frac{m'}{m}}} \quad (25)$$

15. Закон распределения свободных пробегов. Подобно тому как скорости молекул, вообще говоря, отличаются от своей средней величины и распределены вокруг нее согласно закону Максвелла, подобно этому и свободные пробеги, вообще говоря, отличаются от среднего свободного пробега l , и можно поставить себе задачу определить, как именно распределяются они вокруг своего среднего значения.

Допустим, что все те молекулы, которые прошли уже без столкновений путь x , имеют одинаковые шансы избежать удара в течение последующего пробега dx ¹. Другими словами, допустим, что вероятность отсутствия столкновений в течение пробега $x + dx$ состоит из двух независимых вероятностей: 1) вероятность отсутствия столкновений на пути x , которую мы обозначим через $f(x)$ и 2) вероятность отсутствия столкновений на последующем пути dx очевидно, что эта последняя имеет вид: $1 - a dx$ (где a обозначает постоянную), ибо вероятность столкновения на малом пути dx по необходимости пропорциональна этому пути².

Но если так, то правило умножения независимых вероятностей приведет к функциональному уравнению:

$$f(x + dx) = f(x) + f'(x) dx = f(x)(1 - a dx),$$

или

$$f'(x) = -af(x).$$

Отсюда найдем:

$$f(x) = be^{-ax},$$

где b означает постоянную интегрирования.

Постоянная b тотчас же определяется из того соображения, что вероятность пробега без столкновений становится равносильной достоверности, если пробегаемый путь равен нулю. Стало быть, функция $f(x)$ должна сводиться к единице при $x = 0$, что дает $b = 1$.

Чтобы определить физическое значение постоянной a , обозначим через v общее число ударов, испытываемых молекулой в течение 1 сек, т. е. общее число ее свободных пробегов. Из числа этих пробегов $vf(x) = ve^{-ax}$ превышают по величине x . Поэтому число тех из них, которые заключаются между x и $x + dx$, равно:

$$ve^{-ax} - ve^{-a(x+dx)} = ve^{-ax}(1 - e^{-a dx}) = va dx e^{-ax}.$$

¹ Это допущение является измененной формой уже применявшейся нами гипотезы „молекулярного хаоса“.

² Постоянная a не зависит от пробега x , но может зависеть от скорости молекулы.

Сумма их длин равна

$$va \int_0^{\infty} e^{-ax} dx,$$

и если распространить эту сумму на все пути, пройденные за 1 сек., то для скорости молекулы получится следующее выражение:

$$v = va \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{v}{a}.$$

Стало быть, средний свободный пробег равен:

$$l = \frac{v}{a} = \frac{1}{a}.$$

В результате мы получаем, что вероятность того, чтобы молекула прошла без столкновений путь x , равняется:

$$f(x) = e^{-\frac{x}{l}},$$

где l означает средний свободный пробег. Стало быть, относительное число молекул, свободный пробег которых заключается между x и $x + dx$, равно:

$$\frac{dx}{l} e^{-\frac{x}{l}}.$$

Отсюда следует, что лишь очень малое число молекул обладает свободным пробегом, превышающим l , только одна молекула на 148 пробегает без столкновений расстояние, большее, чем $5l$; лишь одна на 22027 обладает свободным пробегом, большим, чем $10l$, и т. д.

16. Вязкость газа. Вообразим себе, что твердая плоская пластина передвигается в собственной своей плоскости с равномерной скоростью U ¹, оставаясь при этом параллельной к другой неподвижной пластине, отделенной от первой тонким слоем газа. Как показывает опыт, газ ведет себя при этом не как идеальная жидкость, а пристает к движущейся пластине и вследствие внутреннего трения, передающегося от слоя к слою, стремится сообщить свое движение и второй неподвижной пластине.

При установившемся состоянии движения можно проверить правильность следующих положений:

1) скорость различных слоев газа пропорциональна расстояниям z этих слоев от неподвижной плоскости, т. е.

$$u = Az; \quad (26)$$

2) на неподвижную пластину действует сила увлечения, параллельная направлению движения. Величина этой силы, рас-

¹ Эта скорость предполагается малой по сравнению со скоростью теплового движения молекул.

считанная на единицу поверхности, пропорциональна градиенту скорости $\frac{du}{dz} = A$ и выражается следующим образом:

$$R = \eta \frac{du}{dz}. \quad (27)$$

С такой же точно силой слой газа, расположенный по одну сторону какой-либо плоскости, параллельной пластинам, действует на слой газа, расположенный по другую сторону этой плоскости. Коэффициент η может зависеть как от температуры и давления, так и от природы газа, и называется коэффициентом вязкости или коэффициентом внутреннего трения газа.

Аналогичным образом определяется также и соответствующий коэффициент для жидкостей. Чтобы учесть свойства действительных жидкостей, например, только что описанное увлечение твердой пластины, необходимо дополнить классические уравнения гидродинамики идеальной жидкости, а именно, ввести в них член вязкости, пропорциональный коэффициенту η . С другой стороны, экспериментальное изучение действительных жидкостей и газов позволяет путем сравнения результатов исследования с теоретическими формулами определить их коэффициенты вязкости. Мы ограничимся только тем, что в качестве примера упомянем о течении жидкости или газа по узкой цилиндрической трубке при умеренной скорости. Законы этого течения, которые были экспериментально открыты Пуазейлем, легко истолковываются при помощи уравнений гидродинамики вязкой жидкости; они сводятся к формуле

$$J = \frac{\pi r^4}{8\eta l} (p_1 - p_2), \quad (28)$$

где J обозначает объемный дебет трубки, т. е. объем протекающей через нее жидкости или газа, r и l — радиус и длину трубки, а $p_1 - p_2$ означает падение давления между концами трубки. Чтобы от объемного дебета J перейти к дебету G , выраженному в единицах массы, нужно предшествующее выражение помножить на абсолютную плотность ρ , что, согласно формулам (11bis) и (15), дает для газа:

$$G = \frac{\pi r^4}{8\eta l} (p_1 - p_2) \frac{pM}{RT}, \quad (28bis)$$

где p означает среднюю плотность текущего газа. Итак, дебет G , выраженный в массе, пропорционален не только падению давления, но также и среднему давлению текущего газа.

Формула (28) дает возможность экспериментально измерить коэффициент вязкости. Первоначально ее применили к жидкостям, и для воды при 10° получилось значение η , равное 0,013 еди-

ниц CGS. Для газов получаются значительно меньшие числа. Вот некоторые из них для газов, взятых в нормальных условиях:

Водород	$84 \cdot 10^{-6}$	единиц CGS
Углекислота	$137 \cdot 10^{-6}$	" "
Воздух	$171 \cdot 10^{-6}$	" "

Более полные данные будут приведены в главе XI.

17. Теория вязкости. Кинетическим истолкованием внутреннего трения газа мы обязаны Максвеллу.

Вернемся к рассмотрению основного опыта предыдущего параграфа и за плоскость xy выберем плоскость неподвижной пластины, за ось x -ов выберем ось, параллельную направлению движения, и, наконец, за ось z -ов выберем ось, перпендикулярную пластинам и направленную в сторону движущейся пластины (пусть, например, эта ось направлена снизу вверх).

Из основного уравнения динамики следует, что общая сила, приложенная к определенной массе, численно равняется приращению количества движения этой массы за единицу времени. Между пластинами и параллельно им проведем какую-нибудь плоскость P с ординатой z . Лежащая под плоскостью часть газа испытывает воздействие ускоряющей силы со стороны части газа, лежащего над плоскостью, который, в свою очередь, благодаря этому испытывает равное и противоположное замедляющее воздействие со стороны нижнего слоя. Стало быть, между обоими слоям газа должен иметь место обмен количествами движения. Вследствие того, что в перпендикулярном к пластинам направлении скорость газа меняется, молекулы, находящиеся над плоскостью P , обладают в среднем большим количеством движения, чем молекулы под этой плоскостью. Благодаря тепловому движению они за каждую секунду переносят сверху вниз большее количество движения, чем то, какое переносится за то же время в обратном направлении теми молекулами, которые пересекают плоскость P снизу вверх. Алгебраическая сумма этих количеств движения, рассчитанная на единицу времени и единицу поверхности, дает меру силы внутреннего трения R и, следовательно, позволяет вычислить коэффициент вязкости.

Чтобы упростить вычисление, предположим, что все молекулы обладают одинаковой скоростью, равной их средней скорости v ; предположим, далее, что между моментом пересечения молекулой плоскости P и моментом последнего предшествующего ей столкновения каждая из молекул проходит одинаковый путь l , равный среднему свободному пути. Если ϑ есть угол скорости одной из этих молекул с положительным направлением оси z , то последнее испытанное ею столкновение должно было иметь место в плоскости P' с ординатой

$$z' = z - l \cos \vartheta.$$

В этот момент молекула обладала в направлении оси Ox скоростью u' , которая является суммой двух скоростей: слагающей

по оси x -ов скорости теплового движения и скорости увлечения газа, т. е. Az' (см. формулу 26). Стало быть, можно написать:

$$u' = u + Az' = u + (z - l \cos \vartheta) \frac{du}{dz}.$$

При вычислении переносимого через плоскость P количества движения можно, очевидно, отвлечься от члена, зависящего от u , ибо перенос количества движения, обусловленный тепловым движением, равен в среднем нулю. Стало быть, параллельное Ox полезное количество движения, перенесенное через плоскость P , попросту равно

$$m(z - l \cos \vartheta) \frac{du}{dz}$$

и зависит только от переменной ϑ . Но если n есть молекулярная плотность газа, то число молекул на 1 см^3 , скорость которых образует с осью Oz угол, заключающийся между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, равняется ¹

$$\frac{n \sin \vartheta d\vartheta}{2}.$$

Число молекул, проходящих за единицу времени через единицу поверхности плоскости P , тождественно с числом молекул рассматриваемой категории, заключающихся в косом цилиндре, образующие которого наклонены к оси Oz под углом ϑ , основание которого равно единице, а высота равна $v \cos \vartheta$. Следовательно:

$$dn = \frac{nv}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

Стало быть, общее полезное количество движения, параллельное оси Ox , которое переносится за 1 сек. через единицу поверхности плоскости P в направлении уменьшающихся z -ов, равняется:

$$R = - \int_0^\pi m(z - l \cos \vartheta) \frac{du}{dz} \cdot \frac{nv}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta,$$

или

$$R = \frac{nmvl}{2} \frac{du}{dz} \int_0^\pi \cos^3 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{nmvl}{3} \frac{du}{dz}. \quad (27\text{bis})$$

Итак, для силы внутреннего трения R , рассчитанной на единицу поверхности, мы нашли выражение, вполне согласующееся

¹ Ибо кольцевому коническому пространству, заключающемуся между двумя конусами с углами ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, соответствует телесный угол $2\pi \sin \vartheta d\vartheta$.

с формулой (27); сравнивая формулу (27) с формулой (27bis), мы приходим к следующему выражению для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3} n m v l = \frac{1}{3} \rho v l. \quad (29)$$

Можно провести вычисления более строгим образом, учитывая закон распределения скоростей около средней скорости v , а также закон распределения свободных пробегов около среднего свободного пробега l . Это приводит к формуле того же типа:

$$\eta = k \rho l v, \quad (29bis)$$

где числовое значение коэффициента k сравнительно мало отличается от коэффициента формулы (29):

$$k = 0,3503.$$

Из этого результата вытекают важные следствия:

1. Известно (§ 14), что средний свободный пробег обратно пропорционален абсолютной плотности газа ρ . Стало быть, если температура газа постоянна (v — постоянно), то коэффициент вязкости не зависит от плотности газа; другими словами, он не зависит от давления. Этот весьма замечательный и неожиданный результат был с достаточной точностью подтвержден экспериментальными измерениями при средних давлениях газов, что является поразительным успехом кинетической теории (см. главу XI, табл. 1). При больших давлениях наблюдаются отступления, вполне естественные, если вспомнить, что в этих условиях мы не имеем уже права отвлекаться от наличия межмолекулярных сил. Впоследствии (в главе IX) мы вернемся к отступлениям, наблюдаемым при очень низких давлениях.

2. Экспериментальное измерение коэффициента вязкости позволяет вычислить при помощи формулы (29bis) величину среднего свободного пробега l молекулы: действительно, нам известна абсолютная плотность ρ и средняя квадратичная скорость C (§ 8), а стало быть, и средняя скорость v (формула 8bis).

Таким образом можно найти, что для водорода при нормальных условиях длина свободного пути равна $15,8 \cdot 10^{-6}$ см, для воздуха $8,45 \cdot 10^{-6}$ см и т. д.¹ Стало быть, средние пути имеют порядок десятой доли микрона. При давлении в $\frac{1}{100}$ мм рт. ст. мы получим для тех же двух газов 1,20 и 0,64 см. Следовательно, при очень низких давлениях средние длины путей сравнимы с размерами содержащего газ сосуда.

3. Зная средний свободный пробег, мы имеем возможность вычислить при помощи формулы (22) произведение $n\sigma^2$ молекулярной плотности газа на квадрат диаметра молекулы. Чтобы определить n и σ порознь, необходимо иметь еще одно соотношение между ними. Прежде всего можно воспользоваться формулой (19), которая была получена в связи с уравнением состо-

¹ Полные числовые результаты приведены в главе XI.

вания Ван-дер-Ваальса. Экспериментальное изучение изотерм какого-либо газа или жидкости позволяет определить величину b для этого вещества, а следовательно, и произведение $n\sigma^3$. Этим именно способом удалось впервые получить достаточно удовлетворительное представление как о молекулярной плотности газов в нормальных условиях, так и о размерах молекул (см. главу XI, § 54).

В последующее время удалось непосредственно определить постоянную Авогадро N (число молекул в граммолекуле) при помощи многочисленных и разнообразных способов, которые дают согласные результаты, и некоторые из которых будут описаны в дальнейшем. Таким образом было найдено значение $N = 65 \cdot 10^{23}$, чему при нормальных условиях соответствует молекулярная плотность n газа, $n = 2,9 \cdot 10^{19}$. Числа эти могут считаться известными с точностью порядка одного процента. На основании этого из формулы (22) можно определить размеры молекул: для σ получились значения $2,4 \cdot 10^{-8}$ см для водорода, $3,1 \cdot 10^{-8}$ см — для азота, $2,9 \cdot 10^{-8}$ см — для аргона и т. д. Особенно ценны числа, относящиеся к одноатомным газам (аргон), ибо формула (22) имеет определенный смысл, в сущности, только для идеальных одноатомных газов.

Вычислив средний пробег молекул, можно, ввиду того, что их средняя скорость уже была вычислена ранее, определить на основании формул (23) и (24) число столкновений в 1 сек., испытываемых каждой молекулой, а также и среднюю продолжительность свободного пробега. Числовые результаты будут приведены в главе XI.

4. Согласно формуле (29bis) коэффициент внутреннего трения газа должен быть пропорционален средней скорости, т. е. (формулы 8bis и формулы 15) корню квадратному из абсолютной температуры T . И. действительно, опыт дает возрастание коэффициента η вместе с температурой, что представляет собою весьма замечательное подтверждение теории, особенно, если принять во внимание, что для жидкостей вязкость, наоборот, понижается с повышением температуры. Но наблюдаемые изменения η оказываются в действительности более быстрыми, чем того требовала формула (29bis), в особенности при умеренных температурах.

Это объясняется тем, что при вычислении свободного пробега не было учтено влияние междумолекулярного притяжения, того притяжения, которое обуславливает собою член внутреннего давления в уравнении Ван-дер-Ваальса. Путем довольно простого рассуждения Сэттерланд показал, что можно учесть это влияние, если, сохраняя гипотезу упругих ударов, заменить максвеллову формулу среднего свободного пробега (формула 22), которая от температуры не зависит, следующим выражением, которое от нее зависит:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2\left(1 + \frac{B}{T}\right)},$$

где B обозначает постоянную. В этом случае коэффициент вязкости становится равным:

$$\eta = \frac{kqv}{\sqrt{2}\pi\sigma^2\left(1 + \frac{B}{T}\right)},$$

и зависимость его от температуры будет иметь следующую форму:

$$\eta = \frac{A\sqrt{T}}{1 + \frac{B}{T}}.$$

Этот закон поразительно хорошо подтвердился на опыте в чрезвычайно большом температурном интервале; в частности, для азота он подтвердился от -190 до 300° (см. главу XI, табл. 2).

18. Перенос произвольной величины. В предыдущем параграфе мы вычислили количество движения, которое переносится тепловым движением молекул через проведенную в газе плоскость в том случае, когда молекулы по разным сторонам плоскости обладают в среднем различными абсолютными скоростями. Таким образом мы пришли к теории внутреннего трения.

Это рассуждение можно обобщить, если вообразить себе газ, в котором с каждой молекулой связана некоторая величина G , и если предположить, что эта величина, вместо того чтобы иметь одинаковое значение во всем газе, постепенно изменяется при переходе из одного участка газа к другому. Поставим себе задачу определить, какое количество величины G переносится вследствие теплового движения через единицу поверхности заданной плоскости в течение единицы времени.

Чтобы уточнить задачу, предположим, как и в предыдущем параграфе, что величина G имеет одинаковое среднее значение для всех молекул плоскости P , параллельной плоскости xy , и что при переходе от плоскости к плоскости она возрастает по линейному закону:

$$G = Az. \quad (30)$$

Стало быть, градиент этой величины постоянен:

$$\frac{dG}{dz} = A.$$

Молекула, которая пересекает плоскость P в направлении, образующем с осью x -ов угол ϑ , испытала свое последнее столкновение в плоскости P' , ордината которой равна:

$$z' = z - l \cos \vartheta,$$

причем, как и в предыдущем, предполагается, что свободный пробег всех молекул равен их среднему пробегу l . Эта молекула переносит с собою количество величины G , равное:

$$Az' = (z - l \cos \vartheta) \frac{dG}{dz}.$$

Если n есть молекулярная плотность, то, как и в предыдущем параграфе, мы получим, что число молекул, в единицу времени проходящих через единицу поверхности в направлении, заключающемся между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, равно:

$$dn = \frac{nv}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta. \quad (31)$$

Отсюда следует, что общее количество величины G , которое за единицу времени переносится через единицу поверхности плоскости P в направлении уменьшающихся z -ов, равняется:

$$\Gamma = - \int_0^\pi (z - l \cos \vartheta) \frac{dG}{dz} \cdot \frac{nv}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta,$$

или

$$\Gamma = \frac{nv l}{2} \frac{dG}{dz} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{nv l}{3} \frac{dG}{dz}. \quad (32)$$

19. Теплопроводность. Если G есть параллельная оси Ox слагающая количества движения mu , то формула (32) вновь приводит к уравнению (27bis), из которого определяется коэффициент вязкости.

Если G представляет собою среднюю молекулярную энергию в плоскости с ординатою z , то мы получим уравнение теплопроводности газа. Действительно, допустим, что абсолютная температура возрастает вместе с ординатою плоскости P по закону:

$$T = T_0 + z \frac{dT}{dz},$$

причем градиент $\frac{dT}{dz}$ постоянен. В течение единицы времени через единицу поверхности плоскости P будет проходить сверху вниз следующее количество теплоты:

$$\Gamma = k \frac{dT}{dz}, \quad (33)$$

где по определению коэффициент k является коэффициентом теплопроводности газа.

С другой стороны, пусть c_v будет удельной теплоемкостью газа при постоянном объеме. Молекула массы m , пересекая плоскость P , переносит с собою в среднем следующее количество тепловой энергии (см. главу V, § 27):

$$mc_v T = mc_v \left(T_0 + z \frac{dT}{dz} \right).$$

Общий перенос теплоты через единицу поверхности плоскости P , получается суммированием по всем молекулам и зависит только от второго члена этого выражения:

$$G = mc_v \frac{dT}{dz} z.$$

Форма этого члена соответствует условию (30) предыдущего параграфа. Стало быть, к нему можно применить общую формулу (32), и следовательно, перенос теплоты через единицу поверхности и в единицу времени равен:

$$\Gamma = \frac{nv l}{3} mc \frac{dT}{dz}.$$

Сравнивая это уравнение с формулами (29) и (33), мы получим следующее выражение для коэффициента теплопроводности:

$$k = \frac{nmvl}{3} c_v = \eta c_v. \quad (34)$$

Итак, кинетическая теория газов предсказывает существование замечательно простого соотношения между коэффициентом вязкости η , коэффициентом теплопроводности k и теплоемкостью при постоянном объеме c_v . Более строгое рассуждение приводит к формуле, которая содержит более сложный числовой коэффициент B :

$$k = B\eta c_v. \quad (34bis)$$

Коэффициент B был вычислен Чэпменом и Энскогом; он должен равняться, примерно, 2,5 для одноатомных газов и иметь меньшее значение для газов многоатомных. Введя некоторые гипотезы, Чэпмен нашел для B значение 1,90 — для газов двухатомных и 1,75 — для газов трехатомных. Повидимому, опыт подтверждает эти предсказания очень удовлетворительным образом (см. главу XI, табл. 3).

20. Взаимная диффузия двух газов. Если привести в соприкосновение два каких-нибудь газа, взятых при одинаковых температуре и давлении, и притом так, чтобы более легкий газ находился сверху, то по истечении довольно короткого времени смешение газов станет полным, причем ни температура, ни давление их не изменятся. Этот опыт можно, например, произвести как это некогда сделал Бертоллэ, с водородом и с углекислым газом, плотности которых относятся как 1:22. Этот опыт представляет собою одно из наиболее поразительных качественных доказательств молекулярного движения. Явление это получило название взаимной диффузии двух газов друг в друга.

Чтобы подвергнуть это явление вычислению, можно применить в первом приближении те же упрощенные способы, как и в предшествующих параграфах. Пусть l_1 и v_1 будут средним свободным пробегом и средней скоростью, которые предполагаются

одинаковыми для всех молекул первого газа. Пусть l_2 и v_2 будут соответствующими величинами для молекул второго газа. Молекулярные плотности n_1 и n_2 обоих газов должны изменяться от точки к точке; мы предположим, что они являются линейными функциями координаты, так что в каждой плоскости, параллельной плоскости xy , распределение обоих газов однородно, и диффузия происходит параллельно оси z -ов. Кроме того, предположим, что процесс диффузии приобрел стационарный характер, так что n_1 и n_2 явно от времени не зависят. Для произвольной плоскости P , параллельной плоскости xy , мы соответственно этому положим:

$$n_1 = \frac{n}{2} - \alpha z, \quad n_2 = \frac{n}{2} - \alpha z.$$

В этих уравнениях α является постоянным по величине градиентом обоих молекулярных плотностей:

$$\alpha = -\frac{dn_1}{dz} = +\frac{dn_2}{dz},$$

а n есть общая молекулярная плотность:

$$n = n_1 + n_2.$$

Постоянство величины n является следствием закона Авогадро (§ 7), а равенство (по абсолютной величине) обоих градиентов вытекает из постоянства n .

Число тех молекул первого рода, которые в единицу времени проходят через единицу поверхности плоскости P и образуют при этом с осью z -ов угол, заключающийся между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, определяется соотношением (31):

$$dv_1 = \frac{n_1' v_1}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

Здесь n_1' означает молекулярную плотность молекул первого рода в той плоскости P' , где они испытали свое последнее столкновение, т. е. в плоскости, ордината которой равна:

$$z' = z - l_1 \cos \vartheta.$$

Другими словами,

$$n_1' = \frac{n}{2} - \alpha(z - l_1 \cos \vartheta),$$

и следовательно,

$$dv_1 = \left[\frac{n}{2} - \alpha(z - l_1 \cos \vartheta) \right] \frac{v_1}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$$

Проинтегрировав это выражение по ϑ от $\vartheta = 0$ до $\vartheta = \pi$, мы получим общее число молекул первого рода, которые перешли за единицу времени через единицу поверхности плоскости

P в направлении возрастания координаты z . Таким образом мы легко найдем:

$$v_1 = \frac{al_1 v_1}{3}.$$

Подобным же образом мы найдем число молекул второго рода, проходящих за тот же промежуток времени через ту же поверхность, но в направлении убывания координаты z , а именно:

$$v_2 = \frac{al_2 v_2}{3}.$$

Так как разность $v_1 - v_2$, вообще говоря, отлична от нуля, то для того чтобы давление газа поддерживалось неизменным, необходимо, чтобы в направлении уменьшения z -ов существовало движение газа в целом, которое компенсировало бы изменение молекулярной плотности, равное разности $v_1 - v_2$. Число молекул первого рода, которые должны будут по этой причине переходить в течение единицы времени через единицу поверхности плоскости P в направлении убывания z -ов, будет, очевидно, равняться:

$$\frac{(v_1 - v_2) n_1}{n_1 + n_2},$$

так что окончательно общее число перенесенных молекул первого рода будет равно:

$$q_1 = v_1 - \frac{(v_1 - v_2) n_1}{n_1 + n_2} = - \frac{dn_1}{dz} \frac{l_1 v_1 n_2 + l_2 v_2 n_1}{3 (n_1 + n_2)}.$$

Это число пропорционально градиенту $-\frac{dn_1}{dz}$; следовательно, можно написать:

$$q_1 = -D \frac{dn_1}{dz}, \quad (35)$$

где введено обозначение:

$$D = \frac{l_1 v_1 n_2 + l_2 v_2 n_1}{3 (n_1 + n_2)}. \quad (36)$$

Уравнение (35) является основным уравнением взаимной диффузии двух газов. Его можно записать также и следующим образом:

$$V_1 = - \frac{D}{n_1} \frac{dn_1}{dz}, \quad (37)$$

где V_1 называется скоростью диффузии первого газа. Уравнение (36) определяет значение коэффициента диффузии D , который, очевидно, одинаков для обоих газов.

Важен частный случай, при котором один из газов является попросту загрязнением в другом газе, т. е. при котором одна из молекулярных плотностей n_2 очень мала по сравнению с другой плотностью n_1 . В этом случае коэффициент D сводится к следующей величине:

$$D = \frac{l_2 v_2}{3}. \quad (38)$$

Благодаря этой формуле экспериментальное измерение коэффициента диффузии газа, растворенного в слабой концентрации в другом газе, дает новый способ определения среднего свободного пробега l . Укажем также, что формула (38) оказала важные услуги при изучении электрической проводимости газов.

Интересен и другой частный случай, когда оба рода молекул становятся тождественными. Тогда коэффициент диффузии D газа в самом себе принимает вид:

$$D = \frac{vl}{3} = \frac{\eta}{\rho}.$$

Как и можно было ожидать, он пропорционален коэффициенту вязкости.

Отметим в заключение следующее. В предыдущем мы вкратце изложили способ суммарного теоретического изучения ряда явлений, основанный на понятии среднего пробега. Но, строго говоря, понятие это не приложимо к рассмотренным явлениям. Действительно, если температура или давление газа перестает быть равномерным, то распределение скоростей молекул перестает подчиняться закону Максвелла. Поэтому в каждом отдельном случае в закон распределения нужно вводить поправки, которые чрезвычайно усложняют теорию. Еще серьезнее то обстоятельство, что в некоторых случаях эти поправки имеют тот же порядок величины, как и основные члены; в этих случаях метод пробега лишается всякого реального значения.

Максвелл первый разработал строгий метод вычисления, который дает возможность изучать вязкость, диффузию и теплопроводность; он подробно изучал механизм переноса молекулами движения, материи и энергии, отказавшись от понятия свободного пробега и основываясь на детальном рассмотрении динамики молекулярных столкновений. Его вычисления — очень сложные — могли быть доведены до конца только в частном случае одного определенного закона взаимодействия молекул, а именно, закона отталкивания, обратно пропорционального пятой степени расстояния. Его теория была усовершенствована и обобщена различными авторами, среди которых мы назовем Больцмана, Бриллюэна, Джинса, Ланжевена, Чэпмена, Энскога. Троим последним удалось освободиться от того частного закона взаимодействия молекул, которым пользовался Максвелл.

Хотя, ввиду крайней простоты вычисления средних пробегов, пользование этим понятием нужно сохранить для первой ориентировки в вопросе, однако из исследований указанных авторов вытекает, что числовые коэффициенты формул, получаемых этим путем, часто неточны, а иногда и сами эти формулы оказываются неправильными.

За более полным изложением вопроса мы отсылаем читателя к специальным монографиям и к оригинальным статьям.

Г Л А В А IV

УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВ. РАВНОМЕРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ

21. Идеальные одноатомные газы. Обозначим, как и раньше, через m и C массу и среднюю квадратичную скорость молекулы идеального газа, а через N —постоянную Авогадро. Общая кинетическая энергия поступательного движения молекул, содержащихся в одной граммолекуле газа, равна:

$$Q = N \frac{mC^2}{2}.$$

Применяя формулу (16), можно написать:

$$Q = \frac{3}{2} RT. \quad (39)$$

Если считать молекулы одноатомного газа однородными упругими шарами, то вся теплота, сообщенная газу при постоянном объеме, может перейти только в кинетическую энергию поступательного движения его молекул. Поэтому предыдущее выражение можно считать равным общему количеству тепла, или общей внутренней энергии, содержащейся в граммолекуле газа при постоянном объеме.

Увеличение этого количества тепла при повышении температуры на 1° называется молекулярной теплоемкостью при постоянном объеме:

$$C_v = \frac{3}{2} R. \quad (40)$$

Чтобы повысить на 1° температуру граммолекулы газа при постоянном давлении p , можно сначала нагреть его при постоянном объеме V , а затем увеличить объем на величину ΔV , потребную для приведения газа к начальному давлению. Общее количество затраченной при этом энергии, которое является не чем иным, как молекулярной теплоемкостью при постоянном давлении, будет, очевидно, выражаться следующим образом:

$$C_p = C_v + p\Delta V.$$

Уравнение идеальных газов:

$$pV = RT$$

показывает, что при повышении температуры на 1° необходимо для поддержания начального давления увеличить объем газа на

$$\Delta V = \frac{R}{p}.$$

Стало быть,

$$C_p = C_v + R \quad (41)$$

и, следовательно,

$$C_p = \frac{5}{2} R. \quad (42)$$

Из числа этих трех формул. (40), (41) и (42), вторая является следствием закона сохранения энергии (формула Майера), первая же и третья дают очень простые выражения для обеих теплоемкостей C_v и C_p идеального одноатомного газа; эти последние формулы характерны для кинетической теории и могут быть проверены экспериментально.

Молекулярные теплоемкости C_v и C_p должны быть постоянными величинами, не зависящими от температуры и от природы газа. Численное значение первой из этих постоянных равняется:

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3 \cdot 8,32 \cdot 10^7}{2} \text{ эрг} = 2,97 \text{ кал},$$

а второй:

$$C_p = \frac{5}{2} R = 4,95 \text{ кал}.$$

Отношение теплоемкостей должно иметь постоянное значение:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,666.$$

Эти предсказания теории хорошо подтверждаются на опыте. Так, например, для аргона молекулярная теплоемкость при постоянном объеме, действительно, имеет значение 2,97 при всех температурах. Для следующих одноатомных газов найдены были следующие значения отношения γ :

Пары ртути	1,666
Аргон	1,667
Криптон	1,666
Гелий	1,652

22. Идеальные многоатомные газы. Если молекулы газа не являются однородными упругими сферами и если, кроме того, они могут взаимодействовать на расстоянии, то тепло, сообщаемое газу при постоянном его объеме, не будет уже идти исключительно на повышение кинетической энергии поступательного движения его молекул; часть этого тепла может превратиться во внутримолекулярную кинетическую энергию или же в энергию потенциальную.

В частном случае идеального многоатомного газа можно предположить, что в нем не существует взаимодействия молекул на расстоянии и что столкновения имеют упругий характер. В этом случае, при перераспределении тепла путем столкновений, тепло это может распределяться только между кинетической энергией поступательного движения и энергией внутримолекулярной; междумолекулярная потенциальная энергия будет равняться нулю.

Пусть dQ есть выраженное в единицах энергии количество тепла, потребное для повышения температуры одной граммолекулы газа на dT при постоянном объеме газа. Согласно сказанному выше, можно положить:

$$dQ = dQ_1 + dQ_2,$$

где dQ_1 означает теплоту, перешедшую в кинетическую энергию поступательного движения, а dQ_2 — ту теплоту, которая превратилась в междумолекулярную энергию.

Выше мы уже нашли выражение для dQ_1 , а именно:

$$dQ_1 = \frac{3}{2} R dT.$$

Выражение для dQ_2 неизвестно, но оно, очевидно, пропорционально dT , и можно предположить, что коэффициент пропорциональности является простой функцией температуры¹. Допустим, что

$$dQ_2 = a dQ_1 = \frac{3Ra}{2} dT,$$

где через a обозначена неизвестная функция температуры. Соответственно этому молекулярная теплоемкость газа при постоянном объеме будет равняться:

$$C_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{3R}{2} (1 + a). \quad (43)$$

Вычисления предыдущего параграфа, позволившие нам перейти от C_v к теплоемкости при постоянном давлении, остаются без изменения. Соотношение (41) всегда справедливо и приводит к формуле:

$$C_p = \frac{R}{2} (5 + 3a).$$

Следствия, вытекающие из этих формул, несколько отличаются от тех, которые были указаны для одноатомных газов.

1. В отличие от одноатомных газов теплоемкости C_v и C_p многоатомных газов могут зависеть от температуры. В действи-

¹ Действительно, средняя энергия, запасенная внутри молекулы благодаря столкновениям, не может при установившемся равновесии зависеть от частоты ударов (давление), а лишь от их интенсивности (температура).

тельности они зависят от нее лишь в очень слабой степени; для близких к идеальному состоянию многоатомных газов величина a в широком температурном интервале остается практически постоянной.

2. Для определения значения a можно воспользоваться числовыми экспериментальными данными двойкого рода, а именно: значениями C_p и значениями отношения γ .

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{3(1+a)}. \quad (44)$$

Для двухатомных газов молекулярные теплоемкости при постоянном давлении, выраженные в калориях, оказываются довольно близкими к постоянному числу 7 (закон Делароша и Бера), тогда как для одноатомных газов найдено было число, близкое к 5. Отсюда для a получается значение, близкое к $2/3$.

С другой стороны, для довольно большого числа двухатомных газов (H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO и т. д.) отношение γ довольно близко к $1,40 = 7/5$. Отсюда опять получается $a = 2/3$. Для некоторых газов, преимущественно для трехатомных (N_2O , CO_2 и т. д.), значение γ близко к $1,33 = 4/3$. В этом случае получается $a = 1$. Для газов с более сложными молекулами значение γ иногда оказывается близким к $1,25 = 5/4$, чему соответствует $a = 5/3$. Наконец, иногда может оказаться, что γ еще меньше, и, стало быть, значение a еще больше. Но во всех случаях γ неизменно остается в пределах от 1 до $5/3$, что находится в полном согласии с формулой (44) (см. главу XI, табл. 4).

Итак, в двухатомных газах внутримолекулярная энергия составляет о среднем $2/3$ кинетической энергии поступательного движения. В некоторых трехатомных или в еще более сложных газах она достигает величины поступательной энергии или превышает ее. Но один из самых замечательных фактов состоит в том, что энергия всегда, повидимому, распределяется между этими двумя своими разновидностями в простом рациональном числовом соотношении.

23. Общий закон распределения энергии между молекулами. Пытаясь истолковать этот разительный факт, Максвелл и Больцман пришли к построению знаменитого учения о равномерном распределении энергии.

Точкой отправления принципа равномерного распределения энергии является максвеллов закон распределения скоростей, о котором шла речь в главе I. Путем последовательных обобщений область приложения этого принципа была распространена на все материальные системы независимо от сложности их структуры. Не имея возможности привести полное доказательство, мы удовлетворимся тем, что дадим возможно точное представление об этом принципе и постараемся пояснить его несколькими примерами. В дальнейшем нам представится случай убедиться в том, что этот принцип явился для кинетической теории источником

серьезных затруднений, которые в настоящее время привели к необходимости установить границы для области его применения.

Рассмотрим газ в состоянии теплового равновесия, могущий содержать в себе молекулы различного рода. Состояние каждой из этих молекул зависит от известного числа независимых параметров, которые тем многочисленнее, чем сложнее структура молекулы и внутренние в ней движения. Энергия молекулы E является функцией этих параметров и всегда может быть разложена на два члена:

$$E = L + V,$$

которые представляют собою соответственно общую кинетическую энергию и общую потенциальную энергию молекулы. В каждый данный момент потенциальная энергия зависит только от внутренней структуры молекулы и от ее положения в поле внешних сил; стало быть, она является функцией одних только „координат положения“ $x_1, x_2, x_3, \dots$. Так, например, если молекула может быть уподоблена материальной точке, то ее внутренняя потенциальная энергия будет равна нулю, и V сведется к той энергии, которая зависит от наличия внешнего поля (вызванного другими молекулами, силой тяжести и т. п.). Следовательно, в этом случае общая потенциальная энергия будет зависеть только от трех координат молекулы x, y, z .

Кинетическая энергия зависит, кроме того, еще и от скоростей, т. е. от производных по времени от координат положения: $x_1', x_2', \dots$. Алгебраическое выражение этой энергии можно видоизменить, заменив производные $x_1', x_2', \dots$ надлежащим образом выбранными линейными комбинациями этих производных. В механике доказывается, что этот выбор всегда можно произвести так, чтобы $2L$ свелось к следующей формуле¹:

$$2L = a_1 \xi_1^2 + a_2 \xi_2^2 + \dots,$$

где через $\xi_1, \xi_2, \dots$ обозначены новые „координаты скорости“, а $a_1, a_2, \dots$ означают коэффициенты, которые могут зависеть от координат положения $x_1, x_2, \dots$. Удовлетворяющие этому условию координаты скорости получили название *моментов*.

В частности, если через u, v, w обозначить слагающие скорости центра тяжести молекулы, то из общей кинетической энергии всегда можно будет выделить ту ее часть, которая называется энергией поступательного движения, или, попросту, поступательной энергией, а именно:

$$\frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2).$$

¹ В сущности, в этом выражается хорошо известное свойство квадратичных форм, согласно которому они могут быть представлены в виде суммы квадратов.

Таким образом в качестве трех из моментоидов, связанных с молекулой, например в качестве трех первых моментоидов, всегда можно выбрать переменные u , v и w и положить:

$$2L = m(u^2 + v^2 + w^2) + a_4 \xi_4^2 + \dots \quad (45)$$

Постараемся теперь определить число молекул рассматриваемого рода, приходящихся на 1 см^3 , координаты положения которых заключаются в пределах от x_1 до $x_1 + dx_1$, от x_2 до $x_2 + dx_2, \dots$, а моментоиды которых в то же время заключаются в пределах, между ξ_1 и $\xi_1 + d\xi_1$, ξ_2 и $\xi_2 + d\xi_2$ и т. д. Максвелл и Больцман показали, что если задать общее число n молекул рассматриваемого рода в 1 см^3 и, кроме того, задать общую величину их энергии U , то вопрос этот допускает только одно статистическое решение, удовлетворяющее некоторым гипотезам весьма общего характера, как, например, гипотезе „молекулярного хаоса“ (§ 2).

Чтобы выразить это решение в простой форме, заметим, что искомое нами число молекул имеет, очевидно, следующий вид:

$$dn = n f(x_1, x_2, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots) dx_1 dx_2 \dots d\xi_1 d\xi_2 \dots, \quad (46)$$

где через $f(x_1, x_2, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots)$ обозначена неизвестная функция, которую нам и требуется определить. Для краткости запишем это уравнение в следующей символической форме.

$$dn = n f dx d\xi.$$

Теперь мы можем непосредственно привести окончательный результат вычислений¹, который выражается следующим равенством:

$$f(x_1, x_2, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots) = A e^{-2hE} = A e^{-2h(L+V)}, \quad (47)$$

где через A и h обозначены две постоянные, причем вторая из этих постоянных одинакова для всех видов молекул, образующих газ. Эти постоянные можно будет определить, записав, что общая молекулярная плотность равна n , а общая энергия равна U , что приводит к следующим вспомогательным уравнениям:

$$\int f dx d\xi = 1 \text{ и } \Sigma \int n E f dx d\xi = U. \quad (48)$$

Первый интеграл распространяется только на рассматриваемый нами вид молекул и определяет для них значение постоянной A . Для каждого рода молекул мы получим по одному уравнению этого типа. Вторая сумма должна быть распространена на все виды молекул газа и приводит только к одному уравнению, из которого определяется значение постоянной h . В общих случаях интегралы должны, конечно, быть распространены на всю область возможных значений переменных x и ξ .

¹ Принцип доказательства этой формулы изложен в главе V, § 31.

Мы применим к нескольким частным случаям общий закон распределения энергии, выражаемый формулой (47); это поможет нам уяснить себе этот закон, который кажется несколько абстрактным именно благодаря своей общности.

24. Равномерное распределение кинетической энергии. Если в выражении кинетической энергии выделить те члены, которые соответствуют поступательной энергии (формула 45), то общая формула (47) примет вид:

$$f = H e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)},$$

где H не зависит от u , v и w . Таким образом мы вновь приходим к максвеллову закону распределения поступательных скоростей (формула 3). Закон этот оказывается, таким образом, доказанным для молекул любой структуры, которые могут быть смешаны с другими видами молекул и могут находиться в поле произвольной консервативной силы¹. Единственным условием приложимости этого закона является механическое и тепловое равновесие газа.

Как уже указывалось в главе I (формула 18), постоянная h обратно пропорциональна абсолютной температуре газа.

Перенесем теперь наше внимание на ту часть кинетической энергии молекулы, которая зависит от какого-нибудь из моментонидов ξ_i , т. е. на $\frac{a_i \xi_i^2}{2}$. Среднее значение этой энергии, вычисленное для всех содержащихся в 1 см³ молекул рассматриваемого рода, равняется:

$$\frac{\overline{a_i \xi_i^2}}{2} = \frac{1}{n} \int \frac{a_i \xi_i^2}{2} dn. \quad (49)$$

В выражении энергии E выделим член, содержащий в себе моментонид ξ_i , для чего положим

$$E = \frac{a_i \xi_i^2}{2} + E_1.$$

Далее, разделим правую часть уравнения (49) на интеграл

$$\int dx d\xi,$$

который, согласно уравнению (48), равен единице. Мы получаем:

$$\frac{a_i \xi_i^2}{2} = \frac{\int \frac{a_i \xi_i^2}{2} e^{-h a_i \xi_i^2 - 2h E_1} dx d\xi}{\int e^{-h a_i \xi_i^2 - 2h E_1} dx d\xi}.$$

¹ Силы называются консервативными, если: 1) сила, действующая на тело, помещенное в силовое поле, не зависит от скорости тела, и 2) силы имеют потенциал (который, стало быть, тоже не зависит от скоростей). (Прим. пер.)

Каждый из двух интегралов правой части этого уравнения можно рассматривать как произведение двух интегралов, один из которых взят по переменной ξ_i , а другой — по всем остальным переменным. Этот второй множитель одинаков в числителе и в знаменателе, так что это равенство сводится к следующему:

$$\frac{\overline{a_i \xi_i^2}}{2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a_i \xi_i^2}{2} e^{-h a_i \xi_i^2} d\xi_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h a_i \xi_i^2} d\xi_i}.$$

Вычисление интегралов производится с помощью хорошо известной формулы (приведенной в примечании I в конце книги). Окончательно получается:

$$\frac{\overline{a_i \xi_i^2}}{2} = \frac{1}{4h}.$$

Таким образом средняя кинетическая энергия, соответствующая какому-нибудь моментиду молекулы, имеет постоянное значение $\frac{1}{4h}$, которое не зависит от химической природы рассматриваемой молекулы и является функцией одной только температуры. Другими словами: энергия распределяется равномерно между различными моментоидами, принадлежащими всем видам молекул.

Такова общая формулировка принципа равномерного распределения кинетической энергии, частным случаем которого является максвеллов закон распределения скоростей.

25. Применение закона равномерного распределения энергии к вопросу о теплоемкости многоатомных газов. Самое простое представление о молекуле идеального двухатомного газа состоит в том, чтобы считать эту молекулу системой двух однородных упругих шаров, неподвижно связанных друг с другом. Эта система обладает вращательной симметрией по отношению к линии, соединяющей центры обоих шаров, и поэтому столкновения не будут изменять вращения системы вокруг этой линии; что же касается скорости вращения вокруг любой другой оси, то она будет испытывать изменения под влиянием ударов. Стало быть, для определения общей кинетической энергии (или, вернее, той части этой энергии, которая может изменяться под влиянием столкновений) нужно ввести в вычисления два новых параметра в дополнение к трем слагающим поступательной скорости. В качестве таковых можно, например, взять проекции скорости вращения на две оси, перпендикулярные к линии центров. Таким образом общее число моментидов станет равным 5, и, согласно принципу равномерного распределения, кинетическая энергия вра-

щения будет в среднем равняться $\frac{2}{3}$ поступательной энергии. Итак, мы теоретическим путем пришли к выводу, который, как уже указывалось выше, для многих двухатомных газов вытекает непосредственно из экспериментальных данных (§ 22).

Очевидно, что для газа с твердыми молекулами, не обладающими вращательной симметрией, число моментоидов увеличится на единицу. Отношение энергии вращения к поступательной энергии будет равно единице, что, как было уже указано, действительно имеет место в случае некоторых трехатомных газов.

Наконец, если молекулы перестают быть твердыми, то каждой вновь появляющейся степени свободы соответствует новый моментоид; благодаря равномерному перераспределению энергии внутримолекулярная энергия увеличивается за счет кинетической энергии поступательного движения; отношение теплоемкостей $\frac{c_p}{c_v}$ уменьшается и стремится к единице.

Таким образом мы приходим ко всем тем результатам, которые изложены в конце § 22 и которых элементарной теории объяснить не удалось. В главе VI мы увидим, что все же остаются еще некоторые затруднения, которые заставляют видоизменить теорию; наиболее существенные из этих затруднений связаны с изменением теплоемкости в зависимости от температуры.

26. Распределение плотностей. Барометрическая формула. Мы приведем еще один интересный случай применения общего закона распределения энергии, выражаемого формулой (47). Предположим, что газ находится в поле тяжести (тогда как до сих пор мы пренебрегали этим полем, хотя этого явно и не оговаривали). Потенциальная энергия молекулы будет (вплоть до аддитивной постоянной) равняться:

$$V = mgz,$$

где g означает ускорение силы тяжести, а z — ординату молекулы, отсчитываемую по вертикальной оси, направленной вверх. Число молекул, ординаты которых заключаются между z и $z + dz$, будет равно¹:

$$dn = ke^{-2hmgz} dz,$$

где k означает некоторое выражение, уже не зависящее больше от z . Стало быть, на высоте z молекулярная плотность, а следовательно² и давление p , будет выражаться следующим образом:

$$p = p_0 e^{-2hmg(z - z_0)}, \quad (50)$$

где p_0 означает давление на высоте z_0 .

Таким образом мы пришли к так называемой „барометрической формуле“ для газа постоянной температуры; если заменить h

¹ Таково число молекул указанного рода, приходящееся на единицу горизонтальной поверхности. (Прим. пер.)

² Предполагая, конечно, равенство температуры во всем газе. (Прим. пер.)

его значением, известным уже нам из уравнения (18), то уравнение (50) примет классическую форму:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg(z-z_0)}{RT}},$$

где M означает массу граммолекулы газа.

Изложенный способ доказательства интересен тем, что из него явствует справедливость этой формулы даже для газа, входящего в состав газовой смеси. Каждый из газов, входящих в состав смеси, под воздействием силы тяжести распределяется по высоте так, как если бы он был один, причем распределение каждого газа меняется с высотой тем быстрее, чем больше его молекулярный вес.

ГЛАВА V

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

27. Первый закон термодинамики. В кинетической теории газов теплота не считается особой формой энергии. Сообщить газу теплоту — это значит попросту увеличить кинетическую и потенциальную энергию его молекул. Принцип сохранения энергии равносильно чисто механической теореме живых сил. Классическое равенство:

$$dQ = dU + pdV \quad (51)$$

алгебраически выражает этот принцип и связывает сообщенное граммолекуле газа и выраженное в механических единицах элементарное количество тепла dQ с приростом внутренней энергии dU и с внешней работой pdV . Для кинетической теории толкование этого равенства не представляет затруднений; оно выражает собою следующее положение: общая механическая энергия, потребная для изменения состояния газа, затрачивается 1) на увеличение молекулярной энергии в ее кинетической или потенциальной форме и 2) на преодоление сопротивления внешних сил, приложенных к поверхности газа.

Согласно изложенному в главе IV (формула 43) при постоянном объеме газа справедливо равенство:

$$dQ = dU = C_v dT,$$

и следовательно, внутренняя энергия газа]

$$U = \int C_v dT = \frac{3R}{2} \int (1+a) dT$$

является функцией одной только температуры (закон Джоуля). В случае идеального одноатомного газа $a = 0$ (формула 40), мы попросту получим:

$$U = \frac{3R}{2} T = C_v T, \quad (52)$$

и следовательно, внутренняя энергия его пропорциональна абсолютной температуре.

Интересно показать на нескольких примерах, каким именно образом происходит с молекулярной точки зрения превращение механической работы в тепло. Трение вызывает разницу в кинетической энергии молекул, находящихся в контакте с поверхностью, и молекул, находящихся вдали от нее.

тической энергии между смежными молекулами каждого из соприкасающихся тел; эта разница стремится сгладиться под влиянием столкновений молекул и, постепенно передаваясь все более удаленным молекулам, она мало-помалу распределяется по всей массе. К моменту завершения этого процесса непосредственно воспринимаемая кинетическая энергия целиком перешла в молекулярную кинетическую энергию: работа превратилась в тепло. Точно так же, когда наливают воду в сосуд, то работа силы тяжести сначала сообщает значительным частям жидкости ощутимые движения, которым соответствует заметная кинетическая энергия. Но мало-помалу эти движения мельчают и становятся беспорядочными: столкновения молекул делают свое дело и перераспределяют между отдельными молекулами наличный запас кинетической энергии. Работа силы тяжести превратилась в тепло.

28. Второй закон термодинамики. Энтропия идеального газа. Значительно сложнее молекулярное истолкование принципа Карно. Оно встретилось с затруднениями, о которых мы сейчас расскажем и выяснение которых открыло путь к новой интерпретации второго закона термодинамики.

Рассмотрим сначала случай идеального одноатомного газа. Предположим, что граммoleкула этого газа претерпевает бесконечно малое обратимое изменение состояния. Уравнение (51), выражающее собою закон сохранения энергии, принимает на основании уравнения (14) идеального газа следующую форму:

$$dQ = C_p dT + Rpd \left(\frac{T}{p} \right).$$

Это выражение, зависящее от двух переменных T и p и от их дифференциалов, вообще говоря, не будет полным дифференциалом. Но оно станет таковым, если обе его стороны разделить на T . Действительно:

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T} + R \left(\frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right),$$

или, на основании уравнения (41):

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}.$$

Отсюда явствует, что dS есть полный дифференциал следующей функции:

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT - R \lg p.$$

Если за независимые переменные мы выберем T и V , то получим:

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT + R \lg V.$$

Функция S называется энтропией газа, и предшествующие формулы определяют ее вплоть до аддитивной постоянной. В случае идеального одноатомного газа молекулярная теплоемкость при постоянном объеме постоянна и определяется формулой (40); энтропия такого газа равна (вплоть до аддитивной постоянной):

$$S = C_v \lg T + R \lg V = R \lg \left(T^{\frac{3}{2}} V \right). \quad (53)$$

К этой формуле и к формуле (52) сводится вся термодинамика идеальных одноатомных газов при обратимых изменениях состояния.

§ 29. Необратимые процессы. Попытка объяснить при помощи молекулярной механики процессы необратимые, как, например, взаимную диффузию двух газов или образование тепла при трении, сразу же наталкивается на серьезные затруднения. Предполагается, что молекулярные движения подчиняются законам классической механики и, следовательно, по самому существу своему обратимы. Если вообразить себе, что в данный момент скорости всех молекул в точности обратились, т. е. заменились скоростями равными, но обратно направленными, то газ в точности пройдет в обратном направлении всю последовательность своих предшествующих состояний. В частности, если дело идет о смеси, получившейся в результате взаимной диффузии двух различных газов, то эти два газа вновь разделятся. Но опыт доказывает невозможность подобного самопроизвольного разделения, которое противоречило бы принципу Карно, хотя оно вполне согласовалось бы с законами механики. Итак, молекулярная теория газов должна, повидимому, оказаться бессильной перед необратимыми процессами; больше того, эти процессы, которые в большей или меньшей степени всегда происходят при всех действительных превращениях энергии, повидимому, наперед противоречат всякой попытке механического объяснения.

Максвелл, натолкнувшись на это затруднение, высказал по этому поводу ряд остроумных и глубоких соображений, которые содержат в зародыше полное решение проблемы. Принцип Карно был установлен на основании наблюдений „макроскопических“, т. е. относящихся к предметам ощутимых размеров, содержащих в себе очень большое число молекул: величины, встречающиеся в термодинамике (например, температура и давление газа), определяют собою лишь среднее состояние всех молекул, заключающихся в заданном конечном объеме. Никким образом не доказано, что этот принцип остается справедливым и для „микроскопических“ явлений, т. е. явлений молекулярного масштаба. Можно даже придумать много молекулярных механизмов, которые позволили бы осуществить явления, противоречащие принципу Карно.

Предположим, например, что смесь двух газов повсюду одинаковой температуры заполняет два сосуда A и B , отделенных перегородкою, и что маленькое проворное существо способно

с чрезвычайной быстротой закрывать и открывать маленькое отверстие, сделанное в этой перегородке, не совершая при этом сколько-нибудь значительной работы. Действуя надлежащим образом, этот „демон“ мог бы пропускать из B в A несущиеся к отверстию молекулы первого газа, а из A в B —молекулы только второго газа. Таким образом он осуществил бы разделение двух газов, противоречащее принципу Карно. Тот же демон, оперируя с однородным газом, мог бы подобным же образом собрать наиболее быстрые молекулы в сосуде A , а наиболее медленные — в сосуде B ; без всякой внешней работы он создал бы в газе неравенство температур и этим вновь нарушил бы второй принцип термодинамики. Но все, что могло бы быть осуществлено демоном при помощи чисто механических операций, может также осуществиться и без всякого внешнего вмешательства, благодаря счастливому совпадению, в результате ряда столкновений молекул. Этот вывод неизбежен, и следовательно, принцип Карно не может применяться к изменению состояния газа, если проследить их вплоть до молекулярных деталей.

Как мы увидим в дальнейшем, экспериментальное изучение броуновского движения и некоторых других явлений подтвердило эту точку зрения; повидимому, твердо установлено, что принцип Карно перестает быть справедливым, если явления изучаются в масштабе, достаточно близком к масштабу молекулярному. Остается выяснить причину, по которой этот принцип никогда еще не изменял при изучении явлений макроскопических, т. е. средних, суммарных явлений.

30. Энтропия и вероятность Заслуга выяснения этого вопроса принадлежит Больцману. При термодинамическом изучении газа его состояние ставится в зависимость от небольшого числа параметров, каковы, например, температура и давление, и разыскиваются соотношения, дающие этой зависимости точное количественное выражение. При кинетическом изучении газа его состояние определяется очень большим числом независимых параметров (координаты и скорости молекул и т. д.); чтобы получить соотношения, могущие быть проверенными на опыте, нужно определить средние значения некоторых величин для очень большого числа молекул. Так как нам недоступно точное познание движений каждой отдельной молекулы, то необходимо прибегнуть к методам теории вероятностей, необходимо создать статистическую механику. В частности, очевидно, что одно и то же состояние газа, вполне определенное с точки зрения термодинамической, может иметь место при чрезвычайно многочисленных и весьма разнообразных комбинациях молекулярных параметров; другими словами, пользуясь выражением Гибса и Больцмана, одному и тому же макроскопическому состоянию может соответствовать чрезвычайно большое число различных комплексионов (сочетаний молекулярных параметров). Мы будем считать состояние газа тем более вероятным, чем большим количеством способов или комплексионов можно его осуществить; это

число W комплексионов мы примем за меру вероятности данного состояния¹.

Вполне естественно предположить, что если молекулярное состояние газа будет оставаться хаотичным, то, исходя из любого начального состояния, он будет переходить к состояниям, соответствующим большему числу возможных комплексионов, другими словами, к состояниям более вероятным: газ будет эволюционировать в таком направлении, что W будет стремиться к максимуму. Этот принцип эволюции, а стало быть, и необратимости, невозможной с точки зрения обычной механики, становится понятным в механике статистической.

Нам надлежит теперь связать принцип эволюции газа к состояниям наиболее вероятным с принципом Карно, согласно которому энтропия газа непрерывно стремится возрастать. Чтобы слить воедино эти два принципа, достаточно допустить, что энтропия S есть возрастающая функция вероятности W :

$$S = f(W). \quad (54)$$

Форму этой функции можно тотчас же определить, если в согласии с классической термодинамикой допустить, что общая энтропия двух независимых газов равняется сумме энтропий каждого газа в отдельности:

$$S = S_1 + S_2. \quad (55)$$

Ибо, если через W_1 и W_2 обозначить вероятности состояний двух газов, то независимость этих состояний выражается, как известно, следующим равенством, определяющим вероятность соответствующего состояния всей системы:

$$W = W_1 W_2;$$

стало быть, для этой системы двух газов равенство (55) принимает следующий вид:

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Это функциональное уравнение решается без труда с помощью двойного дифференцирования по W_1 и по W_2 . Этим путем мы получим уравнение:

$$f'(W_1 W_2) + W_1 W_2 f''(W_1 W_2) = 0,$$

или

$$f(W) + W f''(W) = 0,$$

решение которого, очевидно, имеет следующую форму (вплоть до аддитивной постоянной):

$$S = k \lg W. \quad (56)$$

¹ Это определение несколько отличается от общепринятого в математике: вместо того чтобы определять вероятность как отношение числа благоприятных случаев к общему числу возможных случаев, мы измеряем ее попросту числом благоприятных случаев.

Это важное соотношение, впервые установленное Больцманом для газов, считается ныне имеющим общее значение. Оно в очень простой форме связывает энтропию системы с логарифмом ее вероятности; эти две функции отличаются только универсальным постоянным множителем k , значение и смысл которого мы узнаем впоследствии. Благодаря этому результату второй принцип термодинамики приобрел характер истины статистической, применимой только к таким системам, которые зависят от очень большого числа молекулярных параметров; очевидно, что принцип этот можно считать справедливым лишь в тех пределах, в которых вообще справедливы результаты, полученные методом исчисления вероятностей. В высшей степени вероятно, что два газа, смешавшись благодаря диффузии, не разделятся самопроизвольно, но это не абсолютно невозможно. Все дело в том, что шансы такого разделения столь ничтожны, что их можно считать практически равными нулю.

31. Функция H Больцмана. Общий вывод, к которому мы только что пришли, был достигнут не сразу. Больцман пришел к нему и обосновал его путем детального изучения кинетических свойств газов.

Предположим для простоты, что газ идеален и одноатомен. В этом случае можно не только полностью вычислить вероятность W , определяемую как число комплексионов, но можно также изучить ее изменения во времени и показать, что она непрерывно возрастает под влиянием молекулярных столкновений. Мы уже не удовлетворяемся простым допущением того, что эволюция газа протекает в направлении возрастающих вероятностей, мы доказываем это. Далее доказывается, что в стационарном состоянии распределение скоростей необходимо соответствует закону Максвелла. Наконец, доказывается, что если достигнуто стационарное состояние, то функция вероятности, определяемая уравнением (56), вполне совпадает с термодинамической энтропией; при этом при доказательстве не пользуются тем аддитивным свойством энтропии, которое выражается равенством (55). Одним словом, в случае идеальных газов основное уравнение (56) может быть получено при минимальном числе гипотез и благодаря этому для систем более сложных оно является наиболее вероятным обобщением.

Чтобы убедиться в этом, отобразим скорости n молекул, содержащихся в 1 см^3 газа, с помощью „точек скорости“, как это было уже нами сделано в главе I. Закон распределения этих скоростей определяется уравнением, аналогичным уравнению (1):

$$dn = F(u, v, w, t) du dv dw = F d\tau. \quad (57)$$

Время t мы включили в число аргументов функции F для того, чтобы напомнить, что закон распределения скоростей может изменяться во времени; однако в целях упрощения допускается (§ 2), что молекулярная плотность остается постоянной и что как она, так и закон распределения скоростей одинаковы во всех

точках газа. Сравнение с уравнением (1) показывает, что функция f главы I связана с нашей теперешней функцией F следующим соотношением:

$$F = nf. \quad (58)$$

Пространство, в котором расположены точки, отображающие скорости, предполагается разложенным на равные элементы dt или ϵ , размеры которых считаются фиксированными раз навсегда.

Мы будем считать эти элементы достаточно малыми для того, чтобы в вычислениях они могли играть роль дифференциалов, но вместе с тем достаточно большими для того, чтобы каждый из них содержал в себе очень большое число dn точек скорости.

Для определенности присвоим каждому из этих элементов порядковый номер 1, 2, ... и обозначим через $dn_1, dn_2, \dots$ число заключающихся в них точек скорости. Чтобы найти вероятность данного состояния газа, мы должны определить число возможных способов распределения этих точек, при которых dn_1 точек скорости заключаются в элементе 1, dn_2 точек — в элементе 2, и т. д. При вычислении этого числа комплексioned W нужно принять во внимание условие:

$$n = dn_1 + dn_2 + \dots; \quad (59)$$

кроме того, нужно допустить, что все элементы объема ϵ обладают для точек скорости одинаковой вероятностью; это допущение выражает собою гипотезу молекулярного хаоса.

Предположим, что одно из искоемых распределений фактически осуществилось. Другие возможные распределения получатся путем перестановки различных точек скорости друг на место друга. Но если перемещать между собой dn_1 точек скорости, содержащихся в элементе 1, то $(dn_1)!$ полученных таким образом новых распределений не должны считаться отличными от первого, ибо они соответствуют тому же самому микроскопическому состоянию газа. То же относится и к $(dn_2)!$ распределениям, соответствующим перестановкам dn_2 точек скорости, заключенных в элементе 2, и т. д. Итак, среди $n!$ распределений, получающихся путем перестановки всех точек скорости всеми возможными способами, отличны друг от друга только те распределения, которые не входят в число указанных. Следовательно, число отличных друг от друга комплексioned равно:

$$W = \frac{n!}{(dn_1)!(dn_2)! \dots}.$$

Мы преобразуем это выражение, воспользовавшись приближенной формулой Стирлинга (см. примечание I в конце книги), согласно которой для любого достаточно большого целого числа p можно написать:

$$\lg(p!) = p \lg p - p.$$

При помощи этой формулы получим, приняв еще во внимание уравнение (59):

$$\lg W = -[dn_1 \lg(dn_1) + dn_2 \lg(dn_2) + \dots] + B,$$

где B означает постоянную, не зависящую от характера рассматриваемого распределения.—Если мы теперь обратимся к уравнению (57), то увидим, что правая часть только что выписанного равенства принимает форму интеграла, и получим:

$$\lg W = -\int F \lg F \cdot d\tau + B',$$

где через B' обозначена новая постоянная¹. Если положить:

$$H = -\int F \lg F \cdot d\tau, \quad (60)$$

то с точностью до аддитивной постоянной можно написать:

$$\lg W = H. \quad (61)$$

Таким образом мы получили выражение для вероятности состояния газа, которое зависит только от фактического распределения скоростей. Чтобы определить, как эта вероятность изменяется во времени, мы должны рассмотреть вариацию δH функции H :

$$\delta H = -\int \delta F (\lg F + 1) d\tau. \quad (62)$$

Знак этой вариации может быть определен путем детального изучения механизма молекулярных столкновений. При этом оказывается, что для газа, состоящего из сферических упругих молекул, вариация эта всегда положительна (или в пределе равна нулю) и что, следовательно, функции H и W всегда возрастают. Стало быть, столкновения молекул заставляют газ эволюционировать к состояниям максимальной вероятности.

Если достигнуто стационарное состояние, то δH должно равняться нулю, что приводит к следующему условию, определяющему функцию F :

$$\int \delta F (\lg F + 1) d\tau = 0. \quad (63)$$

¹ Действительно,

$$-\int dn \lg(dn) = -\int F d\tau \cdot \lg(F d\tau) = -\int F d\tau \cdot \lg F - \int F d\tau \cdot \lg d\tau.$$

Так как $\lg d\tau$ есть величина постоянная, то последний интеграл равен

$$-\lg d\tau \cdot \int F d\tau = -n \lg d\tau,$$

т. е. не зависит от F . (Прим. пер.).

Функция F подчинена следующим двум условиям:

$$\int F d\tau = n \quad (64)$$

и

$$\int \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) F d\tau = U, \quad (65)$$

которые гласят, что общее число молекул n и их общая энергия U заданы наперед. Стало быть, вариация δF подчинена следующим условиям:

$$\int \delta F d\tau = 0 \quad (66)$$

и

$$\int (u^2 + v^2 + w^2) \delta F d\tau = 0, \quad (67)$$

которые непосредственно получаются из предшествующих уравнений вариированием их во времени. Если применить известный способ вычисления и сложить три уравнения (63), (66) и (67), помножив предварительно последние два из них на неопределенные множители λ и μ , то получится одно единственное уравнение:

$$\int \delta F [\lg F + 1 + \lambda + \mu (u^2 + v^2 + w^2)] d\tau = 0,$$

в котором вариация δF уже совершенно произвольна.

Необходимое и достаточное условие справедливости этого уравнения выражается, как известно, следующим образом:

$$\lg F + 1 + \lambda + \mu (u^2 + v^2 + w^2) = 0,$$

откуда легко получить:

$$F = Ae^{-b(u^2 + v^2 + w^2)},$$

где через A и b обозначены две постоянных. Итак, разыскивая условие равновесного состояния, мы пришли к максвеллову закону распределения скоростей, а стало быть, тем самым и доказали этот закон. Сравнение последнего равенства с уравнением (58) и с формулами главы I показывает, что его можно записать следующим образом:

$$F = nae^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} = nae^{-hmc^2}. \quad (68)$$

Изложенный способ рассуждения может быть применен к любому газу. С этой целью нужно только, помимо слагающих u , v , w поступательной скорости молекул c , ввести в рассмотрение еще и совокупность всех других параметров, определяющих состояние молекулы (§ 23), и, кроме того, заменить в уравнении (65) кинетическую энергию поступательного движения общей энергией молекулы E . Этим путем мы вновь придем к общему закону распределения молекул (47) и к принципу равномерного распределения энергии, которые уже изучались нами в главе IV и которые, стало быть, будут отныне считаться доказанными.

Вычислим теперь значение функции H Больцмана для стационарного состояния идеального одноатомного газа. Эта функция определяется уравнением (60) и связана с вероятностью W соотношением (61). На основании уравнения (68) получим:

$$H = -\lg(na) \int F d\tau + hm \int c^2 F d\tau$$

или, принимая во внимание уравнение (64) и припоминая определение средней квадратичной скорости C (уравнение 7):

$$H = -n \lg(na) + hmnC^2 = -n \left[\lg(na) - \frac{3}{2} \right].$$

Наконец, вставляя значение величины a из уравнения (2) и (18) и выражая n через молекулярный объем V :

$$n = \frac{N}{V},$$

получаем:

$$H = \frac{N}{V} \lg\left(T^{\frac{3}{2}} V\right) + \frac{D}{V},$$

где D обозначает постоянную.

Если функцию H отнести не к единице объема газа, а к его молекулярному объему V , то предшествующее выражение надо будет помножить на V ; пренебрегая аддитивной постоянной, мы получим:

$$H = N \lg\left(T^{\frac{3}{2}} V\right);$$

здесь N , как и обычно, обозначает постоянную Авогадро. Сравнение этого результата с уравнением (53) показывает, что функция H Больцмана отличается от энтропии газа S только постоянным множителем. Действительно,

$$S = \frac{R}{N} H = kH = k \lg W, \quad (69)$$

где k означает постоянную идеальных газов, отнесенную к одной молекуле (§ 7). Таким образом выясняется смысл и значение постоянной k , входящей в уравнение (56), которая часто называется постоянной Больцмана.

Приведем в заключение одно существенное замечание. При выводе формулы (69) были опущены некоторые аддитивные постоянные, входящие в промежуточные уравнения. Можно выставить гипотезу, что эти аддитивные постоянные исчезают в конечном результате; тогда формула (69) определяла бы абсолютную величину энтропии. Эта гипотеза ни в чем не противоречит принципам термодинамики и лишь уточняет их. Впервые она была в несколько иной форме высказана Нернстом и привела его к выводам, имеющим важное значение для учения о физико-химических равновесиях. Чтобы не выйти из рамок молекулярной теории, мы не станем на этом останавливаться.

ГЛАВА VI

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ТЕОРИЯ КВАНТОВ

32. Еще о теплоемкости газов. Трудности теории. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии дает в первом приближении объяснение тем числовым результатам, которые были получены при экспериментальном изучении теплоемкостей газов. Мы убедились в этом в главе IV при изучении газов, состоящих из одно- или многоатомных твердых упругих молекул.

Согласно теории молекулярная теплоемкость всех газов при постоянном объеме C_v есть целое кратное одного и того же элементарного количества $\frac{R}{2}$ (равного, примерно, 1 г-кал) и по меньшей мере равна $\frac{3R}{2}$. Стало быть, теплоемкость эта не должна зависеть от температуры, что достаточно хорошо подтверждается для большего числа газов вблизи обыкновенной температуры, а для одноатомных газов и по всей температурной шкале.

Но если значительно повысить температуру, то теплоемкости многоатомных газов возрастают весьма заметно, как об этом свидетельствуют числовые таблицы главы XI (табл. 5).

Чтобы найти объяснение этим изменениям, можно предположить, что повышение температуры имеет своим следствием появление в молекуле новых степеней свободы, а следовательно, и новых моментидов. Так как каждый из них должен в среднем обладать кинетической энергией $\frac{RT}{2}$ (при расчете на граммолекулу), то это должно вызвать приращение молекулярной теплоемкости при постоянном объеме на величину $\frac{R}{2}$. Кроме того, мы до сих пор вовсе не учитывали колебаний атомов в молекуле, т. е. не учитывали внутримолекулярной потенциальной энергии. Мы скоро убедимся (§ 33) в том, что этой энергией обуславливается появление в выражении теплоемкости известного числа новых членов, каждый из которых равен $\frac{R}{2}$. Таким образом легко понять, что молекулярная теплоемкость некото-

рых газов со сложными молекулами при высоких температурах может достигнуть больших значений (смотри, например, данные, приведенные в конце книги для углекислоты, и т. п.).

Заметим, что, если бы новые степени свободы появлялись во всех молекулах при одной и той же температуре, то, согласно вышеизложенному, при этой температуре величина молекулярной теплоемкости претерпевала бы внезапное изменение. Напротив, если появление новых степеней свободы не происходит одновременно во всех молекулах, а подвержено случайностям молекулярных столкновений, то теплоемкости должны возрастать постепенно, как это и показывает опыт. Таким образом весьма заметное непрерывное возрастание теплоемкостей многоатомных газов при повышении температуры не непримиримо с теоремой равномерного распределения энергии.

Но не так обстоит дело с результатами, полученными при низких температурах. Измерения Нернста и его учеников (глава XI, табл. 5) показали, что для водорода и кислорода молекулярная теплоемкость при постоянном объеме принимает при низких температурах значение меньшее, чем $\frac{5R}{2}$ (5 кал), и стре-

мится в пределе к числу $\frac{3R}{2}$ (3 кал), соответствующему одноатомным газам. Все происходит так, как если бы степени свободы, соответствующие вращению молекулы, мало-помалу исчезали и оставались лишь степени свободы поступательного движения; другими словами, как если бы поведение молекул все больше и больше соответствовало свойствам упругих однородных шаров. Этот факт представляется трудно примиримым с теоремой о равномерном распределении энергии. Мы увидим, что подобного же рода затруднение возникает и при изучении теплоемкостей твердых тел.

33. Теплоемкости твердых тел. Закон Дюлонга и Пти. Общий закон распределения энергии, выражаемый формулой (47), выводится, как мы видели, из соотношения Больцмана (56). Если, как это представляется вероятным, последнее соотношение имеет общее значение и приложимо ко всем состояниям материи, то и закон распределения (47) тоже должен быть приложен ко всем материальным системам, а в частности и к твердым телам.

Молекулы твердого тела мы будем считать упругими шарами (одноатомными молекулами), которые под влиянием соседних молекул находятся в среднем в определенных положениях равновесия, но вместе с тем способны совершать около этих положений небольшие колебания с частотою ν . Кинетическая энергия молекулы твердого тела будет выражаться так же, как и молекулы одноатомного газа:

$$L = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2).$$

Потенциальная энергия V , отсчитываемая от положения равновесия, является функцией координат x, y, z центра тяжести молекулы; в первом приближении ее можно представить в следующем виде¹:

$$V = ax^2 + by^2 + cz^2.$$

Итак, общая энергия молекулы E , т. е. $L + V$, складывается из суммы шести членов, которые все имеют одну и ту же алгебраическую форму и которые зависят соответственно от трех координат положения x, y, z и от трех моментонидов u, v, w .

Вычисление, сделанное выше (§ 24) для определения средней кинетической энергии, соответствующей одному моментониду, приложимо в нашем случае без всяких изменений к трем членам кинетической энергии и к трем членам потенциальной энергии. Каждый из них имеет одинаковое среднее значение

$\frac{1}{4h} = \frac{kT}{2}$, которое уже было получено нами ранее. Итак, каждой координате положения соответствует такая же доля внутренней энергии, как и каждому моментониду; таким образом общая энергия молекулы в среднем вдвое больше, чем энергия молекулы одноатомного газа. Стало быть, внутренняя энергия одной граммолекулы твердого тела рассматриваемого типа выражается формулой:

$$U = 3RT, \quad (70)$$

которая для данного случая заменяет собою формулу (52); молекулярная же теплоемкость при постоянном объеме равна:

$$C_v = 3R. \quad (71)$$

Эта теплоемкость почти не отличается от молекулярной теплоемкости при постоянном давлении, ибо тело твердое и, стало быть, мало расширяется. С другой стороны, молекулярная теплоемкость, по определению, совпадает с атомной теплоемкостью, ибо предполагается, что молекулы одноатомны. Итак, если мы, как обычно, будем измерять атомную теплоемкость при постоянном давлении, то эта теплоемкость для твердых тел рассматриваемого типа должна иметь постоянное значение, близкое к 6 кал ($3R = 5,96$). В этом заключается знаменитый закон Дюлонга и Пти, который был первоначально найден эмпирическим путем и который, таким образом, получает теоретическое обоснование. Это согласие теории с опытом позволяет думать, что в тепловом отношении все простые твердые тела ведут себя так, как если бы они состояли из одноатомных молекул.

34. Теплоемкость при низких температурах и теория квантов. Изложенная теория требует, чтобы для твердых тел, как и для

¹ При разложении функции V в ряд члены первой степени исчезают потому, что в положении равновесия функция V достигает минимума, а члены высших степеней исчезают потому, что по предположению колебания очень малы.

газов, теплоемкость не зависела от температуры. В действительности же установлено возрастание теплоемкостей при повышении температуры. Как и в случае газа (§ 32), можно попытаться объяснить это возрастание постепенным появлением в молекуле новых независимых параметров, а стало быть, и появлением в выражении средней молекулярной энергии новых членов, равных $\frac{RT}{2}$.

Это объяснение неприменимо к изменениям, наблюдаемым при низких температурах; если можно представить себе, что атомная теплоемкость может превысить число 6, то нельзя себе представить, чтобы она упала ниже этого предела, ибо число параметров, связанных с колеблющейся молекулой, не может упасть ниже этой цифры. Однако для некоторых элементов (кремний, углерод и т. д.) даже старые измерения, произведенные при обыкновенных температурах, дали атомную теплоемкость, меньшую чем 6. Новые измерения, произведенные преимущественно Нернстом и его учениками и доведенные до температуры жидкого водорода, показали, что теплоемкости всех твердых тел стремятся к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Числовые иллюстрации этого факта приведены ниже (см. главу XI, табл. 6).

Отсюда следует, что закон равномерного распределения в неизменной, по крайней мере, форме не приложим к низким температурам и что необходимо существенным образом изменить наши представления о распределении энергии между молекулами твердого тела. Характер необходимого изменения был указан Эйнштейном, который воспользовался для этой цели новым понятием, введенным Планком в теорию излучения, а именно, понятием элемента энергии, или кванта.

Планк показал, что для того, чтобы теоретически получить экспериментальную форму кривой распределения энергии в спектре черного тела (равновесное тепловое излучение), необходимо допустить, что лучистая энергия, испускаемая линейным атомным вибратором частоты ν , состоит из отдельных прерывных элементов, или зерен, причем элементы эти равны по величине $h\nu$ ($\varepsilon = h\nu$), где h обозначает универсальную постоянную ($6,6 \cdot 10^{-27}$ CGS)¹. Стало быть, подобно материи, и лучистая энергия должна тоже обладать атомистической структурой. Из этой гипотезы вытекает в качестве следствия закон распределения энергии в спектре излучения, который известен под именем формулы Планка и который хорошо согласуется с опытом.

Обобщая принцип Планка, Эйнштейн высказал гипотезу, согласно которой с точки зрения обмена энергии колеблющиеся

¹ Заметим между прочим, что нужно остерегаться смешивать постоянную Планка h с термической постоянной h , с которой мы неоднократно имели дело при изучении равномерного распределения энергии.

атомы твердых тел ведут себя точно так же, как и вибраторы Планка. Выражаясь более точно, если мы рассмотрим слагающую колебания атома, параллельную одной из осей координат, то каков бы ни был механизм обмена (столкновения, излучение и т. д.), энергия, соответствующая этой слагающей, может изменяться только прерывными скачками или квантами, кратными ϵ .

Поставим теперь себе задачу определить среднюю энергию, соответствующую парциальному линейному колебанию (т. е. слагающей колебания по какой-нибудь оси). Как и раньше, состояние молекулы зависит от 6 параметров, а именно: от трех координат x, y, z центра тяжести и от трех слагающих u, v, w , поступательной скорости. Согласно общему закону распределения (§ 47) число молекул твердого тела, параметры которых заключаются в пределах от x до $x + dx, \dots$ и от u до $u + du, \dots$, выражается следующим образом:

$$dn = Ae^{-2hE} dx dy dz du dv dw.$$

Из общей энергии E молекулы выделим ту ее часть

$$E_x = \frac{1}{2} mu^2 + ax^2, \quad (72)$$

которая соответствует слагающей колебания атома по оси x -ов. Интегрируя выражение для dn по всем возможным значениям переменных y, z, v, w , мы получим число молекул, параметры которых x и u заключаются между x и $x + dx$, u и $u + du$; это число будет выражаться следующим образом:

$$dn_x = A_x e^{-2hE_x} dx du.$$

Чтобы не смешивать термическую постоянную h с постоянной Планка h , мы в этом уравнении выразим первую из этих постоянных через постоянную Больцмана k . Воспользовавшись для этого известным соотношением $\frac{1}{2h} = kT$, получим:

$$dn_x = A_x e^{-\frac{E_x}{kT}} dx du. \quad (73)$$

Преобразуем это выражение так, чтобы в качестве единственной переменной осталась энергия E_x , и определим число тех молекул, для которых E_x заключается между E_x и $E_x + dE_x$. Для этого нужно проинтегрировать выражение (73) по соответствующей области изменения переменных x и u , которая, согласно уравнению (72), определяется двойным неравенством:

$$E_x < \frac{1}{2} mu^2 + ax^2 < E_x + dE_x.$$

Согласно известным математическим формулам (примечание I, формула 3) результат интегрирования будет иметь следующий вид¹:

$$dn_E = Be^{-\frac{E_x}{kT}} dE_x.$$

Если теперь, согласно классическим представлениям статистической механики, предположить, что для рассматриваемого нами линейного колебания все значения энергии E_x равновозможны, то среднее значение энергии E_x определится по формуле:

$$\bar{E}_x = \frac{\int_0^{\infty} E_x dn_E}{\int_0^{\infty} dn_E}. \quad (74)$$

Это приведет нас к прежнему соотношению:

$$\bar{E}_x = kT,$$

которое можно вывести из общей теоремы равномерного распределения. Если молекула может совершать колебания параллельно трем взаимно перпендикулярным осям, то число ее параметров будет втрое больше, и для этого случая мы получим:

$$\bar{E} = 3kT.$$

Если мы перейдем к грамматому, для чего нужно помножить это соотношение на постоянную Авогадро N , то мы вновь придем к формуле (70) и к закону Дюлонга и Пти.

Теперь, наоборот, допустим, что энергия линейного колебания может возрасти только на целое кратное кванта ϵ , причем $\epsilon = h\nu$. Тогда интегралы, входящие в уравнение (74), разложатся на ряд частных интегралов, взятых соответственно от 0 до ϵ , от ϵ до 2ϵ и т. д. В первом интеграле энергия E_x будет для всех вибраторов иметь одинаковое значение 0, во втором — значение ϵ и т. д. Таким образом получим:

$$\bar{E}_x = \frac{\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + 2\epsilon e^{-\frac{2\epsilon}{kT}} + \dots}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\epsilon}{kT}} + \dots} = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}.$$

¹ Из формул, приведенных в примечании в конце книги, следует:

$$dJ = dx_1 dx_2 \dots dx_n = d \left(\frac{\pi^{\frac{n}{2}} R^n}{(\frac{n}{2})!} \right).$$

В нашем случае $n = 2$, $R^2 = E_x$; следовательно, $dJ = \pi dE_x$. Дифференциалы dx_1 и dx_2 пропорциональны dx и du . (Прим. пер.)

Примечание переводчика. Точнее было бы сразу сказать, что входящие в уравнение (74) интегралы разложатся на суммы дискретных членов:

$$\bar{E}_x = \frac{\sum_{i=0}^{i=\infty} i\varepsilon \cdot n_i}{\sum_{i=0}^{i=\infty} n_i},$$

где $n_i = B e^{-\frac{i\varepsilon}{kT}}$. Вставляя n_i и временно введя обозначение $\frac{\varepsilon}{kT} = a$, получим:

$$\bar{E}_x = \frac{\varepsilon \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot e^{-ia}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ia}}.$$

Знаменатель равен сумме геометрической прогрессии:

$$\sum_{i=0}^{i=\infty} e^{-ia} = \frac{1}{1 - e^{-a}},$$

а сумма в числителе равна производной знаменателя по a (с обратным знаком):

$$\sum_{i=0}^{i=\infty} i \cdot e^{-ia} = -\frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ia} = \frac{e^{-a}}{(1 - e^{-a})^2}.$$

Отсюда уже легко получить окончательную формулу.

Для молекулы, способной совершать колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях, средняя энергия будет, очевидно, втрое больше, т. е.

$$\bar{E} = \frac{3\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (75)$$

Умножив это равенство на N , получим выражение внутренней энергии, содержащейся в одной граммолекуле твердого тела:

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Такова та формула, которая должна заменить собою формулу (70). Из нее мы получаем следующее выражение для молекулярной теплоемкости при постоянном объеме или для атомной теплоемкости (по нашему предположению молекулы одноатомны):

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3R \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (76)$$

При высоких температурах это выражение сводится к формуле (71) и приводит к закону Дюлонга и Пти, который, таким образом, приобретает характер предельного закона, справедливого только при достаточно высоких температурах. Известно, что для многих простых тел закон этот применим уже при обыкновенной температуре.

При низких температурах ход кривой, изображаемой уравнением (76) (рис. 2), вполне соответствует ходу эксперименталь-

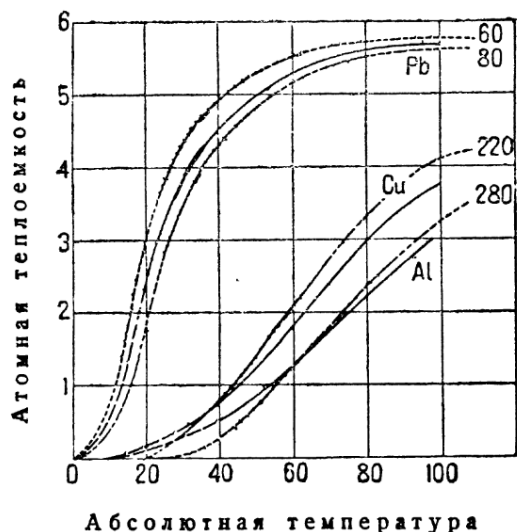


Рис. 2.

ных кривых; в частности, мы видим, что с понижением температуры атомная теплоемкость уменьшается и при приближении к абсолютному нулю сама стремится к нулю. Количественное согласие теоретических кривых с экспериментальными оказывается достаточно хорошим, если для частоты ν атомных вибраторов взять значения, вычисляемые из оптических свойств изучаемых тел¹. Однако нельзя считать, что собственная частота колебаний атомов твердого тела действительно имеет только одно определенное значение; напротив, эти частоты распределены по всему спектру. Приняв во внимание это обстоятельство, Дебай улучшил вычисления Эйнштейна и получил несколько более сложную формулу того же типа, которая находится в весьма удовлетворительном количественном согласии с фактами.

В заключение укажем на то изменение, которое на основании изложенных результатов необходимо внести в формулировку теоремы равномерного распределения энергии. Согласно формуле (75) каждая степень свободы молекулы должна обладать в среднем энергией, равной:

$$\frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

¹ На рис. 2 справа наверху у концов пунктирных (теоретических) кривых выписаны числа, соответствующие тем значениям параметра $\left(\frac{h\nu}{k}\right)$, которые были выбраны для построения этих кривых по формуле (76). Экспериментальные кривые изображены сплошными линиями.

Это исправленное выражение заменяет собою прежнее значение $\frac{kT}{2}$, являвшееся функцией от одной лишь температуры. Однако новое выражение приводится к прежнему в том случае, если температура T достаточно высока или если собственная частота ν атомного вибратора достаточно низка. В случае газов, в которых взаимодействие молекул обычно очень слабо, собственная частота молекулярных колебаний практически равна нулю, и теорема равномерного распределения сохраняет свою привычную форму.

Напротив, если вещество находится в столь конденсированном состоянии и температура его столь низка, что ни T не может считаться большим, ни ν не может считаться малым, тогда в теорему равномерного распределения необходимо внести указанную поправку. Подобно законам идеальных газов эта теорема тоже оказывается справедливой лишь для предельных случаев.

Г Л А В А VII

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

35. Общий характер явления. Если рассматривать в микроскоп маленькие взвешенные в жидкости частицы, то можно убедиться, что они находятся в быстром, беспорядочном и непрерывном движении по всем направлениям. Эти движения тем сильнее, а стало быть, и видны тем лучше, чем меньше размеры частиц. Это явление было названо „броуновским движением“ по имени английского ботаника Броуна, открывшего его в 1827 г. Однако важность этого явления для молекулярных теорий была замечена не сразу. Погребовался долгий ряд усилий, чтобы уничтожить всякие сомнения о причине этого явления, которая теперь достоверно известна и заключается ни в чем ином, как в движении молекул.

Сначала, естественно, надеялись объяснить броуновское движение самыми простыми физическими причинами: неравенством температур, влиянием освещения, сотрясениями, химическими действиями, электрическими действиями и т. д. Но, как показали многочисленные экспериментальные работы, из которых следует отметить работы Гуи, ни одно из этих объяснений не правильно. Из работ Гуи определенно выяснились основные характерные свойства явления: движение зависит только от размеров частиц, но не от их природы; оно кажется вечным, т. е. оно может продолжаться не предельно долгое время без заметного уменьшения или изменения. После этих опытов вряд ли может оставаться сомнение в том, что частицы, обладающие броуновским движением, подобны буям или поплавкам на молекулярном море; другими словами, что беспорядочное движение этих частиц лишь выявляет беспорядочность движений и столкновений самих молекул. В этом факте заключается прямое доказательство существования и движения молекул.

Теоретические и экспериментальные работы последнего времени подтвердили это толкование и произвели количественную проверку теории. Но прежде чем приступить к изучению этих работ, мы хотели бы отметить ту отчетливость, с которой подтверждаются броуновским движением основные положения кинетической гипотезы. Напротив, обыденные наши наблюдения над текучими телами знакомят нас только со средними суммарными свойствами этих тел.

Жидкость, которая при наблюдении грубыми способами кажется нам неподвижной, в действительности скрывает в себе

сильное внутреннее движение, которое и проявляется в движении взвешенных в ней частиц; равновесие есть лишь видимость покоя, за которым в действительности скрывается движение.

Подобно этому и средняя температура кажется нам постоянной, тогда как в действительности она неизбежно испытывает местные изменения или „флуктуации“. Так, например, когда частица, совершающая броуновское движение, несмотря на свой вес, самопроизвольно поднимается вверх, то увеличение ее потенциальной энергии может происходить только за счет кинетической энергии соседних молекул, другими словами, за счет местного охлаждения окружающей жидкости. Заметим, что в этом случае переход тепла в работу совершается нацело, без всяких потерь. Стало быть, здесь не удовлетворяется принцип Карно, по крайней мере, в наиболее резкой его формулировке. Припомним, что теоретические соображения уже заставили нас допустить, что принцип этот не может быть строго справедлив для явлений молекулярного масштаба. Он носит характер статистического принципа, который принимает характер достоверности лишь для систем с очень большим числом параметров (глава V). Эта точка зрения получает теперь экспериментальное подтверждение в явлениях броуновского движения.

36. Теория броуновского движения. Формулы Эйнштейна. При теоретическом изучении броуновского движения частиц, взвешенных в жидкости, можно уподобить эти частицы чрезвычайно объемистым молекулам постороннего вещества, разбросанным среди значительно меньших молекул чистой жидкости. Законы движения этих частиц должны быть тождественными с законами движения молекул разбавленных растворов, а в последнем счете и с законами движения молекул газа (§ 9). Громадность молекулярного веса изучаемых частиц может изменить масштаб измерений, но она не может изменить внутренней природы явления. В частности, если установилось тепловое равновесие, то законы распределения плотности и энергии, найденные нами для газов, должны без существенных изменений прилагаться также и к частицам, обладающим броуновским движением.

К изучаемым частицам должна быть приложима, в частности, и барометрическая формула (50), которая была выведена для газа, входящего в состав смеси; конечно, изменение молекулярной плотности с высотой будет в этом случае происходить несравненно быстрее, чем для газа.

Для этих частиц должна быть справедлива и теорема равномерного распределения энергии в классической ее форме; следовательно, нужно допустить, что кинетическая энергия поступательного движения каждой частицы в среднем равна $\frac{3kT}{2}$.

Мы увидим, что оба эти вывода количественно подтвердились на опыте. Первый из них доступен непосредственной проверке. Второй может быть проверен только с помощью важной теории,

которой мы обязаны Эйнштейну и результаты которой мы сейчас изложим.

Обозначим через x слагающую перемещения зернышка, находящегося в броуновском движении, взятую по определенному направлению, и выберем это направление за ось абсцисс. Вследствие беспорядочности движения зернышка, среднее значение x за достаточно большой промежуток времени будет, очевидно, равняться нулю. Однако не так будет обстоять дело со средним значением квадрата x , которое возрастает вместе с продолжительностью τ наблюдения и является определенной функцией от τ . Мы убедимся, что эту функцию можно точно определить и что, введя ее в рассмотрение, можно прийти к количественным соотношениям, доступным для проверки.

С этой целью вообразим себе, что зернышки расположены в жидкости неравномерно, и что существует постоянный градиент концентрации в направлении оси x -ов. В этом направлении (скажем для определенности, слева направо) начнется постепенная диффузия, и можно поставить себе задачу определить величину коэффициента D диффузии для случая стационарного характера явления. Мы произведем это вычисление двумя различными способами.

Для упрощения будем рассуждать так, как если бы перемещения происходили только в направлении Ox , и все частицы испытывали бы за время τ одинаковое по абсолютной величине смещение, равное их среднему квадратичному перемещению Δ . Пусть n_1 и n_2 будут концентрациями зернышек в двух сечениях S_1 и S_2 цилиндра, образующие которого параллельны Ox , причем эти сечения разделены расстоянием Δ . Для промежуточного сечения S градиент концентрации будет равен $\frac{n_1 - n_2}{\Delta}$. Согласно определению коэффициента диффузии D (формула 35) за время τ через сечение S в направлении от S_1 к S_2 пройдет $D \frac{n_1 - n_2}{\Delta} \tau S$ зерен.

С другой стороны, движение зерен происходит с одинаковой вероятностью как в одном каком-нибудь направлении, так и в направлении прямо противоположном. Поэтому можно предположить, что зерна, пересекающие поверхность S в направлении от S_1 к S_2 , представляют собою половину всех тех зерен, которые содержатся в цилиндре с основанием S и высотой Δ , который расположен по ту же сторону от S , как и S_1 , т. е. что число этих зерен равно $\frac{1}{2} n_1 \Delta S$. Подобно этому число зерен, пересекающих S в направлении от S_2 к S_1 в течение времени τ , будет равно $\frac{1}{2} n_2 \Delta S$. Весь поток зерен будет равняться:

$$\frac{1}{2} (n_1 - n_2) \Delta S,$$

что приводит к равенству:

$$\frac{1}{2} (n_1 - n_2) \Delta S = D \frac{n_1 - n_2}{\Delta} \tau S,$$

или

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}. \quad (77)$$

Эта формула, полученная путем простых, но несовершенных рассуждений, может быть проверена точным вычислением.

С другой стороны, коэффициент диффузии D связан с вязкостью жидкости. Действительно, совокупность зернышек, заключенных в рассматриваемом нами цилиндре, подвергается действию силы, параллельной оси x -ов и обусловленной неравенством осмотических давлений у обоих оснований цилиндра. Если через p_1 и p_2 обозначить величину осмотического давления в сечениях S_1 и S_2 , то общая сила, действующая на зерна, находящиеся внутри цилиндра, будет равняться $S(p_1 - p_2)$. Если предположить, что для системы зерен справедливы как законы идеальных газов, так и теорема равномерного распределения энергии, то осмотическое давление можно будет вычислить по формулам (12) и (18) и написать:

$$p = \frac{n}{2h} = n \frac{R}{N} T.$$

Тогда только что вычисленная нами сила выразится следующим образом:

$$F = \frac{S}{2h} (n_1 - n_2) = - \frac{SRT}{N} \frac{dn}{dx} \Delta,$$

ибо, по предположению, градиент концентрации $-\frac{dn}{dx}$ имеет постоянную величину. Если определенную таким образом силу отнести к одной частице и если принять во внимание, что общее число частиц в цилиндре равно $n\Delta$, то сила, действующая на одну частицу, выразится следующим образом:

$$f = - \frac{RT}{N} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}.$$

Но, с другой стороны, изучение движений частицы, находящейся в вязкой жидкости под воздействием постоянной силы f , показало, что скорость v установившегося движения частицы пропорциональна приложенной силе и определяется равенством следующего вида:

$$f = C v. \quad (78)$$

Поэтому можно написать:

$$C v = - \frac{RT}{N} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}.$$

Сравнивая это уравнение с формулой (37), определяющей коэффициент диффузии частиц D , увидим, что

$$D = \frac{RT}{Nc} \quad (79)$$

Наиболее важен тот частный случай, когда подвижная частица может быть уподоблена шару, радиус a которого значительно превышает радиус молекул жидкости. Тогда, как показал Стокс, постоянная C может быть найдена из гидродинамических уравнений вязких жидкостей, причем получается:

$$C = 6\pi\eta a, \quad (80)$$

где η означает коэффициент вязкости жидкости. На основании этого коэффициент диффузии D примет вид:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a} \quad (81)$$

Наконец, если сравнить друг к другу два значения (77) и (81) коэффициента диффузии, то получится формула Эйнштейна:

$$\Delta^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta a} \tau. \quad (82)$$

Итак, во-первых, средний квадрат слагающей перемещения зерна, параллельной данному направлению, должен быть пропорционален тому времени τ , в течение которого эти перемещения наблюдаются; во-вторых, одновременное измерение перемещения Δ и времени τ позволяет произвести количественную проверку теории.

37. Опыты Перрена. Определение постоянной Авогадро. Перрен подверг броуновское движение весьма тщательному экспериментальному количественному изучению. Эта задача весьма облегчается, если пользоваться подходящими коллоидальными растворами. Известно, что эти растворы, которых в настоящее время известно очень большое количество, являются не чем иным, как эмульсиями, т. е. суспензиями более или менее мелких зернышек, которые взвешены в жидкости — „растворителе“; зернышки эти иногда видны в микроскоп, иногда же только в ультрамикроскоп. Перрен выбрал эмульсию гумми-гутта и мастики, получающуюся при вливании воды в спиртовые растворы этих веществ. Работая с чрезвычайной тщательностью, можно получить чистые эмульсии, состоящие из однородных зерен одинакового диаметра; такие эмульсии Перрен называет однородными. Лучшим способом отделения неравных зерен друг от друга является дробное центрифугирование их.

Прежде всего Перрен убедился в том, что зерна однородной эмульсии ведут себя так же, как молекулы идеального газа (молекулярный вес которого равнялся бы тысячам тонн). Для этого он обратился к изучению распределения зерен по высоте

под влиянием силы тяжести, другими словами, к барометрической формуле.

Если в формуле (50) заменить давления p и p_0 пропорциональными им молекулярными плотностями n и n_0 , то формула эта примет вид:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{N}{RT} mg (z - z_0)} \quad (83)$$

Конечно, масса m означает здесь кажущуюся массу зернышка, т. е. его действительную массу, уменьшенную на величину массы вытесненной им жидкости. Если радиус зерна обозначить через a , а плотность зерна и плотность жидкости через d и d' , то:

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 (d - d').$$

Стало бы, уравнение (83) может быть написано так:

$$\frac{N}{RT} = \frac{3}{4\pi a^3 (d - d') g (z - z_0)} \lg \frac{n_0}{n}. \quad (84)$$

Основная задача заключается в том, чтобы проверить, действительно ли молекулярная плотность зерен изменяется с высотой по экспоненциальному закону. Для этого эмульсию помещают в сосуд в несколько десятых миллиметра высотой и, когда установится тепловое равновесие, наводят микроскоп на одну из горизонтальных плоскостей, проходящих в эмульсии; затем подсчитывают число зерен в этой плоскости. Беспорядочное броуновское движение зерен затрудняет визуальное наблюдение, поэтому лучше всего работать с помощью моментальной фотографии. Эти наблюдения повторяются последовательно в различных плоскостях, для чего микроскоп каждый раз поднимается на известную высоту (несколько микронов). Таким образом можно убедиться, что, в соответствии с формулами (83) и (84), при возрастании высоты в арифметической прогрессии концентрация зерен убывает в прогрессии геометрической.

Это первое подтверждение теории открывает путь для полной количественной проверки формулы (84). Действительно, если удастся определить плотность зерен d и их радиус a , то формула эта даст нам значение N , т. е. значение постоянной Авогадро.

Чтобы определить плотность d зерен, лучше всего поступить следующим образом. Наполнив сосуд (пикнометр) один раз водою, а другой раз эмульсией, измерим соответствующие массы m воды и m' эмульсии. Выпаривая эмульсию, мы узнаем массу m'' содержащихся в ней зерен. Если e есть плотность воды при температуре опыта, то объем сосуда равен $\frac{m}{e}$; объем воды, находящейся между зернами, равен $\frac{m' - m''}{e}$; стало быть, объем зерен

равен разности $\frac{m}{e} - \frac{m' - m''}{e}$, а плотность их d равна частному от деления их общей массы m'' на это последнее число.

Для измерения радиуса a зерен можно прежде всего воспользоваться формулой Стокса (уравнения 78 и 80). Если зерна эмульсии были сначала равномерно распределены по вертикальной капиллярной трубке достаточной высоты, то под влиянием силы тяжести они будут медленно падать, так что распределение зерен по высоте будет постепенно приближаться к экспоненциальному, нами только что изученному, распределению. Движущая сила равна кажущемуся весу зернышка и выражается формулой:

$$f = \frac{4}{3} \pi a^3 (d - d') g.$$

Если бы оказалось возможным проследить падение зерен и измерить их скорость v , то можно было бы воспользоваться уже известным нам соотношением, связывающим v с движущей силой:

$$f = C v = 6 \pi \eta a v.$$

Приравнявая друг к другу оба значения f , получим:

$$a^2 = \frac{9 \eta v}{2 (d - d') g}. \quad (85)$$

Оказывается, что v , действительно, доступно измерению: зерна образуют беловатый туман, который мало-помалу оседает; высота участка, прояснившегося за данный промежуток времени, даст скорость падения v . Исходя из этого можно вычислить a ¹.

Но закон Стокса нельзя прилагать с полной уверенностью к таким маленьким зернам, как зерна изучаемых эмульсий. Поэтому полученные результаты следует проверить другим путем. Так, например, к капле титрованного раствора гумми-гутта, т. е. раствора, для которого известна общая масса содержащегося в нем коллоидального вещества, можно прибавить следы соляной кислоты. Опыт показывает, что в этих условиях фактически все зерна мало-помалу прилипают к стенкам сосуда. Это позволяет свободно подсчитать общее число этих зерен, на основании чего можно определить среднюю массу отдельного зерна, а затем и радиус.

В одной серии наиболее точных измерений, произведенных на гумми-гутте, радиус зерен оказался равным $0,367 \mu$, причем измерения производились или непосредственным подсчетом нескольких тысяч зерен, или на основании закона Стокса. Плотность зерен при 20° равнялась 1,1942. При этой же самой температуре производился и подсчет зерен на различных высотах. При помощи формулы (84) можно вычислить N , причем для него получается

¹ Этот способ вполне аналогичен тому, которым пользовались Таунсенд и Дж. Дж. Томсон для измерения абсолютного заряда ионов в газах.

значение $68,3 \cdot 10^{22}$. То же самое значение, с точностью до нескольких процентов, было получено в качестве среднего из целого ряда аналогичных опытов.

В другой серии опытов Перрен произвел количественную проверку теоретических формул (81 и 82) броуновского движения в той форме, в которой они были получены Эйнштейном. С этой целью он через равные промежутки времени, например через каждые 30 сек., отмечал положение определенного зернышка эмульсии, причем, пользуясь камерой-обскурой, непосредственно наносил соответствующие точки на лист графленой бумаги.

Таким образом получается очень неправильная траектория зернышка, элементы которой l могут быть измерены. Пусть x и y будут проекциями элемента траектории l на две прямоугольные оси. Очевидно, что для любого промежутка времени τ

$$\Sigma l^2 = \Sigma x^2 + \Sigma y^2.$$

Если продолжительность τ опыта достаточно велика, то ввиду того, что никакое направление в горизонтальной плоскости не обладает преимуществом перед другими,

$$\Sigma x^2 = \Sigma y^2 = \frac{1}{2} \Sigma l^2.$$

Стало быть,

$$\Delta^2 = \frac{1}{2} \Sigma l^2,$$

и следовательно, Δ^2 может быть определено из опыта. Затем можно воспользоваться формулой (82) для того, чтобы вычислить постоянную Авогадро N , ибо остальные входящие в эту формулу величины или известны, или же могут быть измерены. Лучшее из найденных таким образом значений N равно $68,8 \cdot 10^{22}$ и очень хорошо согласуется с тем значением, которое было получено путем изучения распределения зерен по высоте.

Подобным же образом была проверена и формула (81). При этом воспользовались следующим свойством зернышек, взвешенных в чистом глицерине: если в процессе броуновского движения зернышки эти встречаются со стеклянной стенкой сосуда, то они прилипают к ней. Поэтому достаточно подсчитать число зерен, прилипающих к стенке за данный промежуток времени, и на основании этого подсчета легко уже определить значение коэффициента диффузии D зерен по направлению к стенке. Тогда формула (81) даст значение N ; этим способом было найдено число $69 \cdot 10^{22}$, хорошо согласующееся со значениями, приведенными выше.

Однако опыты последнего времени, относящиеся к частицам ртути (Нордлунд) и к коллоидальным частицам золота и серебра (Вестгрэн), взвешенным в воде, привели к несколько меньшим числам, близким к $60 \cdot 10^{22}$.

Другой интересный способ проверки теории заключается в следующем. Мы видели что, по Максвеллу, закон распределения слагающих скорости молекулы около среднего их значения тождественен с законом больших чисел Гаусса или с законом случая. Слагающие смещений, испытываемых в течение некоторого промежутка времени τ зернышком, которое находится в броуновском движении, тоже распределяются по закону случая, — такова, по крайней мере, основная гипотеза, на которой покоится теория Эйнштейна и которая для данного частного случая выражает собою общее представление о наличии молекулярного хаоса. По аналогии с формулой (5) распределения скоростей эта гипотеза выражается равенством:

$$dn = \frac{n}{\Delta \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx, \quad (86)$$

где Δ имеет прежнее значение, n означает весьма большое число всех рассматриваемых зерен, а dn — число тех из этих зерен, для которых к концу промежутка времени τ слагающие перемещения по оси Ox заключаются между x и $x + dx$. Легко проверить, что среднее значение x^2 , вытекающее из этой формулы, действительно равняется Δ^2 .

Закон распределения (86) можно проверить, измеряя смещение большого числа зерен эмульсии через равные промежутки времени, например через каждые 30 сек. Если все эти смещения изобразить графически, причем все отображающие смещения отрезки проводить из одного и того же начала, то конечные точки отрезков распределятся на плоскости по закону случая (как пули вокруг центра мишени). Этот закон распределения связан весьма простым образом с формулой (86). Если r есть расстояние от начала до одной из конечных точек, а q^2 есть среднее значение r^2 , то легко видеть, что число точек, расстояние которых от начала заключается между r и $r + dr$, равно:

$$dn = \frac{2n}{q^2} e^{-\frac{r^2}{q^2}} r dr,$$

и, стало быть, в кольце с радиусами r_1 и r_2 будет находиться следующее число точек:

$$n \left(e^{-\frac{r_1^2}{q^2}} - e^{-\frac{r_2^2}{q^2}} \right).$$

Соотношение это подтверждается опытом, что оправдывает применение законов случая к зернышкам коллоидальной эмульсии, а по экстраполяции — и к молекулам произвольного текущего тела.

38. Вращательное броуновское движение. Зернышки эмульсии не только находятся в беспорядочном поступательном движении по всем направлениям, но по тем же причинам они совершают

также и беспорядочные вращательные движения вокруг своих центров тяжести. Будем считать, что зернышки шарообразны, и в каждом из них выберем диаметр неизменного направления, например вертикальный. Тогда в каждый данный момент положение зерна по отношению к этому диаметру будет определяться одним единственным параметром, а именно, тем углом α , который заключается между меридианной плоскостью, связанной с зерном, и какой-нибудь другой неподвижной меридианной плоскостью. Изменения угла α во времени могут изучаться способом, аналогичным тому, который применялся при изучении поступательного движения. Эйнштейну удалось вывести формулу, аналогичную формуле (82), которая определяет собою средний квадрат α^2 угла поворота зернышка по истечении времени τ . Эта формула гласит:

$$\alpha^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\eta a^3} \tau.$$

Перрен подвергнул ее экспериментальной проверке. Для этого он приготовил сравнительно объемистые зерна гуммигута — от 10 до 15 μ в диаметре, которые по внешнему виду напоминают собою совершенно сферические стеклянные шарики. Пользуясь небольшими неправильностями их внутреннего строения, он следил в микроскоп за их беспорядочным вращением. Хотя в этом случае измерения и менее точны, чем в предшествующих, тем не менее, при помощи указанной формулы они приводят к значению N , равному $65 \cdot 10^{23}$, т. е. находятся в очень удовлетворительном согласии с предшествующими результатами.

Таким образом мы получаем подтверждение одного важного частного случая теоремы о равномерном распределении энергии: средняя кинетическая энергия вращения вокруг произвольно выбранной оси, действительно, равняется кинетической энергии поступательного движения, параллельного произвольному направлению.

Заметим еще, что замечательное совпадение значений постоянной Авогадро, полученных различными экспериментальными методами, является разительным подтверждением не только правильности и точности основных гипотез кинетической теории, но и самого факта существования молекул.

39. Броуновское движение в газах. В газах броуновское движение было наблюдеено и изучено позже, чем в жидкостях. Если сильно осветить воздух, наполненный пылью (табачным дымом и т. п.), и если наблюдать через микроскоп в направлении, перпендикулярном к падающему свету, то можно установить существование броуновского движения пылинок. При количественных экспериментах необходимы некоторые предосторожности ввиду тех пертурбаций (неравенство температур и т. д.), которые могут возникнуть в газе под влиянием сильного освещения. Однако количественные наблюдения все же могут быть произведены, ибо в воздухе перемещение частицы, находящейся в броуновском движении, в 8 раз больше, чем в воде, а в водороде в 15 раз

больше, чем в воде. Понижая давление газа, можно увеличить перемещение в 50—200 раз. Стало быть, можно попытаться произвести точные измерения.

Если частицы электрически нейтральны, то можно поставить себе задачу проверить формулы Эйнштейна. Комбинация уравнений (77) и (79) дает (при прежних обозначениях):

$$\Delta^2 = \frac{2RT}{NC} \tau. \quad (87)$$

В частном случае сферических частиц, к которым можно применить формулу Стокса, значение C определяется формулой (80), и соотношение (87) принимает вид (82). Как и в опытах Перрена, радиус a определяется помощью соотношения (85) из наблюдений над скоростью падения частиц под влиянием силы тяжести.

Де-Бройль первый показал, что, применяя формулу (82) к газам, можно получить значение постоянной Авогадро, достаточно хорошо согласующееся с известным уже нам значением ее. Кроме того, он начал также изучать и случай электрически заряженных частиц¹. Предположим, что все эти частицы тождественны между собою и что все они обладают одинаковым зарядом e ($4.8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц), который известен под названием элементарного заряда и который представляет собою заряд электронов, или катодных корпускул. Таков будет заряд частиц в том, например, случае, если они представляют собою капельки жидкости, образовавшиеся при конденсации пара на газовом ионе. Под воздействием электрического поля E , направление которого выбирается горизонтальным с той целью, чтобы исключить влияние силы тяжести, частицы будут передвигаться со скоростью v ; согласно уравнению (78) эта скорость связана с силою поля E формулой:

$$Ee = C v.$$

Комбинация этого соотношения с уравнениями (77) и (78) дает:

$$Ne = \frac{RT}{D} \frac{v}{E} = \frac{2RTv}{\Delta^2 E} \tau. \quad (88)$$

Эта формула выражает Ne в функции от величин, могущих быть экспериментально измеренными, причем формула эта совершенно не зависит от каких бы то ни было предположений о значении коэффициента C , т. е. не зависит от справедливости формулы Стокса.

Этот метод был с большой точностью применен Милликэном и Флетчером, которые воспользовались остроумной мыслью, позволившей им производить ряд наблюдений над одной и той же электрически заряженной капелькой масла. Эта капелька

¹ В этом параграфе мы предполагаем, что читатель знаком с основными свойствами газов, находящихся в электрически проводящем состоянии.

поддерживалась произвольно долгое время в поле микроскопа, для чего ее вес уравнивался соответствующим, вертикально направленным электрическим полем. На такой капельке можно сначала измерить Δ^2 , соответствующее времени τ . Затем, увеличивая или уменьшая электрическое поле на известную величину E , можно определить скорость v поднятия или опускания капли. Этими наблюдениями определяются все данные, нужные для вычисления, которое приводит к значению Ne , близкому к 9650 электромагнитных единиц. Эта величина практически равна тому количеству электричества, которое переносится при электролизе одним граммоматом одновалентного иона (96 500 кулонов).

Этот результат весьма удовлетворительным образом подтверждает результаты, полученные при изучении ионов в газах, а именно: тождественность заряда этих ионов с зарядом одновалентных ионов в электролитах.

Если, наконец, допустить, что падение изучаемых капелек происходит по закону Стокса, то по формуле (85) можно определить радиус капелек; тогда формула:

$$Ee = Cv = 6\pi\eta av$$

даст значение величины e , а стало быть, и N . Совокупность опытов, при которых в формулу Стокса (80) вносились некоторые необходимые поправки, привела к значению числа N , близкому к $60,6 \cdot 10^{22}$; это число того же порядка, как и значение, полученное Перреном, хотя оно и определенно ниже последнего.

Г Л А В А VIII

ФЛУКТУАЦИИ

40. **Существование флуктуаций.** Молекулярная теория считает механическое и тепловое равновесие тел только кажущимся и утверждает, что за этой видимостью покоя в действительности скрывается движение молекул. С кинетической точки зрения в равновесном состоянии равномерность температуры и плотности осуществляется только в среднем, и законы термодинамики применимы только к таким элементам объема, которые включают в себе чрезвычайно большое число молекул. Фактически всегда существуют „флуктуации“, или отклонения от среднего состояния; эти отклонения очень малы и очень беспорядочны, но в некоторых случаях они становятся доступными нашему наблюдению. Эти отклонения будут тем заметнее, чем в меньших элементах объема мы будем их изучать; действительно, чем меньше число молекул, тем меньше вероятность того, что не-правильности, происходящие от отдельных молекул, взаимно скомпенсируются.

Если (как мы предполагаем) молекулярные движения имеют место во всех физических явлениях, то все состояния кажущегося равновесия должны сопровождаться флуктуациями. Находящееся в равновесии тяжелое тело должно испытывать флуктуации положения (это имеет место при броуновском движении). В газе при изотермическом равновесии должны происходить местные флуктуации плотности и температуры. В заряженном электрическом проводнике должны иметь место флуктуации заряда, а в постоянном электрическом токе — флуктуации силы этого тока. В дальнейшем мы узнаем, почему до сих пор лишь в небольшом числе случаев удалось экспериментально установить существование этих флуктуаций.

Существование флуктуаций противоречит принципу Карно в его прежней строгой форме. Напротив, оно согласуется с этим принципом, если ему придать характер статистического закона, как это было указано в главе VI. Термодинамическое равновесие, соответствующее максимуму энтропии, является лишь статистическим равновесием, соответствующим наиболее вероятному состоянию; другие возможные состояния не исключены, и, согласно законам вероятности, система может даже перейти из состояния равновесия в другое, достаточно к нему близкое. В этом, именно, и лежит причина флуктуаций.

41. Общий закон флуктуаций. Общий закон флуктуаций был дан Эйнштейном. К нему можно прийти следующим образом.

Как мы видели, энтропия S системы связана с ее вероятностью W соотношением Больцмана (69). Если исходить из состояния термодинамического равновесия, для которого энтропия S_0 и вероятность W_0 имеют максимальные значения, то формулу Больцмана можно написать так:

$$S - S_0 = k \lg \frac{W}{W_0}, \text{ или } W = W_0 e^{\frac{S - S_0}{k}}. \quad (89)$$

Пусть один из параметров, определяющих состояние системы, при состоянии термодинамического равновесия имеет значение x_0 , а во время флуктуации принимает значение x . Если внутренняя энергия U остается при этом постоянной, то можно допустить, что это изменение состояния не влияет заметным образом на температуру T . При постоянной внутренней энергии разность значений свободной энергии φ_0 и φ для двух значений параметра x_0 и x определится следующим образом¹:

$$S - S_0 = \frac{\varphi_0 - \varphi}{T},$$

ввиду чего уравнение (89) может быть написано в следующей форме:

$$W = Ae^{-\frac{\varphi - \varphi_0}{kT}}, \quad (90)$$

где A означает постоянную.

Таков общий закон флуктуаций; он определяет вероятность $W(x)$ того, чтобы свободная энергия имела значение $\varphi(x)$, соответствующее значению параметра $x \neq x_0$. Известно, что если из одного состояния в другое возможен изотермический обратимый переход, то приращение свободной энергии при этом переходе равняется произведенной системой внешней работе P , взятой с обратным знаком². Стало быть, в данном случае можно написать:

$$W = Ae^{\frac{P}{kT}}. \quad (91)$$

С помощью этого соотношения во многих случаях легко вычислить среднюю величину флуктуаций.

Вообще говоря, свободная энергия φ представляет собою непрерывную функцию переменной x . Ввиду того, что она должна иметь минимум при той конфигурации системы, которая соответствует термодинамическому равновесию, и ввиду малости флуктуаций можно написать:

$$\varphi - \varphi_0 = a(x - x_0)^2,$$

¹ Ибо $\varphi = U - TS$ (см. курсы термодинамики).

² См., например, Bouasse, Thermodynamique, t. I, p. 144 или Хвольсон, Курс физики, том III, 3-е изд., 1912, стр. 440.

где через α обозначена постоянная. Тогда формула (90) позволит нам вычислить среднее значение разности $\varphi - \varphi_0$ и непосредственно даст (путем, аналогичным изложенному в § 24):

$$\overline{\varphi - \varphi_0} = \frac{kT}{2} = \frac{1}{4h}.$$

Это равенство представляет собою обобщение теоремы равномерного распределения энергии. Итак, при флуктуациях среднее отклонение свободной энергии от среднего ее значения равно средней кинетической энергии, приходящейся при той же температуре на одну степень свободы молекулы. Стало быть, флуктуации очень малы и могут быть экспериментально установлены лишь в небольшом количестве случаев.

Так, например, чтобы составить представление о величине заряда, который может самопроизвольно возникнуть в конденсаторе, обкладки которого соединены проводником, или о самопроизвольных изменениях силы тока в замкнутой цепи, нужно написать, что в первом случае электростатическая энергия конденсатора $\frac{CV^2}{2}$, а во втором магнитная энергия переменной слагающей тока $\frac{LJ^2}{2}$ имеют среднее значение $\frac{kT}{2}$. Подобно этому любой линейный осциллятор (пружина, камертон и т. п.) совершает самопроизвольные колебания, как кинетическая, так и потенциальная энергия которых должна иметь в среднем одинаковое значение $\frac{kT}{2}$; стало быть, общая энергия этих колебаний равняется kT .

42. Флуктуации плотности в текучих телах. Опалесценция в критическом состоянии. Интересное приложение общей теории флуктуаций дал Смолуховский, применив ее к флуктуациям плотности в текучих телах (жидкости и газы). Рассмотрим элемент объема ω текучего тела, содержащий в себе n_0 молекул. В этом элементе объема плотность ϱ , а стало быть, и удельный объем $v = \frac{1}{\varrho}$ тела не будут оставаться постоянными; значения их будут колебаться около значений ϱ_0 и $v_0 = \frac{1}{\varrho_0}$, соответствующих однородному состоянию жидкости. Чтобы найти величину этих флуктуаций, обозначим через p_0 давление, соответствующее однородному равномерному распределению плотности, а через p — фактически существующее давление. Чтобы изотермическим путем перевести элемент ω из состояния среднего равновесия в фактическое его состояние, нужно затратить внешнюю работу P^1 :

¹ P есть алгебраическая сумма работы расширения элемента ω : $\int p dv$ и работы соответствующего сжатия окружающей однородной среды — $\int p_0 dv$.
(При м. пер.)

$$P = mn_0 \int_{v_0}^v (p - p_0) dv. \quad (92)$$

Стало быть, согласно уравнению (91), вероятность того, что удельный объем заключается между v и $v + dv$, равна:

$$W(v) dv = A e^{\frac{P}{kT}} dv. \quad (93)$$

Но разлагая интеграл уравнения (92) в ряд Тейлора, получим:

$$\begin{aligned} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv &= \frac{\partial p}{\partial v_0} \frac{(v - v_0)^2}{2} + \frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2} \frac{(v - v_0)^3}{2 \cdot 3} + \\ &+ \frac{\partial^3 p}{\partial v_0^3} \frac{(v - v_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} + \dots \end{aligned}$$

Ввиду того, что $v - v_0$ очень мало, вообще говоря, можно ограничиться первым членом ряда. Если так, то обозначив через γ величину сгущения $\frac{v - v_0}{v_0}$, можно будет написать:

$$W(\gamma) d\gamma = A e^{-B\gamma^3} d\gamma, \quad (94)$$

причем

$$B = - \frac{mn_0 v_0^2}{2kT} \frac{\partial p}{\partial v_0} = - \frac{\omega N}{2RT} v_0 \frac{\partial p}{\partial v_0}. \quad (95)$$

Формула (94) определяет вероятность того, чтобы самопроизвольное сгущение жидкости (или газа) в элементе ω заключалось между γ и $\gamma + d\gamma$. Как явствует из формулы, вероятность эта следует „закону случая“ (см. последнее примечание к § 2).

Постоянная A легко определится в функции от B , если заметить, что интеграл от $W(\gamma) d\gamma$, взятый от $-\infty$ до $+\infty$, должен равняться единице. Таким образом для A получается значение $\sqrt{\frac{B}{\pi}}$ (см. примечание I в конце книги).

Итак,

$$W(\gamma) d(\gamma) = \sqrt{\frac{B}{\pi}} e^{-B\gamma^3} d\gamma. \quad (96)$$

Отсюда с помощью формул, которыми мы уже неоднократно пользовались, можно определить среднее абсолютное значение сгущения:

$$\overline{\gamma} = 2 \int_0^\infty \gamma \sqrt{\frac{B}{\pi}} e^{-B\gamma^3} d\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \quad (97)$$

и средний квадрат сгущения:

$$\overline{\gamma^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma^2 \sqrt{\frac{B}{\pi}} e^{-B\gamma^2} d\gamma = \frac{1}{2B}.$$

Последнее уравнение дает возможность представить формулу (96) в следующем виде:

$$W(\gamma) d\gamma = \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma^2}} e^{-\frac{\gamma^2}{2\gamma^2}} d\gamma,$$

в котором она вполне аналогична формуле броуновского движения (86). Впрочем, это движение и есть в сущности не что иное, как флуктуация положения частицы, взвешенной в жидкости.

Формула (96) справедлива для любого текучего тела. В частном случае идеального газа уравнение (95) непосредственно дает следующее значение B :

$$B = \frac{n_0}{2},$$

и формулы (96) и (97) принимают следующий вид:

$$W(\gamma) d\gamma = \sqrt{\frac{n_0}{2\pi}} e^{-\frac{n_0\gamma^2}{2}} d\gamma \quad \text{и} \quad |\gamma| = \sqrt{\frac{2}{\pi n_0}}.$$

Итак, среднее сгущение при флуктуациях тем больше отличается от нуля, чем меньше число молекул. Однако трудно было бы экспериментально изучать объемы столь малые, чтобы флуктуации плотности принимали заметные значения. Если плотность вещества одного порядка величины с плотностью обычных жидкостей, то при нормальных условиях число молекул в кубе, ребро которого сравнимо с длиной волны видимого света, будет порядка 10^9 (§ 17). В таком кубе сгущения при флуктуациях не превысят $1/30000$. В газе при нормальных условиях они едва достигнут $1/1000$. Стало быть, сгущения эти остаются незаметными.

Но не так будет обстоять дело при критическом состоянии вещества. Действительно, формулы (95) и (97) показывают, что среднее сгущение тем больше, чем меньше B , т. е. чем больше сжимаемость вещества, а как известно, в критической точке сжимаемость стремится к бесконечности. Согласно классической теории жидкостей и газов в критической точке $\frac{\partial p}{\partial v_0}$ и $\frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2}$ равны

нулю. И в этом случае вероятность того, чтобы сгущение заключалось между γ и $\gamma + d\gamma$, попрежнему определяется формулой (91), но при вычислении P нужно на этот раз довести разложение в ряд до члена, пропорционального $\frac{\partial^3 p}{\partial v_0^3}$. Этим путем мы получим:

$$W(\gamma) d\gamma = A e^{-B_1\gamma^4} d\gamma,$$

где введено обозначение:

$$B_1 = - \frac{mn_0}{kT} \frac{v_0^3}{2 \cdot 3 \cdot 4} \frac{\partial^3 p}{\partial v_0^3}.$$

В критическом состоянии вещество не будет уже подчиняться законам идеальных газов, но для продолжения вычисления можно воспользоваться, например, уравнением Ван-дер-Ваальса (20). Выполняя вычисления, получим:

$$B_1 = \frac{9}{64} n_0.$$

Из этого равенства вытекает следующее значение средней абсолютной величины сгущения:

$$|\overline{\gamma}| = \frac{1,13}{\sqrt[4]{n_0}},$$

которое не зависит от природы тела. Если применить эту формулу к кубическому элементу жидкости, размеры которого сравнимы с длиной волны видимого света (такой куб содержит, примерно, миллиард молекул), то для среднего отклонения сгущения от единицы получится число порядка одной сотой.

Эти флуктуации плотности являются причиной того, что в критическом состоянии среда кажется мутной при ярком освещении, если наблюдать ее под прямым углом к направлению падающего света. При этом наблюдается излучение синеватого света, известное под названием критической опалесценции. На основании изложенной теории Кеезому удалось теоретически вычислить интенсивность рассеянного света. Теоретические подсчеты находятся в количественном согласии с наблюдением. Сравнивая данные теории с экспериментом, можно произвести новое вычисление постоянной Авогадро, которая оказывается равной $75 \cdot 10^{22}$, что удовлетворительно согласуется с известными уже нам значениями N .

Интересно отметить, что если применить вычисления Кеезома к газу, то они вновь приводят к известной формуле Рэлея, определяющей интенсивность „синевы неба“ и основанной на предположении, что свет неба есть солнечный свет, рассеянный молекулами воздуха. Таким образом синева неба оказывается связанной с общей теорией флуктуации.

Мы не станем здесь останавливаться на явлениях флуктуации, с которыми приходится встречаться при изучении радиоактивных тел: флуктуации в излучении α -частиц, сцинтилляции при фосфоресценции экрана, бомбардируемого этими частицами, и т. п. Для изучения этих явлений мы отсылаем читателя к специальным сочинениям.

Г Л А В А IX

ВЕСЬМА РАЗРЕЖЕННЫЕ ГАЗЫ

Свойства весьма разреженных газов обладают некоторыми замечательными особенностями. Мы видели, что средний свободный пробег молекул газа изменяется обратно пропорционально давлению: будучи при обычном давлении порядка десятитысячной миллиметра, он при очень низких давлениях может достигнуть нескольких сантиметров или даже нескольких дециметров. Другими словами, можно получить такие низкие давления, что средний свободный пробег достигнет и даже превзойдет размеры того сосуда, в котором производится опыт. Особенно легко осуществить это условие в том случае, если газ заключен в капиллярной трубке или между двумя очень близкими пластинами. Тогда число ударов молекул о твердые стенки постепенно начинает превышать число столкновений молекул между собою, и при достаточно низком давлении последние уже не играют никакой роли. Благодаря этому наступает глубокое изменение обычных свойств газа; экспериментальное и теоретическое их изучение привело к целому ряду интересных выводов, наиболее существенные из которых мы вкратце изложим¹.

43. Наблюдения над течением газов по капиллярным трубкам. Мы видели, что при обычных давлениях течение газа по капиллярным трубкам следует закону Пуазейля, выражаемому формулой (28); на этом законе основан способ измерения коэффициента вязкости газа η . Газ ведет себя так, как если бы он приставал к стенкам трубки (формула 26); при переходе от стенок к оси трубки скорость течения газа возрастает от нуля до своего максимального значения.

Согласно формуле (28bis), дебет газа, выраженный в единицах массы, пропорционален не только разности давлений $p_1 - p_2$ между концами трубки, но также и среднему давлению $\frac{p_1 + p_2}{2}$ текущего газа. Все следствия, вытекающие из формулы (28), которая получена на основании классической гидродинамики вязких текучих тел, целиком подтверждены на опыте. Напомним еще, что согласно сказанному в главе III, вычисленный по этой формуле коэффициент вязкости газа в очень широком

¹ Мы не будем касаться здесь вопроса об электрическом разряде в весьма разреженных газах. Важные открытия, сделанные в этой области, относятся к другой главе молекулярной физики.

интервале не зависит от давления, если только последнее не слишком велико.

Разногласия между формулой (28) и опытом возникают лишь в том случае, если давление столь мало, что нельзя уже больше пренебрегать средним свободным пробегом l молекул по сравнению с радиусом r трубки.

Тогда все происходит так, как если бы газ уже больше не приставал к стенке, а скользил вдоль нее с известной скоростью: в этом случае у стенки, при переходе от твердого тела к газу, величина скорости испытывает скачок. Можно также сказать, что все происходит так, как если бы скорость газа падала до нуля не у стенок трубки, а несколько дальше от ее оси у воображаемой стенки большего радиуса; соответственно этому и дебет (выраженный в массе) становится больше, чем того требует формула Пуазейля. Эта формула должна быть заменена следующей:

$$G = \frac{\pi}{8} \frac{r^4}{\eta l} (p_1 - p_2) \frac{pM}{RT} \left(1 + \frac{4\zeta}{r} \right), \quad (98)$$

которая соответствует кажущемуся увеличению радиуса r трубки на малую величину ζ . Опыты Кундта и Варбурга (1875) подтвердили этот новый закон и привели к определению численных значений величины ζ . Подобно среднему пробегу ζ изменяется обратно пропорционально давлению и по величине своей одного порядка с длиной среднего пути. Другими словами, можно сказать, что коэффициент вязкости η , определяемый из формулы (28), не является, как того требует теория Максвелла, независимым от давления: напротив, при достаточно низких давлениях η мало-помалу уменьшается.

Теоретическая причина этого изменения оставалась неясной до тех пор, пока опыты Кнудсена (1909) не выяснили этого вопроса. Эти опыты были продолжены до самых низких давлений, которых только мы умеем достигнуть. Они показали, что закон, выражаемый формулой (98), сам нуждается в дополнении: при очень низких давлениях и при заданном падении давления вдоль трубки, дебет (выраженный в массе), вместо того чтобы уменьшаться пропорционально среднему давлению, проходит через минимум, затем увеличивается, и в конце концов, когда давление становится достаточно близким к нулю, стремится к постоянному пределу. На рис. 3 эти результаты изображены кривою; прямолинейная ее часть AB соответствует области применимости закона Пуазейля, участок BC — скольжению газа вдоль стенок, а участок DE соответствует условиям постоянного дебета.

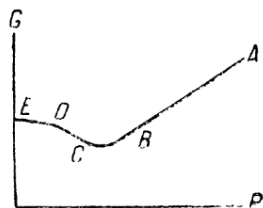


Рис. 3.

Эти чрезвычайно любопытные результаты показывают, что при очень низких давлениях самое понятие коэффициента вязкости η теряет всякий смысл и что режим течения устанавливается под влиянием совершенно новых причин. Действительно, скорость течения зависит уже не от взаимных столкновений молекул, а от ударов их о стенки трубки.

В более позднее время Гэде (1914) произвел с большими предосторожностями опыты над течением газов между весьма близкими параллельными пластинками (в этих условиях можно особенно резко выявить искомый эффект); опыты Гэде подтвердили результаты Кнудсена.

44. Теория молекулярного течения. Частичная теория наблюдаемых явлений была дана Кнудсеном; она относится к случаю наиболее низких давлений, для которых дебет G постоянен и уже не зависит больше от среднего давления газа (участок кривой DE). Это тот случай, когда столкновения между молекулами уже не имеют значения и остаются одни только удары о стенки, т. е. когда уже совершился переход от вязкого течения к течению молекулярному. Эта теория открыта для тех же возражений, как и все теории, пользующиеся понятием среднего пути; она была усовершенствована Смолуховским и в своих существенных чертах является, повидимому, вполне удовлетворительной.

Главная трудность, возникающая здесь, как и во всех вопросах, в которых существенную роль играют удары о стенку, относится к характеру того обмена скоростями, который имеет место между молекулами и стенкой. В каких направлениях отскакивают молекулы и какова их средняя скорость после удара? Если газ неподвижен и если, как в рассматриваемом нами случае, температура равномерна, то можно обосновать предположение, согласно которому скорости молекул как до, так и после удара распределяются по закону Максвелла. Если газ находится в движении, то закон Максвелла может служить только первым приближением, которым мы, однако, и удовлетворимся. Что касается направлений скоростей после удара, то вместе с Кнудсеном мы будем считать, что они с равной вероятностью распределяются по всем направлениям. Другими словами, мы предположим, что следствием ударов является такое же случайное рассеяние молекул, как если бы стенка поглощала молекулы и затем их заново испускала, причем никакое направление (например направление, соответствующее правильному отражению) не имеет преимущества перед другими. Эта гипотеза, повидимому, подтверждается в своих следствиях; ее можно выразить законом косинуса¹, аналогичным закону диффузного рассеяния света: число молекул,

¹ Этот закон, вероятно, имеет место только при достаточно высоких температурах. При низких температурах становится все более и более важной та доля общего числа молекул, которая поглощается, но не рассеивается стенкой; в этом случае имеет место действительная конденсация газа на стенке. Такая конденсация происходит, например, в диффузионном насосе Лэнгмюра, который будет описан ниже.

отраженных от элемента стенки в направлении, которое составляет с нормалью к этому элементу угол ϑ , пропорционально $\cos \vartheta$.

Чтобы применить эти гипотезы к изучению течения весьма разреженного газа по капиллярной трубке, мы поставим себе сначала задачу вычислить общее количество движения, которое за единицу времени сообщается единице поверхности стенки. Мы видели, что число молекул, ударяющихся об единицу поверхности в течение 1 сек., определяется формулой (9):

$$\nu = \frac{nC}{\sqrt{6\pi}},$$

где n означает молекулярную плотность, а C — среднюю квадратичную скорость. Стало быть, количество движения, параллельного оси трубки, которое ударами молекул передается рассматриваемому элементу стенки, равно:

$$B = m\nu \frac{nC}{\sqrt{6\pi}},$$

где через u обозначена параллельная стенке слагающая средней скорости молекулы в момент удара. Приняв во внимание формулы (7), (12) и (15), найдем:

$$B = up \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (99)$$

Если после удара молекулы рассеиваются равномерно во все стороны, то стенка не будет получать никакого другого количества движения (помимо B). Кроме того, если пренебречь взаимными столкновениями молекул, то скорость u можно считать скоростью течения газа в целом в направлении, параллельном стенке. Отсюда находим общую массу газа, протекающего за 1 сек.:

$$G = \pi r^2 \rho u = \frac{\pi r^2 \rho}{p} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} B = \pi r^2 \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} B, \quad (100)$$

где ρ означает абсолютную плотность газа, равную nm , а r — радиус трубки. Чтобы преобразовать это выражение, мы постараемся вычислить количество движения B еще каким-нибудь другим способом. С этой целью рассмотрим участок капиллярной трубки, длина которого l ; давления газа у его концов обозначим через p_1 и p_2 (градиент давления предполагаем постоянным). Очевидно, что общая результирующая сила, с которою газ действует на этот участок трубки, равна:

$$\pi r^2 (p_1 - p_2).$$

Отнесем эту силу к одному квадратному сантиметру боковой поверхности трубки, для чего разделим ее на $2\pi r l$. Полученная

величина должна быть равна количеству движения B , получаемому единицей поверхности трубки в единицу времени:

$$B = \frac{r}{2} \frac{p_1 - p_2}{l}.$$

Если внести это значение в уравнение (100), то получится:

$$G = \frac{\pi r^3}{l} \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}} (p_1 - p_2). \quad (101)$$

Более строгое вычисление приводит к формулам, которые от уравнений (99) и (101) отличаются только близким к единице числовым множителем (равным по Кнудсену $\frac{8}{3\pi}$); множитель этот должен быть введен в правую часть этих уравнений.

45. Экспериментальное подтверждение теории. Молекулярный манометр. Прежде всего нужно заметить, что в качественном отношении формула (101) хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными Кнудсеном при весьма низких давлениях. Если формула (101) справедлива, то при заданном падении давления дебет (выраженный в массе), который при режиме Пуазейля пропорционален среднему давлению, должен при достаточно низких давлениях становиться независимым от дальнейшего изменения давления; в этом и заключается открытое Кнудсеном явление предельного постоянного дебета. С другой стороны, можно подтвердить опытом, что согласно уравнению (101) предельный дебет пропорционален третьей степени диаметра трубки, а не четвертой его степени, как при режиме Пуазейля. Наконец, коэффициент вязкости газа η уже не оказывает влияния на его течение, а природа газа сказывается только через посредство молекулярной его массы M : предельный дебет пропорционален квадратному корню из M .

Формула (101) не только очень хорошо выражает законы предельного течения с их качественной стороны, но, повидимому, дает также и правильные количественные значения. С ее помощью можно с весьма удовлетворительной точностью вычислять предельный дебет а priori.

Когда насосом, дающим значительный дебет, выкачивают газ из какого-нибудь аппарата, то труба, соединяющая этот аппарат с насосом, оказывает прохождению газа известное сопротивление; при достаточно низких давлениях это сопротивление определяется из формулы (101) и пропорционально $\frac{l}{r^3}$. Для присоединения насоса к аппарату нужно выбирать такую трубку, чтобы соответствующий ей предельный дебет был сравним с дебетом насоса; в противном случае потерялись бы все те преимущества в скорости откачки, которые даются современными насосами. При работе с быстродействующими насосами (§ 50) приходится поэтому выбирать такие соединительные трубки, диаметр кото-

рых кажется поразительно большим: так, например, при молекулярном насосе Гэде соединение с вакуумом длиной в 1 м должно иметь внутренний диаметр, по меньшей мере, в 20 мм. Вообще согласно формуле (101), увеличение диаметра гораздо более существенно, чем уменьшение длины.

Формулой (99) можно воспользоваться для измерения очень низких давлений, равных (или меньших) нескольким тысячным миллиметра ртутного столба. При этих давлениях манометр Мак-Леода уже не дает достоверных показаний потому, что в нем к давлению остаточного газа присоединяется давление ртутных паров. Для большей общности запишем уравнение (99) в следующей форме:

$$B = K_{up} \sqrt{\frac{M}{RT}}, \quad (102)$$

где K означает постоянную. Основанный на этой формуле молекулярный манометр Дёшмэна состоит из следующих частей: 1) горизонтальный диск, подвешенный на кварцевой нити, постоянную кручения которой обозначим через C ; к нити прикреплено зеркальце, предназначенное для измерения угла поворота нити; 2) второй диск, параллельный первому, помещенный на несколько миллиметров ниже него и вращающийся с постоянной, известной и притом довольно большой скоростью; ось вращения этого диска является продолжением нити подвеса¹. Если весь аппарат находится в весьма разреженном газе, т. е. если применима формула (102), то можно вычислить результирующий момент всех молекулярных сил, приложенных к неподвижному диску и вызванных вращением подвижного диска. Действительно, по формуле (102) можно определить силу, с которой единица поверхности вращающегося диска (в той точке, где его линейная скорость равна u) воздействует на неподвижную систему, подвешенную на кварцевой нити. Если ω есть угловая скорость вращающегося диска, а r — расстояние какой-либо его точки от оси вращения, то сумма моментов молекулярных сил будет равна:

$$H = \int_0^r r \cdot K \omega r p \sqrt{\frac{M}{RT}} \cdot 2\pi r dr = \frac{K\pi r^4 \omega p}{2} \sqrt{\frac{M}{RT}}.$$

Под влиянием этого момента сил верхний диск повернется на угол α , определяемый равенством:

$$C\alpha = \frac{K\pi r^4 \omega p}{2} \sqrt{\frac{M}{RT}}.$$

¹ В вакууме нижний диск приводится во вращение воздействием вращающегося магнитного поля на магнит, скрепленный с диском.

С помощью этого соотношения можно измерить давление p по углу поворота α при условии, что скорость вращения нижнего диска поддерживается постоянной. Эти измерения требуют по существу предварительной градуировки прибора; но, быть может, не представило бы больших трудностей определить значение постоянной K достаточно точно для того, чтобы этим прибором можно было пользоваться в качестве абсолютного манометра. Чувствительность прибора зависит от скорости вращения нижнего диска и пропорциональна ей; измерения можно довести до тысячных долей бара (т. е. миллионных долей миллиметра ртутного столба)¹.

46. Истечение (эффузия) газов. Истечением называется постепенное прохождение газа через маленькое отверстие, сделанное в стенке содержащего газ сосуда. Если давление газа достаточно велико для того, чтобы средний свободный пробег молекул был мал по сравнению с размерами отверстия, то, как показывает опыт, истечение происходит по предсказанным гидродинамической законам: образуется струя газа, проникающая во внешнее пространство, и при постоянном давлении объем вытекающего газа изменяется обратно пропорционально корню квадратному из его плотности (закон Грэма). Если давление вытекающего газа в достаточно значительной степени превышает внешнее давление, то величина последнего не оказывает влияния на истечение, и масса вытекающего газа попросту пропорциональна давлению в сосуде.

Но если давления по обе стороны отверстия уменьшаются настолько, что средний пробег молекул становится сравнимым с размерами отверстия, то законы истечения совершенно меняются. Формулы классической гидродинамики уже не могут объяснить явления: газовая струя исчезает. Напротив, кинетическая теория позволяет понять эти явления, по крайней мере, в случае давлений достаточно низких для того, чтобы средний пробег был значительно больше диаметра отверстия. В этих условиях имеет место молекулярное истечение, которое тоже было изучено Кнудсеном; при таком истечении столкновения между молекулами играют лишь совершенно незначительную роль.

Припомним, что число молекул, ударяющихся за единицу времени об единицу поверхности стенки, определяется формулой (9):

$$\nu = \frac{nC}{\sqrt{6\pi}}.$$

Если удалить элемент стенки, то эти молекулы будут проходить через образовавшееся таким образом отверстие. Подобно

¹ При более высоких давлениях с помощью той же самой установки можно измерить абсолютные значения коэффициента вязкости газа; при этом методе измерений можно достигнуть весьма большой точности.

этому в противоположном направлении через это отверстие будет проходить за 1 сек. ν' молекул:

$$\nu' = \frac{n'C}{\sqrt{6\pi}},$$

где n' означает молекулярную плотность во внешнем пространстве. Стало быть, общая масса газа, вытекающего в течение 1 сек. через отверстие, поверхность которого равна S , будет равна:

$$G = \frac{CS}{\sqrt{6\pi}} (\varrho - \varrho'),$$

где через ϱ и ϱ' обозначены абсолютные плотности газа по обе стороны от отверстия. Если ввести давления p и p' , то согласно формулам (13) и (15) можно будет написать:

$$G = (p - p') S \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}.$$

Эта формула была количественно подтверждена опытами Кнудсена; она показывает, что в рассматриваемых условиях вытекающая масса пропорциональна разнице давлений и корню квадратному из массы граммолекулы M . Вытекающий объем газа, как и при больших давлениях, обратно пропорционален $\sqrt{M}$. Таким образом закон молекулярного истечения совпадает с законом Грэма, хотя характер истечения совершенно иной, чем раньше.

Этими результатами можно воспользоваться для измерения максимального давления паров некоторых весьма мало летучих жидкостей. Так, например, максимальное давление паров ртути при обычных температурах можно измерить, заставляя эти пары вытекать через маленькое отверстие в практически пустое пространство, где они под влиянием холода должны конденсироваться. Если определить массу вытекающих паров, то по предыдущей формуле можно вычислить p , ибо p' равно нулю. Получающиеся этим способом результаты хорошо согласуются с более старыми непосредственными измерениями давления паров, хотя измеренные давления достигают всего лишь тысячных долей миллиметра ртутного столба.

47. Радиометрическое явление. Радиометр Крукса. До сих пор мы рассматривали свойства весьма разреженных газов, находящихся при равномерной температуре. Если в газе создать неравенство температур, то начнет проявляться его теплопроводность, которая была изучена нами в главе III. Если давление газа очень мало, то обычные законы теплопроводности подвергаются существенному изменению, и мы встречаемся с некоторыми новыми явлениями.

Первое ставшее известным из этих явлений заключается в появлении так называемых „радиометрических“ сил. Прибор, известный под названием „радиометра Крукса“ (1870), состоит из стеклянного сосуда с весьма разреженным газом, в котором помещается чрезвычайно подвижная мельничка со слюдяными крылышками. Одна из сторон этих крылышек зачернена. Достаточно даже в слабой степени осветить мельничку, чтобы она начала вращаться в таком направлении, как если бы зачерненные стороны крылышек отталкивались лучами света. На солнце вращение происходит чрезвычайно быстро.

Вызывающие вращение радиометрические силы обуславливаются явлением, связанным с теплопроводностью газа; однако вследствие большого разрежения здесь уже неприменимы обычные законы теплопроводности, в которые входит характеристический коэффициент теплопроводности K . Средний свободный пробег молекул достигает размеров, сравнимых с размерами сосуда, и уже нельзя больше говорить о вполне определенном коэффициенте теплопроводности, — проводимость приняла „молекулярный“ характер. Сущность радиометрических явлений заключается в следующем.

Зачерненные стороны крылышек нагреваются лучами больше, чем противоположные их стороны. Стало быть, ударяющиеся об них молекулы уносят с собою в среднем большее количество движения, чем молекулы, ударяющиеся о незачерненные стороны, причем этот избыток не может компенсироваться столкновениями между молекулами, число которых стало незначительным. Это обстоятельство вызывает обратную реакцию крылышек, которой и обуславливается их вращение.

Для данного аппарата действие освещения должно, очевидно, при определенном давлении проходить через максимум. Действительно, при слишком высоких давлениях столкновения между молекулами стремятся уравнять обмен количествами движения между газом и обеими сторонами крылышек. Если же давление чересчур низко, то число ударов молекул о крылышки уже недостаточно для того, чтобы привести их в движение. Если надлежащим образом подобрать газ и его давление и если подвесить освещенную пластинку на очень тонкой крутильной нити, то оказывается возможным превратить радиометр Крукса в чрезвычайно чувствительный инструмент для измерения потока лучистой энергии (Никольс и Лебедев). На применениях этого прибора мы здесь останавливаться не будем.

48. Абсолютный манометр Кнудсена. Тщательное количественное изучение радиометрических явлений было произведено Кнудсеном. Сущность его способа заключается в том, что к вертикальной пластинке, подвешенной на крутильных весах, приближают другую пластинку более высокой температуры, параллельную первой. Если давление достаточно низко для того, чтобы средний пробег молекул был больше расстояния между пластинками, то преобладающее значение имеют радиометрические

силы, и нагретая пластинка как бы отталкивает холодную пластинку. Законы этого отталкивания можно установить теоретическим путем.

Пусть T_1 и T_2 суть абсолютные температуры обеих параллельных пластинок A_1 и A_2 , причем предположим, что вторая пластинка находится при той же температуре, как и стенки всего сосуда, содержащего разреженный газ. В состоянии равновесия в каждом кубическом сантиметре между пластинками находится n_1 молекул, одна из слагающих скорости которых направлена от A_1 к A_2 , и n_2 молекул, одна из слагающих скорости которых направлена от A_2 к A_1 . Мы предположим, что в каждой группе молекул скорости распределяются по закону Максвелла. Молекулы первой группы обладают средней квадратичной скоростью C_1 , которая превышает среднюю квадратичную скорость C_2 второй группы, ибо в момент удара об A_1 молекулы первой группы, по крайней мере частично, уравнили свою температуру с температурой A_1 . В стационарном состоянии число ударов в 1 сек. на 1 см^2 каждой из пластинок должно по необходимости быть одинаковым, что, согласно формуле (9), влечет за собой следующее равенство:

$$n_1 C_1 = n_2 C_2.$$

С другой стороны, через перпендикулярную к пластинкам поверхность, расположенную на краю разделяющей их щели, в общем и целом не должно происходить никакого течения газа. Поэтому, если мы через n обозначим молекулярную плотность во внешнем пространстве (где средняя квадратичная скорость предполагается равной C_2), то получим:

$$n_1 C_1 + n_2 C_2 = n C_2,$$

и следовательно,

$$n_1 C_1 = n_2 C_2 = \frac{n C_2}{2}.$$

Пользуясь формулой (11), найдем, что избыток давления между пластинками над давлением, испытываемым другой стороной пластинки A_2 , равняется:

$$F = \frac{m}{3} (n_1 C_1^2 + n_2 C_2^2 - n C_2^2) = \frac{m n C_2^2}{6} \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right).$$

Допустим, наконец,—это является наиболее смелой из наших гипотез,—что в момент удара устанавливается тепловое равновесие молекулы с тою пластинкою или стенкою сосуда, о которую она ударяется. В таком случае можно написать:

$$\frac{C_1^2}{C_2^2} = \frac{T_1}{T_2},$$

и, следовательно,

$$F = \frac{p}{2} \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 \right). \quad (103)$$

Так как сила давления F и обе температуры T_1 и T_2 определяются из опыта, то формула (103) позволяет вычислить абсолютное значение p давления в приборе; отсюда название, абсолютный манометр⁴, которое дано было этому прибору Кнудсенom.

Формула (103), повидимому, количественно подтвердилась при наиболее низких давлениях в различных приборах, построенных Кнудсенom. Чувствительность прибора может быть в значительной степени повышена путем надлежащего увеличения отношения $\frac{T_1}{T_2}$; она достаточна для измерения давлений порядка

тысячных долей бара. Тем не менее, представляется более благоразумным отнестись с некоторой осторожностью к абсолютному значению коэффициента, стоящего при давлении p в формуле (103). Введенная нами гипотеза об уравнивании температуры между движущимися молекулами и стенками, о которые они ударяются, несомненно, не может быть справедливой для всех случаев. Молекулы, отскакивающие в пустоту от твердой стенки или пластинки, будут обычно принимать среднюю температуру, отличную от температуры стенки. Необходимо ввести соответствующий „коэффициент разделения“, что значительно усложняет теорию; однако мы здесь не можем останавливаться на этом тонком вопросе.

49. Теплопроводность при весьма низких давлениях. Те же самые трудности возникают и при измерениях теплопроводности при весьма низких давлениях (Смолуховский, Кнудсен и др.), вопрос о толковании которых вызвал длительную дискуссию. Ограничимся указанием, что характер этих явлений совершенно аналогичен тем явлениям, с которыми мы встретились при измерении вязкости.

Согласно теории Максвелла, которая справедлива для обычных давлений, коэффициент теплопроводности, как и коэффициент вязкости, не должен зависеть от давления (формула 34). Это и подтверждается опытом для не слишком малых давлений. Если же давление становится очень низким, то коэффициент проводимости уменьшается вместе с давлением; это явление можно сравнить со скольжением вдоль стенки, с которым мы встретились при изучении вязкости. На этот раз мы имеем дело с резким температурным скачком у стенки. Газ, находящийся по соседству со стенкой, имеет отличную от нее температуру (в некоторых опытах эта разница доходила до 7°); таким образом температурный градиент в газе меньше того, к которому приводят вычисления, основанные на предполагаемом равенстве температур стенки и прилегающего слоя газа. Такова причина кажущегося уменьшения теплопроводности.

В действительности, при очень низких давлениях, самое понятие коэффициента проводимости теряет всякое точное значение, как это имеет место и для коэффициента вязкости. Столкновения между молекулами перестают играть заметную роль в сравнении с ударами о стенки, и нужно заново строить теорию на совершенно новых основаниях.

Сделанные в этом направлении попытки не представляются еще вполне удовлетворительными: если в качестве общего правила можно допустить, что ударяющиеся о стенку молекулы рассеиваются ею по всем направлениям, то нет никаких достоверных указаний о распределении скоростей после удара по их величине. На это затруднение было уже указано при рассмотрении абсолютного манометра.

Не останавливаясь больше на этом вопросе, мы только укажем на одно интересное замечание Кнудсена, поставившего ряд остроумных опытов. Если два соединенных узкою трубкою сосуда A и B находятся при неодинаковых температурах T_1 и T_2 , то при не слишком большом разрежении газов термодинамическому равновесию соответствует равенство давлений в обоих сосудах. Другими словами, в обозначениях предыдущего параграфа при равновесии должно иметь место соотношение:

$$n_1 C_1^2 = n_2 C_2^2.$$

Если же, напротив, разрежение очень велико и прохождение газа через соединительную трубку всецело носит характер молекулярного течения, то равновесию соответствует новое условие:

$$n_1 C_1 = n_2 C_2;$$

это равенство гласит, что в стационарном состоянии масса газа, проходящего через какое-нибудь сечение трубки, равна нулю. Отсюда следует, что давления в A и в B уже больше не одинаковы. Если обозначить их через p_1 и p_2 , то на основании последнего равенства:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Это соотношение может быть проверено на опыте. Вызывая местное нагревание одного из концов группы тонких капиллярных трубок или пористых пробок (перегородок), разделяющих сосуда с весьма разреженным газом, удалось вызвать в этих сосудах разницу давлений, достигающую нескольких миллиметров ртутного столба. Если нагревание умеренно и если давление повсюду остается очень низким, то приведенная выше формула подтверждается и в количественном отношении.

50. Молекулярный и диффузионный насосы. Где очень интересным образом применил свойства весьма разреженных газов, сконструировав молекулярный насос, могущий быстро создавать очень высокий вакуум. Принцип устройства этого насоса заключается в следующем.

Внутри неподвижной цилиндрической оболочки очень быстро вращается вокруг своей оси цилиндр; просвет между оболочкой и поверхностью цилиндра очень мал. В двух точках *A* и *B* в оболочке проделаны отверстия, в которые входят трубки, первая из которых сообщается с эвакуируемым (откачиваемым) сосудом, а вторая с форвакуумом, т. е. с пространством, которое откачивается вспомогательным насосом до давления в несколько десятых миллиметра. Вращение внутреннего цилиндра происходит от *A* к *B*. Молекулы, выходящие из трубки *A*, и молекулы, выходящие из трубки *B*, стремятся обменяться своим количеством движения; если скорость барабана настолько мала,

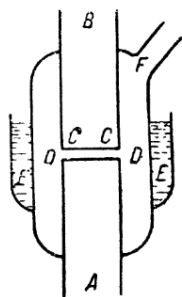


Рис. 4.

что ею можно пренебречь по сравнению со скоростью молекул, то вращение барабана не оказывает влияния на этот обмен, и вдоль просвета между цилиндрами нет никакого градиента давления. Если же, наоборот, линейная скорость поверхности барабана станет сравнимой со скоростью молекул (несколько сот метров в 1 сек.) и если в то же время давление настолько мало, что удары о стенку играют уже существенную роль, то молекулы, выходящие из *A*, отскакивая от барабана, увлекаются по направлению к *B*, а молекулы, выходящие из *B*, замедляются в своем движении к *A*. Между *A* и *B* создается молекулярное падение давления, аналогичное тому падению давления,

которое существует между концами капиллярной трубки, по которой течет газ; только в нашем случае не падение давления стремится вызвать движение стенок¹, а, наоборот, движение стенок создает падение давления.

Плодотворность этого принципа подтверждается на практике. Насос может создавать вакуум в миллионные доли миллиметра ртутного столба. Он хорошо работает даже в том случае, если в газе находятся пары, например пары воды, которые увлекаются вместе с газом. Наконец, замечательна скорость откачки; конечно, она является функцией давления в форвакууме. Согласно замечанию, сделанному в § 45, вакуумные трубопроводы должны быть достаточно широки для того, чтобы возможно лучше использовать отсасывающую способность насоса.

Диффузионный насос Гэде и конденсационный насос Лэнгмюра также представляют собою интересные применения свойств весьма разреженных газов. В первом из них (рис. 4) струя ртутных паров, получаемая кипением ртути при низком давлении, протекает по трубке *AB*. Откачиваемый сосуд сообщается трубкой *F* с пространством *DD*, окружающим трубку *AB*; в рубашке *EE* находится холодная вода, которая конденсирует пары. Щель *CC* служит для того, чтобы воздух из *DD* (и *F*) мог увле-

¹ См. конец § 44; изложенная в нем теория молекулярного течения приложения и к обратному явлению, имеющему место в насосе Гэде. (Прим. пер.)

каться струею пара. Диффузии воздуха через эту щель не препятствует противоположное просачивание пара, ибо последний сейчас же конденсируется на стенках холодильника *ЕЕ*.

В насосе Лэнгмюра (рис. 5) струя ртутного пара выходит из *A* и конденсируется на стенках трубки *B*, охлаждаемой водяной рубашкой *ЕЕ*. Откачиваемый сосуд сообщается с *F*, и газ увлекается из него к трубке *C*, через которую он и попадает в форвакуум, создаваемый вспомогательным насосом. Одно из преимуществ этого насоса по сравнению с предыдущим состоит в том, что выкачиваемый газ течет в том же направлении, как и струя ртутных паров, и не должен поэтому преодолевать сопротивления этой струи.

Поразительна быстрота действий этих насосов, особенно второго! Дебет последнего равняется нескольким литрам в 1 сек. Достигаемый при его помощи вакуум ограничен только качеством форвакуума, который должен равняться, по крайней мере, нескольким десятим миллиметра ртутного столба. Чтобы освободиться от остаточных паров ртути, между откачиваемым сосудом и насосом вставляется добавочный сосуд, погружаемый в твердую углекислоту или в жидкий воздух. Быстрота откачки вдвое или втрое больше, чем с вращающимся молекулярным насосом Гэде. По Лэнгмюру эффективность установки целиком зависит от следующего обстоятельства. Если выходящая из *A* струя ртутных паров не конденсируется немедленно в *НН*, то молекулы ртути, отскакивающие от стенок трубки *B* (другими словами, мгновенно испаряющиеся с этих стенок), благодаря диффузному характеру этого отражения будут частично подыматься к *F*; тем самым будет в известной степени затруднен выход из трубки *F* молекул того газа, который должен быть увлечен вниз. Напротив, если конденсация происходит в *Н*, то для молекул газа остается свободный путь, они могут приблизиться к трубке *A* и увлечься исходящей из нее струею пара.

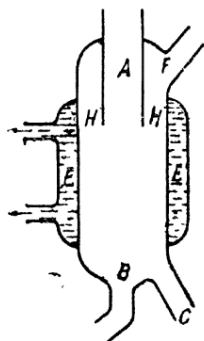


Рис. 5.

ГЛАВА X

ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

§1. Видимость полос интерференции. Предположим, что собственная длина волны λ_0 излучения, испускаемого частицами светящегося газа, одинакова для всех его частиц. Если отвлечься от движения частиц, то излучаемый ими свет будет строго монохроматичным, а могущие возникнуть в нем полосы интерференции будут обладать совершенной ясностью, какова бы ни была разность хода интерферирующих лучей. Если же, напротив, испускаемое излучение не будет совершенно однородным, а мы увидим, что движение частиц достаточно для нарушения этой однородности,— то излучаемый свет при наблюдении в спектроскоп даст уже не бесконечно тонкую линию ¹, а линию известной ширины. В этом случае видимость полос интерференции будет зависеть от разницы хода ². При очень маленьких разницах хода она будет так же хороша, как и в предшествующем предельном случае, но с увеличением разницы хода она будет ухудшаться благодаря постепенному наложению различных систем полос, вызванных интерференцией различных участков спектральной линии.

При достаточно большой разнице хода минимумы и максимумы в конце концов наложатся друг на друга, смешаются, и видимость полос станет равной нулю. Ясно, что закон изменения видимости полос зависит от закона распределения интенсивности света по ширине спектральной линии. Ясно также, что экспериментальное изучение видимости полос должно привести к уяснению этого закона распределения, а стало быть, и к уяснению той причины, которая сообщает линии определенную ширину. Если этой причиной является движение молекул, то мы таким образом получим новый, косвенный способ для изучения этого движения.

Сначала мы напомним основные положения, относящиеся к видимости полос. Затем, основываясь на кинетической теории газов, мы вычислим распределение интенсивности в спектраль-

¹ Получение такой линии возможно, конечно, только теоретически, если пренебречь явлениями дифракции в спектроскопе.

² Видимость полос характеризует их отчетливость и определяется относительной разницей интенсивностей света между наиболее темной и наиболее светлой частью полосы. Подробности дальше в тексте. (Прим. пер.)

ной линии. Наконец, мы сравним результаты теории с данными эксперимента.

Если заставить интерферировать два монохроматических луча одинаковой частоты ν и одинаковой амплитуды a , между которыми существует разность фаз ϑ , то результирующее колебание может быть представлено следующим образом:

$$a \cos \varphi + a \cos (\varphi + \vartheta) = 2a \cos \frac{\vartheta}{2} \cos \left(\varphi + \frac{\vartheta}{2} \right),$$

где φ означает фазу первого колебания. Результирующая интенсивность равна:

$$I = 4a^2 \cos^2 \frac{\vartheta}{2} = 4a^2 \cos^2 \frac{\pi \delta}{V} \nu, \quad (104)$$

где δ означает разность хода интерферирующих лучей, а V — скорость света. Минимумы интенсивности получаются при разностях хода, являющихся нечетными кратными половины длины волны λ_0 , причем:

$$\lambda_0 = \frac{V}{\nu}.$$

В случае монохроматического излучения интенсивность этих минимумов вполне точно равна нулю, и видимость полос не зависит от разности хода.

Если же, напротив, спектральная линия не строго монохроматична, то ее можно мысленно разделить на очень узкие части, каждая из которых соответствует очень малому интервалу частоты $d\nu$. Для каждой из этих частей интенсивность полос интерференции будет определяться выражением, аналогичным уравнению (104), в котором a^2 будет являться функцией частоты ν . Стало быть, общая результирующая интенсивность наблюдаемых полос будет равна:

$$\int J dr = 4 \int a^2 \cos^2 \frac{\pi \delta \nu}{V} \cdot d\nu. \quad (105)$$

Численное значение этого выражения, а следовательно, и видимость полос, будет зависеть от характера функциональной зависимости между a^2 и ν .

Рассмотрим простой случай, в физическом значении которого мы сейчас убедимся, а именно, случай линии конечной ширины и равномерной интенсивности. Пусть границам этой линии соответствуют частоты ν_1 и ν_2 , а середине — частота ν_0 и длина волны λ_0 . Если через λ_1 и λ_2 обозначить длины волн, соответствующие обеим границам, то ширина линии будет равна $\nu_2 - \nu_1$ в шкале частот, и $\lambda_1 - \lambda_2 = 2s$ в шкале длин волн. Эти две меры ширины связаны между собою соотношением:

$$\frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_0} = \frac{2s}{\lambda_0}, \quad (106)$$

которое справедливо вплоть до величин второго порядка.

В рассматриваемом случае интеграл, входящий в уравнение (105), может быть вычислен непосредственно, ибо a^2 постоянно; легко найти, что

$$\int J d\nu = 2a^2 (\nu_2 - \nu_1) \left[1 + \frac{\sin \frac{\pi\delta}{V} (\nu_2 - \nu_1)}{\frac{\pi\delta}{V} (\nu_2 - \nu_1)} \cos \frac{2\pi\delta}{V} \nu_0 \right].$$

Если линия настолько тонка, что ширину ее $\nu_2 - \nu_1$ можно считать бесконечно малой, то эта формула, как легко видеть, вновь перейдет в формулу (104), причем видимость полос станет независимой от разности хода δ .

В противном случае множитель

$$\alpha = \frac{\sin \frac{\pi\delta}{V} (\nu_2 - \nu_1)}{\frac{\pi\delta}{V} (\nu_2 - \nu_1)} \quad (107)$$

не может сравняться с единицей, а ведь именно от него и зависит видимость полос. До тех пор, пока разность хода δ равна лишь малому числу длин волн, другими словами, пока порядок интерференции p :

$$p = \frac{\delta}{\lambda_0}$$

является достаточно малым целым числом, до тех пор множитель α можно приближенно считать равным единице; в этих условиях видимость полос столь же хороша, как если бы линия была бесконечно тонкой, и минимумы интенсивности совершенно черны. Если же, наоборот, порядок интерференции p увеличится настолько, что в выражении для α аргумент синуса станет равным π , то интенсивность полос станет равномерной; это равносильно полному исчезновению полос. Вообще говоря, для произвольного порядка интерференции отношение интенсивности минимума к интенсивности максимума равно:

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}. \quad (108)$$

Отсюда получаем:

$$\alpha = \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2}.$$

Эта величина α была условно выбрана Майкельсоном в качестве числовой меры видимости полос. Она уменьшается от 1 до 0, когда порядок интерференции возрастает от нуля до вышеуказанного критического значения (соответствующего условию

$$\frac{\delta}{V} (\nu_2 - \nu_1) = 1).$$

52. Теория ширины спектральных линий. Молекулы источника света мы будем считать упругими сферами и допустим, что все молекулы испускают излучение одинаковой частоты, которую будем называть их собственной частотой. Конечная ширина излучаемой спектральной линии обуславливается двумя основными причинами.

1. Когерентные группы излучаемых волн будут ограничены взаимными столкновениями молекул, благодаря которым фаза и амплитуда волн будет непрерывно меняться по законам случая. Разлагая излучаемые колебания в ряд Фурье, мы получим распределение интенсивностей, которое уже не будет соответствовать строгому монохроматизму. Эта причина расширения линий имеет тем более важное значение, чем меньше свободный пробег молекул, другими словами, чем больше давление газа. В трубках Гейссlera с разреженными газами свободные пути столь велики, что мы имеем право пренебречь этим явлением. Поэтому в дальнейшем изложении мы его не будем принимать во внимание ¹.

2. Другой причиной расширения линий, действующей при всех давлениях, является самое движение молекул. Эту именно причину мы и изучим более подробно.

Известно, что кажущаяся частота монохроматического излучения, испускаемого движущимся источником, изменяется, если источник удаляется или приближается к наблюдателю. Если u есть скорость источника, считаемая положительной при движении источника к наблюдателю, то кажущаяся частота излучения равна:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{u}{V} \right). \quad (109)$$

Можно также сказать, что относительное изменение длины волны (с точностью до величин второго порядка) равняется $\frac{u}{V}$.

В этом состоит принцип Допплера-Физо, который был непосредственно проверен как в акустике, так и в оптике.

Но если светящиеся молекулы газа принимают участие в тепловом движении, то те из них, которые приближаются к наблюдателю, будут казаться испускающими свет, длина волны которого меньше их собственной длины волны; наоборот, удаляющиеся молекулы испускают свет большей длины волны; наконец, те молекулы, которые движутся под прямым углом к направлению на наблюдателя, испускают волны неизменной собственной длины.

Постараемся вычислить ширину линии, обусловленную этими обстоятельствами. Если бы все молекулы обладали одинаковой

¹ При низких давлениях, существующих в гейсслеровых трубках, среднее расстояние между молекулами настолько велико, что можно пренебречь также и тем влиянием, которое электрическое поле одних молекул оказывает на колебания, испускаемые другими молекулами (явление Штарка).

скоростью v , то, согласно уравнению (109), ширина линии в шкале частот, очевидно, равнялась бы:

$$\nu_2 - \nu_1 = 2 \frac{\nu_0 v}{V}.$$

В шкале длин волн половинная ширина линии δ определялась бы, согласно уравнению (106), следующим образом:

$$\frac{\delta}{\lambda_0} = \frac{v}{V}.$$

Расширенная линия имела бы резко очерченные границы и обладала бы равномерной интенсивностью, ибо скорости молекул равномерно распределяются по всем направлениям.

Следовательно, к этому случаю можно непосредственно применить результаты § 51, и, стало быть, видимость полос α выразится следующим образом (уравнение 107):

$$\alpha = \frac{\sin 2\pi p \frac{v}{V}}{2\pi p \frac{v}{V}}.$$

Для определенности мы вместе с Рэлеем допустим, что предел видимости достигается тогда, когда отношение интенсивностей минимума и максимума равно $\frac{J_2}{J_1} = 0,95$; согласно урав-

нению (108) видимость α принимает при этом значение $0,025 = \frac{1}{40}$.

Это значение так близко к нулю, что аргумент синуса в предыдущей формуле можно считать практически равным π , что приведет к следующему выражению для порядка интерференции, соответствующему пределу видимости:

$$p = \frac{V}{2v} = 0,5 \frac{\lambda_0}{\delta}.$$

Припомним теперь, что средняя скорость молекул v связана с температурой и с молекулярной массой соотношениями (8bis) и (15) и что, следовательно, можно написать:

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Следовательно, ширина линии определяется соотношением:

$$\frac{\delta}{\lambda} = A \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (110)$$

где через A обозначена постоянная:

$$A = \frac{1}{V} \sqrt{\frac{8R}{\pi}} = 4,85 \cdot 10^{-7}.$$

Стало быть, предельный порядок интерференции равен:

$$p = 1,03 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}. \quad (111)$$

Изложенную теорию можно усовершенствовать, если вместе с Рэлеем отказаться от предположения, что скорости всех светящихся частиц равняются их средней скорости v , и допустить, что они распределяются вокруг нее по максвеллову закону распределения. Слагающая скорости частицы, перпендикулярная к направлению наблюдения, не играет для нас никакой роли. Согласно уравнению (5) число частиц в 1 см^3 , слагающая скорости которых в направлении наблюдения заключается в пределах от u до $u + du$, равно:

$$dn_1 = n \sqrt{\frac{hm}{\pi}} e^{-hmu^2} du.$$

Интервалу скорости du соответствует интервал частоты $d\nu$, и если в уравнении (105) принять u за независимое переменное, то нужно будет положить:

$$a^2 d\nu = be^{-hmu^2} du = be^{-\frac{4u^2}{\pi v^2}} du, \quad (112)$$

где b обозначает постоянную. Последнее из входящих в эту формулу равенств основано на формуле (8). Следовательно, распределение интенсивности в интерференционных полосах, согласно уравнениям (105) и (109), определяется выражением:

$$\int J d\nu = 4b \int_{-\infty}^{+\infty} \cos^2 \left[\frac{\pi \delta \nu_0}{V} \left(1 + \frac{u}{V} \right) \right] \cdot e^{-\frac{4u^2}{\pi v^2}} du.$$

Интеграл этот вычислится просто, если заметить, что

$$\begin{aligned} \cdot 2 \cos^2 \left[\frac{\pi \delta \nu_0}{V} \left(1 + \frac{u}{V} \right) \right] &= 1 + \cos \left[\frac{2\pi \delta \nu_0}{V} \left(1 + \frac{u}{V} \right) \right] = \\ &= 1 + \cos \frac{2\pi \delta \nu_0}{V} \cos \frac{2\pi \delta \nu_0 u}{V^2} - \sin \frac{2\pi \delta \nu_0}{V} \sin \frac{2\pi \delta \nu_0 u}{V^2}. \end{aligned}$$

Интеграл последнего члена, содержащего нечетную функцию от u , равен нулю. Два первых члена приводят к классиче-

ским интегралам (см. примечание I в конце книги). Окончательно получается:

$$\int J dv = \pi b v \left[1 + e^{-\pi \left(\frac{\pi p v}{2V} \right)^2} \cos \frac{2\pi \delta v_0}{V} \right].$$

Дальше можно продолжать рассуждение так же, как и для случая линии с равномерным распределением интенсивности, который был рассмотрен в предыдущем параграфе. Пока порядок интерференции p остается низким, до тех пор экспоненциальный множитель может считаться равным единице, и мы возвращаемся к случаю наилучшей видимости, равной единице. Для произвольного порядка интерференции, по аналогии с рассмотренным уже случаем, видимость будет равна:

$$\alpha = e^{-\pi \left(\frac{\pi p v}{2V} \right)^2}. \quad (113)$$

Порядок интерференции, соответствующий предельной видимости, при которой полосы кажутся исчезнувшими, зависит от того значения, которое мы условимся приписывать этой предельной видимости. Рэлей производит вычисления в предположении, что предельное $\alpha = \frac{1}{40}$, и получает

$$p = 0,690 \frac{V}{v} = 1,42 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{M}{T}}. \quad (114)$$

Фабри и Бюиссон считают пределом видимости $\alpha = \frac{1}{16}$, что приводит к следующему значению предельного порядка интерференции:

$$p = 1,22 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{M}{T}}. \quad (115)$$

Сравним результат Рэля с формулой (111), полученную для линии с равномерным распределением интенсивности при том же значении предельной видимости $\alpha = \frac{1}{40}$. Мы увидим, что изменение, вызванное введением максвеллова закона распределения скоростей, как и во всех аналогичных случаях, сказывается только на числовом коэффициенте окончательной формулы.

Заметим в заключение, что в последнем из рассмотренных случаев уже нельзя точно определить „ширину“ спектральной линии. Согласно уравнениям (112) и (109) распределение интенсивности в линии определяется соотношением:

$$a^2 = a_0^2 e^{-\frac{4u^2}{\pi v^2}},$$

где a_0 означает постоянную. В эту формулу можно вместо a и a_0 ввести интенсивности i и i_0 , которые пропорциональны квадратам амплитуды. С другой стороны, если λ_0 означает длину волны, соответствующую центру линии, а $\lambda_0 + x$ — длину волны, соответствующую какой-нибудь другой точке линии, то, как мы уже знаем, принцип Доплера приводит непосредственно к соотношению:

$$\frac{x}{\lambda_0} = \frac{u}{V}.$$

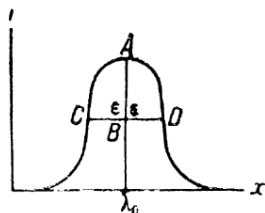


Рис. 6.

Следовательно, закон распределения интенсивностей в функции от длины волны имеет вид:

$$i = i_0 e^{-Kx^2}, \quad (116)$$

где введено обозначение:

$$K = \frac{4V}{\pi \lambda_0^2 v^2}.$$

Кривая, соответствующая формуле (116), имеет форму колокола и изображена на рис. 6. Форма этой кривой вполне определяется значением одного только коэффициента K . Можно условиться называть шириной линии разность 2ε абсцисс тех двух точек C и D , для которых интенсивность равна половине максимальной интенсивности i_0 . Тогда легко будет найти, что

$$\frac{\varepsilon}{\lambda_0} = 0,74 \frac{v}{V} = 2,58 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}};$$

это соотношение заменяет собой уравнение (110), относящееся к линиям равномерной интенсивности.

53. Опыты Фабри и Бюссона. Уже давнишние опыты Майкельсона принесли с собою интересное подтверждение изложенной теории. Мы укажем на более полные и более новые результаты Фабри и Бюссона, которые с замечательной точностью проверили некоторые теоретические выводы, вытекающие из кинетической гипотезы.

В качестве измерительного прибора они пользовались интерферометром с полупосеребрёнными пластинками, расстояние между которыми могло быть увеличено вплоть до нескольких дециметров. Порядок интерференции увеличивался до тех пор, пока полосы не переставали быть видимыми, и, таким образом, непосредственно определялся предельный порядок интерференции. Источником света служила трубка Гейссlera, помещенная в жидкой бане, температура которой могла быть измерена. Исследованы были редкие одноатомные газы атмосферы (гелий, неон и криптон), а также и некоторые из обыкновенных газов, например водород.

Результаты, полученные для редких газов, могут быть сведены в следующую таблицу.

Газ	Атомный вес	Длина волны	Обычная температура		Жидкий воздух	$\frac{p'}{p}$
			p наблюдение	p вычисленное	p' наблюдение	
Гелий	4	5876	144 000	144 000	241 000	1,66
Неон	20	5852	324 000	321 000	515 000	1,60
Криптон	83	5570	600 000	597 000	950 000	1,58

В этой таблице приведены предельные порядки интерференции, наблюдаемые при обычной температуре, порядки интерференции, вычисленные по теоретической формуле (115), затем предельные порядки интерференции, наблюдаемые при погружении трубки Гейслера в жидкий воздух, и, наконец, отношения этих последних чисел к предшествующим.

Итак, если допустить, что температура светящегося газа равна температуре окружающей среды и что масса светящейся, частицы равна массе атома, то согласие теории с опытом оказывается вполне удовлетворительным.

Аналогичные результаты были получены и для водорода, причем масса его светящейся частицы тоже оказывается равной массе атома, которая, однако, в данном случае отлична от массы молекулы.

Таким образом исследованные спектральные линии, повидимому, во всех изученных случаях имеют атомное происхождение. При этом, повидимому, излишне и неуместно вводить, как это иногда предлагалось, особую температуру накаливания или свечения газа, отличную от температуры самой гейслеровой трубки.

Если бы изменение видимости с температурой происходило в полном согласии с теорией, т. е. обратно пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры, то числа последнего столбца предыдущей таблицы должны были бы иметь одинаковые значения, равные 1,73. Наблюдаемые небольшие отклонения от этого числа могут обуславливаться небольшим превышением температуры внутри трубки над внешней температурой.

Итак, совокупность наблюдений, повидимому, вполне согласуется с теорией. Кроме того, эти опыты познакомили нас с чрезвычайно однородными, почти монохроматическими источниками света; пользуясь линией криптона с длиной волны в 5570 Å, можно при погружении трубки в жидкий воздух достигнуть порядков интерференции, близких к одному миллиону. Предел видимости достигается при разности хода в 53 см, что предста-

влияет собою наибольшую из всех наблюденных до сих пор величин.

Мы закончим следующим замечанием. Согласно предшествующей таблице количественное согласие наблюдений с формулой (115) лежит в пределах одного процента. Однако из этого не следует, что максвеллов закон распределения, на котором основывается вывод формулы (115), подтвержден с тою же степенью точности. Действительно, нельзя забывать, что формула (115) предполагает еще, что предельная видимость равна $\frac{1}{16}$. Сравне-

ние этой формулы с формулой Рэлея (114), полученной в предположении, что предел видимости имеет иное значение, показывает, что числовой коэффициент проверяемого соотношения не может считаться известным с точностью, большей десяти процентов.

Было бы интересно и, несомненно, возможно произвести подробное фотометрическое исследование изменения видимости в зависимости от порядка интерференции; это позволило бы произвести полную проверку закона изменения видимости (113). Другими словами, вместо того, чтобы ограничиться тем, чтобы определять, спадает ли кривая (рис. 6) на том именно расстоянии от своего максимума, которое предсказывается теорией, можно было бы попытаться определить на опыте точную форму этой кривой. Таким образом мы могли бы получить очень интересное подтверждение закона распределения скоростей Максвелла, относящееся не только к относительным, но и к абсолютным значениям входящих в него величин.

ГЛАВА XI

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ. ЧИСЛОВЫЕ ТАБЛИЦЫ

В этой главе мы дадим сводку числовых результатов, полученных в области молекулярной физики. К этому мы присоединим еще несколько числовых таблиц, относящихся к смежным вопросам, рассмотренным в предшествующих главах.

54. Постоянная Авогадро. Первые определения этой постоянной N (число молекул в граммолекуле) основывались на формуле Ван-дер-Ваальса (глава II). Как уже указывалось (в § 17), для этой цели можно воспользоваться двумя уравнениями (19) и (22), которые могут быть записаны следующим образом:

$$b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N$$

и

$$l = \frac{V}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 N},$$

где V обозначает объем граммолекулы. Отсюда можно сразу получить как искомое число N , так и диаметр молекулы σ . Вычисление, произведенное для аргона¹, дало:

$$N = 62 \cdot 10^{22},$$

$$\sigma = 2,85 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

С той поры постоянная N была определена многочисленными точными способами, дающими согласные результаты.

1. Опыты, основанные на изучении эмульсий и броуновского движения в них (глава VII) дали для N несколько независимых значений. Мы напомним числа Перрена:

Распределение зерен по высоте	68,3 · 10 ²²
Поступательное движение зерен	68,8 · 10 ²²
Вращательное движение зерен	65 · 10 ²²
Диффузия	69 · 10 ²²

2. Броуновское движение в газах, и в особенности движение электрически заряженных сферических частиц в электрическом поле, тоже было использовано для точных измерений числа N . Среднее из результатов Милликена и Флетчера (§ 39) равно:

$$N = 60,6 \cdot 10^{22};$$

¹ Одноатомный газ, к которому формулы могут быть применены с наибольшей уверенностью.

число это определено ниже чисел Перрена, причем причина расхождения не вполне еще выяснена.

3. Некоторые явления, обусловленные неравномерным распределением молекул, дают возможность вычислить значение N . Мы укажем на следующие примеры:

критическая опалесценция (§ 42), которая привела к числу

$$75 \cdot 10^{22};$$

синевы неба (формула Рэлея), которая привела к числу:

$$60 \cdot 10^{22}.$$

4. Изучение радиоактивных α -лучей привело к четырем различным методам измерения N . Прежде всего можно определить общий положительный заряд частиц, излученных за определенный промежуток времени. Если это сделано, то достаточно только подсчитать еще число частиц, чтобы получить заряд e отдельной частицы, а вместе с тем и число частиц N в граммолекуле. Общий заряд всех частиц измеряется в цилиндре Фарадея. Подсчет частиц производится или на основании способности их ионизировать газы, или путем подсчета числа тех импульсов, которые надлежаще установленный электрометр получает под воздействием α -лучей (Резерфорд и Гейгер), или, наконец, подсчетом числа сцинтилляций фосфоресцирующего экрана, освещенного этими лучами (Регенер). Найдены были следующие значения N :

$$62 \cdot 10^{22} \text{ (Резерфорд и Гейгер),}$$

$$60,5 \cdot 10^{22} \text{ (Регенер).}$$

Измерение общего заряда, несомого α -лучами, выгодно заменить измерением массы образовавшегося газа — гелия; ведь известно, что гелий состоит из α -частиц, потерявших свой заряд. Этим способом было найдено:

$$63 \cdot 10^{22} \text{ (Резерфорд и Болтууд),}$$

$$65 \cdot 10^{22} \text{ (М. Кюри).}$$

Можно измерить время, в течение которого радиоактивность радия падает до половины своего начального значения. Отсюда можно вывести следующее значение для N :

$$71 \cdot 10^{22}.$$

Наконец, выделяемое радием тепло позволяет вычислить общую кинетическую энергию излученных α -частиц, а стало-быть, и число этих частиц. В результате получается:

$$62 \cdot 10^{22}.$$

5. Изучение распределения энергии в спектре черного тела (Планк) приводит к числу:

$$60,6 \cdot 10^{22}.$$

Этот способ вычисления N основан на том, что в подтвержденные опытом формулы распределения энергии, как и в формулу (75), входит постоянная Больцмана k , а стало быть, и постоянная Авогадро. С помощью формулы (75) можно одновременно с N определить также и значение постоянной Планка h , которая известна под названием кванта действия и играет существенную роль в теории квантов.

За наиболее вероятное значение N мы примем число ¹,

$$N = 60,6 \cdot 10^{22},$$

которое является средним из лучших определений и погрешность которого, несомненно, не больше нескольких процентов. Весьма вероятно, что в скором времени значение этой основной постоянной станет известным с точностью до десятых долей процента.

55. Основные молекулярные постоянные. Принимая, что значение постоянной идеальных газов, отнесенной к граммолекуле, равно:

$$R = 8,32 \cdot 10^7 \text{ CGS},$$

мы прежде всего получаем следующее значение для газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле (постоянная Больцмана),

$$k = \frac{R}{N} = 13,7 \cdot 10^{-17}.$$

С другой стороны, принимая для объема граммолекулы при нормальных условиях число $22\,400 \text{ см}^3$, мы получим значение молекулярной плотности идеальных газов, взятых при нормальных условиях:

$$n = \frac{N}{22\,400} = 2,71 \cdot 10^{19}.$$

Кинетическая энергия одной молекулы при 0° (формула 16) равна:

$$\frac{mC^2}{2} = \frac{3}{2} k \cdot 273 = 5,61 \cdot 10^{-14} \text{ эрг.}$$

При нагревании на 1° С эта энергия увеличивается (формула 16) на

$$\alpha = \frac{3}{2} k = 20,6 \cdot 10^{-17} \text{ эрг.}$$

Масса атомов и молекул получается делением соответствующей массы грамма атома или граммолекулы на постоянную Авогадро.

Молекулярные массы (веса) M некоторых газов и массы m соответствующих молекул приведены в следующей таблице.

¹ Окончательные значения универсальных постоянных здесь и в § 55—56 мы исправили согласно современным данным. Все же остальные числовые данные оставлены без изменения по сравнению с французским оригиналом книги. (Прим. пер. ко 2-му изд.)

Название газа	M	$m \cdot 10^{24} \text{ г}$
H ₂	2,016	3,1
O ₂	32,00	49,2
N ₂	28,02	43,1
Ar	39,88	61,3
He	3,99	6,1
CO	28,0	43,1
CO ₂	44,0	67,7
H ₂ O (водяной пар)	18,02	27,7

В нижеследующей таблице для тех же газов приведена средняя квадратичная скорость C молекул при 0°, вычисленная по формуле (11bis); средняя скорость v , вычисленная по формуле (8bis); коэффициент вязкости η , измеренный экспериментально; средний свободный пробег l , определенный из формулы (29bis) и из значений коэффициента вязкости, и, наконец, диаметр молекулы, вычисленный по формуле (22).

Название газа	$C \cdot 10^{-2}$ см/сек	$v \cdot 10^{-2}$ см/сек	$\eta \cdot 10^6$	$l \cdot 10^6$ см	$\sigma \cdot 10^8$ см
H ₂	1838	1628	84	15,8	2,40
O ₂	461	425	190	8,93	2,97
N ₂	493	454	167	8,40	3,15
Ar	413	380	111	8,86	2,88
He	1307	1204	187	24,92	1,90
CO	493	454	166	8,35	3,19
CO ₂	393	362	137	5,49	3,33
H ₂ O	615	566	90	—	2,9
Воздух	485	447	171	8,45	—

Число столкновений молекулы в 1 сек. определяется по формуле (23). Это число ν равно частному от деления v на l .

Продолжительность среднего свободного пробега τ получается по формуле (24) делением среднего свободного пробега l на среднюю скорость v . Таким образом можно составить следующую дополнительную таблицу.

Название газа	$v \cdot 10^9 \frac{1}{\text{сек.}}$	$\tau \cdot 10^{10} \text{ сек.}$
H ₂	10,3	0,97
O ₂	4,76	2,10
N ₂	5,41	1,85
Ar	4,29	2,33
He	4,85	2,06
CO	5,43	1,84
CO ₂	6,62	1,51
Воздух	5,29	1,89

56. Электронные постоянные. Интересно будет дополнить предшествующие таблицы некоторыми постоянными, с которыми ежеминутно приходится встречаться в современных атомистических теориях электричества.

Мы уже указывали (§ 39), что постоянная Авогадро самым тесным образом связана с зарядом атома электричества, или электрона, существование которого было установлено в очень большом числе физических явлений. Это тот элементарный заряд, который при электролизе переносится каждым из одновалентных ионов. Он является также зарядом газовых ионов и всех тех частиц, которые образуют собою катодные лучи, β -лучи радия и т. д.

Известно, что одновалентный грамм-ион переносит при электролизе количество электричества, равное 96 500 кулонам. Это число F часто называется постоянной Фарадея. Очевидно, что оно связано с числом Авогадро N и с элементарным зарядом e посредством следующего соотношения:

$$F = Ne.$$

Если для N взять принятое нами числовое значение $60,6 \cdot 10^{22}$, то получится:

$$e = \frac{F}{N} = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ электростатических единиц.}$$

Некоторые из указанных выше способов определения N являются в сущности способами определения e ; однако ввиду последнего соотношения это различие несущественно.

Отрицательно заряженные частицы, образующие собою катодные лучи, тоже обладают тем же самым элементарным зарядом e . Напротив, масса их меньше массы наиболее легких атомов: частицы эти являются конечными, предельными элементами материи, входящими в состав всех атомов. Их называют электронами. Помощью нескольких различных методов, результаты коих

согласуются, по меньшей мере, до одного процента, можно опытным путем точно определить отношение $\frac{e}{m}$ заряда электрона к его массе. Полученное число равно:

$$\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ электромагнитных единиц.}$$

Сопоставление этого числа с величиною заряда e дает массу электрона:

$$m = 9,02 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

Обратившись к первой из вышеприведенных таблиц, мы увидим, что эта масса равна $\frac{1}{1845}$ массы самого легкого атома, атома водорода.

Приведем, наконец, числовое значение кванта действия Планка h , которое вычисляется по данным, получающимся при экспериментальном изучении излучения или при исследовании теплостойкости; оно равно:

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ единиц CGS.}$$

57. Числовые постоянные, важные для кинетической теории.

В последующих таблицах мы приведем ряд экспериментально измеренных постоянных, могущих служить для проверки различных изложенных выше теорий.

Таблица 1

Изменение коэффициента вязкости газов в зависимости от давления (по Кундту и Варбургу)

Воздух при давлениях, меньших атмосферного		Углекислота при больших давлениях	
Давление в мм рт. ст.	Коэффициент вязкости при 15° C	Давление в атмосферах	Коэффициент вязкости при 32,6° C
—	—	—	—
0,63	0,000161	60,3	0,000189
1,53	0,000170	69,9	0,000214
2,4	0,000174	74,6	0,000241
20,5	0,000179	76,6	0,000273
380	0,000179	77,2	0,000315
750	0,000178	77,6	0,000367
—	—	78,2	0,000426
—	—	80,7	0,000496
—	—	88,5	0,000575
—	—	107,3	0,000678

Таблица 2

Изменение коэффициента вязкости азота в зависимости от температуры (по Бестельмейеру)

Температура	$\frac{\eta}{\eta_{17}}$ наблюдаемое	$\frac{\eta}{\eta_{17}}$ вычисленное (формула Сётдерланда)
—	—	—
— 190.63°	0.3204	0,3144
— 78.66°	0.7207	0,7207
+ 98.4°	1,2064	1,2045
+ 300.4°	1.6279	1,6283

Таблица 3

Соотношение между коэффициентом вязкости, коэффициентом теплопроводности и теплоемкостью при постоянном объеме (по Эйкену) (см. формулу 34bis)

Газ	$K \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^7$	C_v	B наблюдаемое	B вычисленное
He	3360	1876	0,746	2,40	2,52
Ar	390	2102	0,0745	2,49	
H ₂	3970	850	2,38	1,965	1,90
N ₂	566	1676	0,177	1,905	
O ₂	570	1922	0,155	1,913	
CO	542,5	1672	0,177	1,835	
NO	555	1792	0,1655	1,870	
CO ₂	337	1380	0,1500	1,628	—
H ₂ O	(429)	1006	0,342	1,25	—
NH ₃	513,5	926	0,388	1,43	—

Таблица 4

Теплоемкость газов

Напомним, что $\frac{3}{2} R = 2,97$, $\frac{5}{2} R = 4,95$, $\frac{7}{2} R = 6,93$ (в калориях)

В таблице приведены молекулярные теплоемкости газов

Название газов	Темпе- ратура	C_p	Темпе- ратура	C_v	Темпе- ратура	$\frac{C_p}{C_v}$
Ar	20—90	4,908	0	2,97	—	1,667
He	—	—	0	2,976	—	1,652
Kr	—	—	—	—	—	1,666
Hg	—	—	—	—	310	1,666
H ₂	16	6,860	0	4,80	16	1,407
N ₂	20	6,983	0	4,95	20	1,400
O ₂	20	6,980	0	4,95	20	1,399
CO	18	7,006	0	4,95	18	1,398
H ₂ O	100	7,84	100	5,94	100	1,32
NH ₃	0	8,65	0	6,47	0	1,336
N ₂ O	—	—	0	6,93	0	1,324
CH ₄	—	—	0	6,49	19	1,313
CO ₂	20	8,889	0	6,60	25	1,300
C ₂ H ₄	—	—	0	8,21	0	1,25

Таблица 5

Изменение молекулярной теплоемкости газов при постоянном объеме в зависимости от температуры

Высокие температуры (Нернст)

Температура	Ar	H ₂	N ₂ , O ₂ , CO
0°	2,97	4,80	4,95
100°	2,97	4,83	4,98
300°	2,97	5,08	5,22
500°	2,97	5,25	5,40
1200°	2,97	5,85	6,05
2000°	2,97	6,55	6,75

Углекислота

Температура	C_p	Температура	C_p
18°	7,09	1314°	9,84
200°	7,48	1611°	9,98
650°	8,60	1830°	10,28
1000°	9,33	2210°	10,47

Низкие температуры (Нернст)
Водород

Температура	C_p	Температура	C_p
— 238°	2,98	— 188°	3,21
— 233°	2,98	— 173°	3,41
— 228°	3,00	— 163°	3,62
— 208°	3,04	— 76,5°	4,39
— 203°	3,10	—	—
— 193°	3,14	0°	4,80

Таблица 6

Теплоемкость твердых тел при низких температурах (Нернст)
Алюминий

Абсолютная температура	C_p наблюдаемое	C_p вычисленное
32,4	0,25	0,23
35,1	0,33	0,31
83,0	2,42	2,41
86,0	2,52	2,52
88,3	2,62	2,61
137	3,97	3,99
235	5,32	5,15
331	5,82	5,52
433	6,10	5,70
555	6,48	5,80

Медь

Абсолютная температура	C_p наблюдаемое	C_p вычисленное
23,5	0,22	0,15
27,7	0,32	0,31
33,4	0,54	0,59
87,0	3,33	3,35
88,0	3,38	3,37
137	4,57	4,60
234	5,59	5,42
323	5,90	5,66
450	6,096	5,81

Алмаз

Абсолютная температура	C_p наблюдаемое	C_p вычисленное
30	0,000	0,000
42	0,000	0,000
88	0,03	0,006
92	0,03	0,009
205	0,62	0,62
222	0,76	0,78
232	0,86	0,87
243	0,95	0,97
262	1,14	1,16
284	1,35	1,37
306	1,58	1,59
331	1,84	1,82
358	2,12	2,07
413	2,66	2,53
1069	5,45	5,19

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

1. См. J_or d a n, Cours d'analyse, II, стр. 162 и 163, или Ч е з а р о, Курс анализа, II, § 727, h:

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u du = \frac{1}{2a},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^2 du = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^3 du = \frac{1}{2a^2},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^4 du = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}.$$

Эти формулы представляют собою частные случаи следующих общих формул:

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^{2k} du = \frac{1.3... (2k+1)}{2^{k+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2k+1}}},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^{2k+1} du = \frac{k!}{2a^{k+1}}.$$

В главе X мы, кроме того, пользовались формулой:

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} \cos 2ru \cdot du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{r^2}{a}}.$$

2. Формула Стирлинга (см. Гурса, Курс анализа, том I, или Чезаро, Курс анализа, 1, § 155). Если целое число p велико, то можно положить:

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

при вычислении логарифма от $p!$ с тою же практически степенью точности можно исходить из выражения:

$$p! = \left(\frac{p}{e} \right)^p.$$

3. Интегралы Дирихле (см. Jordan, Cours d'analyse, II, стр. 190).

Кратный интеграл:

$$J = \int dx_1 dx_2 dx_3 \dots dx_n \quad (n - \text{четно}),$$

взятый по области изменения переменных, определяемой условием:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2,$$

имеет следующее значение:

$$J = \frac{\pi^{\frac{n}{2}} R^n}{\left(\frac{n}{2} \right)!}.$$

ПРИМЕЧАНИЕ II

ВЕЛИЧИНА СРЕДНЕГО ПУТИ ПО КЛАУЗИУСУ И ПО МАКСВЕЛЛУ

Формула (§ 14)

$$l = \frac{1}{\pi n \sigma^2} \frac{v}{r} \quad (1)$$

дает средний свободный пробег молекулы в функции от скорости v , предполагаемой одинаковой для всех молекул, и в функции от средней относительной скорости r одной из молекул по отношению к другим молекулам.

Посмотрим, как, по Клаузиусу, можно вычислить r .

Пусть та молекула, для которой мы ищем ее среднюю относительную скорость по отношению к другим молекулам, обладает скоростью c_1 . Для дальнейших рассуждений нам будет удобно предположить, что эта скорость отличается от скорости c_2 , общей всем прочим молекулам. Из произвольного начала O проведем два вектора, соответствующие по величине и направлению скорости c_1 первой

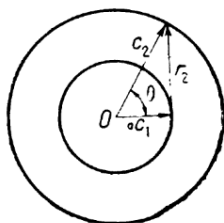


Рис. 7.

молекулы и скорости c_2 одной из прочих молекул (рис. 7). Если угол между этими векторами обозначить через ϑ , то относительная скорость r_2 этих молекул по отношению друг к другу определится из равенства:

$$r_2 = \sqrt{c_1^2 + c_2^2 - 2c_1 c_2 \cos \vartheta}.$$

Вектор c_1 остается постоянным. Наоборот, предполагается, что скорости c_2 равномерно распределяются по всем направлениям. Другими словами, все возможные значения угла ϑ , заключающиеся между 0 и π , являются равновероятными. Стало быть, если через n_2 обозначить общее число молекул со скоростью c_2 , то число тех молекул, скорости которых составляют с c_1 угол, заключающийся между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, будет равно (§ 17):

$$\frac{n_2}{2} \sin \vartheta d\vartheta.$$

Следовательно, искомая средняя относительная скорость равна:

$$r = \int_0^\pi \frac{r_2 \sin \vartheta d\vartheta}{2} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{c_1^2 + c_2^2 - 2c_1 c_2 \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta,$$

или

$$r = \frac{1}{6c_1 c_2} \left[\left(c_1^2 + c_2^2 - 2c_1 c_2 \cos \vartheta \right)^{\frac{3}{2}} \right]_0^\pi.$$

Относительная скорость всегда положительна. Поэтому, вставляя в выражение $(c_1^2 + c_2^2 - 2c_1 c_2 \cos \vartheta)^{\frac{3}{2}}$ пределы интегрирования 0 и π , нужно спросить себя, больше ли c_1 , чем c_2 , или меньше. Если $c_1 > c_2$, то мы получим, что

$$r = \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1}, \quad (2)$$

а если $c_1 < c_2$, то

$$r = \frac{3c_2^2 + c_1^2}{3c_2}. \quad (3)$$

Если $c_1 = c_2 = v$, то мы возвращаемся к первоначальной гипотезе равенства скоростей всех молекул, и оба предыдущих выражения, очевидно, совпадают друг с другом, причем общее их значение равно:

$$r = \frac{4}{3} v.$$

Тогда формула (1) дает величину среднего пути по Клаузиусу:

$$l = \frac{3}{4\pi n \sigma^2}.$$

Чтобы получить средний путь по Максвеллу (формула 22 текста), нужно обратиться к его закону распределения скоростей. Тогда в формуле (1) v будет означать среднюю скорость, а r нужно будет заменить средним значением всех относительных скоростей. Постараемся вычислить это среднее значение.

Для краткости назовем молекулами A совокупность тех молекул, скорости которых заключаются между c_2 и $c_2 + dc_2$. Выражения (2) и (3) определяют собою среднюю относительную скорость r одной определенной молекулы со скоростью c_1 по отношению к молекулам A . Чтобы вычислить среднее из всех значений r , нужно прежде всего умножить выражение для r на вероятность существования группы A , каковая вероятность, согласно формуле (6) текста, равна:

$$4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmc_1^2} c_2^2 dc_2.$$

Затем это выражение нужно проинтегрировать по c_2 от 0 до ∞ . При выполнении вычислений существенную роль будет играть то обстоятельство, что не во всей области интегрирования r выражается одинаковым образом; поэтому нужно будет пользоваться то формулой (2), то формулой (3), смотря по тому, будет ли c_1 больше или меньше c_2 . Таким образом для средней относительной скорости $\bar{r}_1$ одной молекулы (с определенной скоростью c_1) по отношению ко всем остальным молекулам мы получим:

$$\bar{r}_1 = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} \left[\int_0^{c_1} \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} c_2^2 e^{-hmc_1^2} dc_2 + \int_{c_1}^{\infty} \frac{3c_2^2 + c_1^2}{3c_2} c_2^2 e^{-hmc_1^2} dc_2 \right].$$

Чтобы получить среднюю $\bar{r}$ всех относительных скоростей, нужно еще взять среднее по отношению к c_1 . Для этого $\bar{r}_1$ нужно умножить на вероятность того, чтобы скорость данной молекулы заключалась между c_1 и $c_1 + dc_1$, а именно на

$$4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmc_1^2} c_1^2 dc_1,$$

и проинтегрировать по c_1 от 0 до ∞ . Таким образом легко найдем:

$$\bar{r} = 16 \frac{h^3 m^3}{\pi} (J_1 + J_2),$$

причем интегралы J_1 и J_2 выражаются следующим образом:

$$J_1 = \int_0^{\infty} c_1^2 e^{-hmc_1^2} dc_1 \int_0^{c_1} \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} c_2^2 e^{-hmc_1^2} dc_2,$$

$$J_2 = \int_0^{\infty} c_1^2 e^{-hmc_1^2} dc_1 \int_{c_1}^{\infty} \frac{3c_2^2 + c_1^2}{3c_2} c_2^2 e^{-hmc_1^2} dc_2.$$

J_2 вычисляется непосредственно: интегрирование по c_2 элементарно, а интегрирование по c_1 выполняется затем при помощи формул примечания I. Мы получим:

$$J_2 = \frac{1}{8\sqrt{2}} \left(\frac{\pi}{h^7 m^7} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Для вычисления J_1 заметим, что c_1 меняется от 0 до ∞ , а c_2 должно оставаться меньшим, чем c_1 . Если переменить порядок интегрирования, то c_2 должно будет меняться от 0 до ∞ , а c_1

должно оставаться бóльшим, чем c_2 . Стало быть, можно написать:

$$J_1 = \int_0^{\infty} c_2^2 e^{-hmc_2^2} dc_2 \int_{c_2}^{\infty} \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} c_1^2 e^{-hmc_1^2} dc_1.$$

Этот интеграл отличается от J_2 только обозначениями, ибо от одного интеграла к другому можно перейти перестановкой индексов у c_1 и c_2 . Следовательно,

$$J_1 = J_2,$$

и, стало быть

$$\bar{r} = \frac{4}{\sqrt{2\pi}hm}.$$

Обращаясь к формуле (2) текста, которая дает среднюю абсолютную скорость v всех молекул, мы убедимся, что

$$\bar{r} = v \sqrt{2}.$$

Стало быть, формула (1), выписанная в начале этого примечания, действительно, приводит к тому выражению среднего пути, которое было найдено Максвеллом:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi n \sigma^2}.$$

ПРИМЕЧАНИЕ III

СВОЙСТВА ТОНКИХ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ПЛЕНОК. ОПЫТЫ ДЕВО

Изучение свойств весьма тонких твердых и жидких пленок привело к целому ряду интересных доказательств молекулярного строения материи. Мы ограничимся несколькими примерами.

Прежде всего было установлено, что если толщина тонких пластинок из химически чистых веществ падает ниже известного предела, то начинают изменяться значения физических постоянных, характеризующих свойства этих веществ. Подобно явлениям поверхностного натяжения это служит признаком того, что взаимодействие между молекулами начинает преобладать над внешними силами.

Так, например, удельное сопротивление разрыву (*resistivité*) тонких металлических пластинок (серебро) постепенно меняет свое значение, когда толщина опускается ниже $50\text{ }\mu\text{m}$ (Венсен). Свойства света, отраженного от тонкого металлического зеркала, начинают меняться при толщине того же порядка.

Интересно определить наименьшую толщину металлического слоя, достаточную для того, чтобы заметно изменить свойства покрытой этим слоем металлической поверхности. Если покрывать металл слоем другого металла, то электродвижущая сила при соприкосновении металла с электролитом начинает меняться при толщине слоя от 1 до $5\text{ }\mu\text{m}$.

Черные пятна на поверхности мыльных пузырей имеют толщину порядка $6\text{ }\mu\text{m}$ для пятен первого рода, и $12\text{ }\mu\text{m}$ — для пятен второго рода. Удалось установить существование еще нескольких других разновидностей черных пятен, толщина которых, повидимому, возрастает в арифметической прогрессии. Впрочем, вся поверхность мыльного пузыря обладает, повидимому, пластинчатым строением, причем отдельные пластинки, или пленки, имеют толщину около $5\text{ }\mu\text{m}$ (Перрен). Несомненно, что на расстоянии такого именно порядка величины и простирается действие между-молекулярных сил сцепления.

Итак, мы можем получать слои вещества толщиной всего лишь в несколько миллимикрон; при такой толщине заметным образом проявляется влияние притяжения между молекулами, а это означает, что толщина таких пленок близка к диаметру молекул.

Среди произведенных в этой области экспериментов по капиллярности, быть может, наиболее замечательны опыты Дево,

который, повидимому, дошел до пленок, толщина которых равна диаметру молекул. Мы вкратце изложим эти опыты.

Известно, что если кусочек камфары положить на очень чистую воду, то он придет в быстрое беспорядочное вращательное движение (Рэлей). Это движение обуславливается местными несимметричными изменениями поверхностного натяжения воды; оно совершенно прекратится, если покрыть поверхность воды тонким слоем масла. Необходимая для этого толщина слоя чрезвычайно мала, но, тем не менее, можно получить еще более тонкие слои масла, которые уже не будут оказывать влияния на движение камфары. Дево возобновил изучение этого явления и достиг очень многого.

Если на поверхность воды поместить следы олеиновокислого натрия (олеата натрия) или оливкового масла, то они расплывутся в тонкую невидимую пленку, которая, однако, обладает отчетливой границей. Пленку эту можно сделать видимой, посыпав жидкость тальком; если затем слегка подуть вдоль ее поверхности, то тальк не соберется в глубине сосуда, а останется приставшим к масляному пятну или же остановится у его краев. Стало быть, несмотря на крайне малую толщину пятен, при которой они уже не могут даже давать интерференционных цветов, пятна эти все же обладают известным сцеплением. Употребляя титрованные растворы масла в бензине (причем пользоваться приходится всего одной или двумя каплями), можно по предельной поверхности масляных пленок определить их толщину; для олеата натрия она близка к $1,10 \mu$. Такая пленка уже не оказывает влияния на движение камфары; следовательно, она не изменяет поверхностного натяжения воды.

Если, получив подобного рода пленку у края сосуда, положить на поверхность жидкости бумажную полоску и осторожно продвигать ее так, чтобы уменьшать поверхность масляной пленки, т. е. увеличивать ее толщину, то при помощи камфары или талька можно установить, что поверхностное натяжение жидкости остается почти неизменным и равно натяжению чистой воды вплоть до того момента, пока толщина пленки не достигнет, примерно, $1,30 \mu$. В этот момент, почти внезапно, поверхностное натяжение сильно падает и становится почти равным натяжению мыльной воды; при этом движение камфары тотчас же прекращается. Эта предельная толщина может быть измерена с весьма значительной точностью.

Если попытаться еще дальше увеличивать толщину пленки, то она возрастает лишь очень незначительно; зато на масляной пленке начнут появляться плавающие на поверхности чечевицеобразные капли все большего и большего объема. Это образование капель вместе с тем есть первое из тех явлений, которые проявляются в том случае, если на чистую воду поместить каплю масла. По мере растекания капли все перечисленные фазы повторяются в обратном порядке: сначала темные пятна с блестящими капельками по краям, затем невидимое однородное пятно.

Аналогичные опыты были произведены и с твердыми телами, например с парафином, который брался растворенным в бензине. После растекания капли бензин немедленно испаряется, и получается слой парафина толщиной порядка $1\text{ }\mu$, причем сцепление в этом слое остается таким же, как и в твердом теле: слой передвигается по поверхности воды как один целый кусок, он может даже разбиться на ряд неправильных осколков.

Если знать молекулярный вес исследуемого тела и постоянную Авогадро, то можно с некоторой точностью вычислить средний диаметр молекулы. Таким образом для олеата натрия получается число $1,13\text{ }\mu$, которое хорошо согласуется с предельной толщиной исследованных пленок. Стало быть, наиболее тонкие из пленок, полученных в опытах Дево, повидимому, образованы из одного только слоя молекул; в таком слое молекулы более или менее удалены друг от друга, но слой остается одномолекулярным вплоть до той поры, пока не прекращается движение камфары. Итак, повидимому, Дево удалось впервые на прямом опыте достигнуть молекулярных размеров.

В недавней работе Лабруст повысил точность экспериментальных результатов Дево. С помощью простой оптической установки ему, в частности, удалось наблюдать постепенное слияние отдельных твердых одномолекулярных слоев, происходившее под влиянием повышения температуры.

УКАЗАТЕЛЬ НЕКОТОРЫХ КНИГ, ОТНОСЯЩИХСЯ К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

- Boltzmann**, Vorlesungen über Gastheorie (Zwei Bände, Leipzig, Barth. 1895, 1898); есть франц. перевод Gallotti et Bénard, Leçons sur la théorie des gaz (2 vol., Gauthier-Villars, 1902 и 1905).
- Jeans**, The dynamical theory of gases. Cambridge University Press (third edition, 1921).
- Jäger**, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie (Vieweg und Sohn, Braunschweig 1906).
- Brillouin**, Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz (2 volumes, Gauthier-Villars, 1907).
- Perrin**, Les Atomes (Alcan, 1913); есть русский перевод: Ж. Перрен, Атомы (ГИЗ, 1924).
Les idées modernes sur la constitution de la matière. Conférences faites sous les auspices de la Société française de Physique (Gauthier-Villars, 1913).
La théorie du rayonnement et les quanta. Rapports de la réunion de Bruxelles (Gauthier-Villars, 1912); есть немецкое издание (Halle 1914).
- (Прим. пер.) **Тимирязев А. К.**, Кинетическая теория материи (ГИЗ, 1923).
Кроме того, очень хороша книга:
Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme (Vieweg und Sohn, Braunschweig 1925), намеченная к изданию на русском языке.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ

Глава	I. Распределение скоростей. Законы идеальных газов	7
Глава	II. Действительные газы. Уравнение состояния ван-дер-Ва- альса.—Теорема вириала	19
Глава	III. Длина свободного пути. Вязкость, теплопроводность, диф- фузия	25
Глава	IV. Удельная теплоемкость газов. Равномерное распределение энергии	41
Глава	V. Термодинамика и статистическая механика. Энтропия и вероятность	51
Глава	VI. Теплоемкость твердых тел.—Теория квантов	61
Глава	VII. Броуновское движение	70
Глава	VIII. Флуктуации	82
Глава	IX. Весьма разреженные газы	88
Глава	X. Ширина спектральных линий	102
Глава	XI. Молекулярные постоянные. Числовые таблицы	112
Примечания: I. Математические формулы, встречающиеся в кинети- ческой теории		122
	II. Величина среднего пути по Клаузиусу и по Макс- веллу	124
	III. Свойства тонких твердых и жидких пленок. Опыты Дево	128
Указатель некоторых книг, относящихся к кинетической теории газов . .		131

О П Е Ч А Т К И

Стр. Строка

Напечатано:

Должно быть:

10	12 св.	$dn_e = 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} c^{-hmc^2} c^2 dc$	$dn_e = 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmc^2} c^2 dc$
23	9 св.	$mv^2 + \bar{Y}y = 0$	$mv^2 + \bar{Y}y = 0$
25	1 сн.	$l = \frac{v}{v} = \frac{1}{\pi\pi\sigma^2}$	$l = \frac{v}{v} = \frac{1}{\pi\pi\sigma^2}$
26	6 св.	скоростью w	скоростью v
—	11 св.	$l = \frac{v}{v} = \frac{1}{\pi\pi\sigma^2} \frac{v}{r}$	$l = \frac{v}{v} = \frac{1}{\pi\pi\sigma^2} \frac{v}{r}$
—	13 св.	$\frac{v}{r} = \frac{3}{4}$	$\frac{v}{r} = \frac{3}{4}$
—	9 сн.	со скоростью v число	со скоростью v число
—	7 сн.	$v = \sqrt{2} \pi\pi\sigma^2 v$	$v = \sqrt{2} \pi\pi\sigma^2 v$
—	5 сн.	$\tau = \frac{1}{v} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi\pi\sigma^2 v}$	$\tau = \frac{1}{v} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi\pi\sigma^2 v}$
27	6 сн.	через v общее число ударов	через v общее число ударов
—	5 сн.	числа этих пробегов $v f(x) = ve^{-ax}$	числа этих пробегов $v f(x) = ve^{-ax}$
—	1 сн.	$ve^{-ax} - ve^{-a(x+dx)} = ve^{-ax} (1 - e^{-adx}) = va dx e^{-ax}$	$ve^{-ax} - ve^{-a(x+dx)} = ve^{-ax} (1 - e^{-adx}) = va dx e^{-ax}$
28	5 св.	$v = va \int_0^\infty e^{-ax} x dx = \frac{v}{a}$	$v = va \int_0^\infty e^{-ax} x dx = \frac{v}{a}$
—	7 св.	$l = \frac{v}{v} = \frac{1}{a}$	$l = \frac{v}{v} = \frac{1}{a}$
—	14 св.	$\frac{dx}{l} e^{-\frac{x}{l}}$	$\frac{dx}{l} e^{-\frac{x}{l}}$
37	12 сн.	$dv_1 = \frac{n_1' v_1}{2} \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot d\vartheta$	$dv_1 = \frac{n_1' v_1}{2} \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot d\vartheta$
—	4 сн.	$dv_1 = \left[\frac{n}{2} - \dots \right]$	$dv_1 = \left[\frac{n}{2} - \dots \right]$

38	3 св.	$v_1 = \frac{a l_1 v_1}{3}$	$v_1 = \frac{a l_1 v_1}{3}$
—	7 св.	$v_2 = \frac{a l_2 v_2}{3}$	$v_2 = \frac{a l_2 v_2}{3}$
—	8 св.	разность $v_1 - v_2$	разность $v_1 - v_2$
—	16 св.	$\frac{(v_1 - v_2) n_1}{n_1 + n_2}$	$\frac{(v_1 - v_2) n_1}{n_1 + n_2}$
—	13 св.	$g_1 = v_1 - \frac{(v_1 - v_2) n_1}{n_1 + n_2}$	$p_1 = v_1 - \frac{(v_1 - v_2) n_1}{n_1 + n_2}$
—	10 св.	$q_1 = -D \frac{dn_1}{dz}$	$p_1 = -D \frac{dn_1}{dz}$
67	9 св.	$\bar{E} = \frac{3\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \dots$	$E = \frac{3\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$