

# 气体分子热平衡的进一步研究

路德维希·玻尔兹曼

1872

## 摘要

根据热力学理论，尽管气体和其他物质由大量快速不规则运动的分子组成，但这些物质的热性质仍然遵循完全确定的规律。对这些性质的解释必须基于概率论，为此需要了解分布函数，该函数确定了每个时刻每种状态下的分子数。为了确定这个分布函数  $f(x, t)$ ，即在时间  $t$  时具有能量  $x$  的分子数量，我们通过考虑在一个极小的时间间隔内，分子之间碰撞导致的变化来推导出  $f$  的偏微分方程。如果没有外部力作用，并且气体各处条件均匀，这个方程的形式为，公式(16)：

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_0^{x+x'} \int_0^x \left[ \frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi$$

其中变量  $x$  和  $x'$  表示碰撞前两个分子的能量，而  $\xi$  和  $(x+x'-\xi)$  则表示碰撞后它们的能量， $\psi(x, x', \xi)$  是一个取决于分子间作用力的函数。

如果速度分布由麦克斯韦分布定律给出，

$$f(x, t) = (\text{constant}) \sqrt{x} e^{-hx}$$

那么上述方程中括号中的表达式将消失，并且  $f(x, t)$  的时间导数将为零。这本质上是麦克斯韦以另一种方式得到的

结果：一旦出现这种速度分布，它将不会被碰撞扰乱。

借助于  $f$  的偏微分方程，我们能够进一步证明，如果状态分布不是麦克斯韦分布，那么随着时间的推移，它将趋向于麦克斯韦分布。这个证明表明，如果  $f$  满足上述偏微分方程，那么一个以  $f$  为基础定义的量  $E$  永远不会增加，只能减少或保持不变。

$$E = \int_0^{\infty} f(x,t) \left\{ \ln \left[ \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \right] - 1 \right\} dx$$

（玻尔兹曼的这个陈述现在被称为 **H 定理**）

能量  $E$  必须趋向于最小值并在此后保持不变，而  $f$  相应的最终值将是麦克斯韦分布。由于  $E$  与最终平衡态中的热力学熵密切相关，我们的结果相当于证明熵必须始终增加或保持不变，从而为热力学第二定律提供了微观解释。

为了说明这些证明中涉及的推理，我们将连续能量变量  $x$  替换为一个只能取  $\varepsilon$ 、 $2\varepsilon$ 、 $3\varepsilon$ ……这样的离散变量，然后通过取极限  $\varepsilon \rightarrow 0$  可以得到相同的结果。

对于速度分布可能在不同位置有所不同，且所有速度方向并不等效的情况， $f$  的微分方程也给出了相应的表达式，公式(44)。对于分子间作用力与距离的五次方成反比的特殊情况，这个方程有一个简单的精确解，可以计算出粘度、热传导和扩散的系数。这些结果本质上与麦克斯韦的发现相同。

上述结果可被推广到由多原子分子组成的气体。

热力学理论假设气体分子并不处于静止状态，而是处于最活跃的运动状态。即使物体本身不改变其状态，其各个分子始终在改变其运动状态，并且各种分子相对于彼此处在许多不同的位置。尽管如此，我们观察到的热温物体的行为完全符合确定的规律，这归因于这样一种情况：完全随机的事件以相同的比例发生时，它们给出的平均值也是相同的。因为物体的分子实际上非常之多，它们的运动非常迅速，以至于我们所能感知到的只是平均值。可以将这些平均值的规律性与统计学提供的平均数字的惊人稳定性相比，后者也是由许多相互作用的过程决定的，每个过程都受到完全不可预测的许多其他因素的影响。分子也是如此，它们只是拥有各种各样运动状态的许多个体，只有因平均而言具有特定运动状态的分子数量是恒定的，气体的性质才会保持不变。平均值的确是概率论的任务。因此，热力学的问题也是概率论的问题。然而，认为热力学因使用了概率论原理而受到某种不确定性影响的认识是错误的。人们不应该将一个部分未知、因此存在疑问的法则与概率论的完全已知法则混淆，后者就像任何其他计算的结果一样，是明确前提的必然结果，并且在这些前提正确的情况下，通过实验证实，只要足够多的观察已经进行，这在热力学中总是成立的，因为涉及到的分子数量非常庞大，处理结论时必须极其严谨。如果不是仅希望猜测气体理论中出现的一些偶发值，而是希望使用精确的理

论进行工作，那么首先必须确定给定分子在很长时间内将具有的各种状态的概率，或者不同分子在同一时间内将具有的各种状态的概率。换句话说，必须找到总数中处于任何给定限制之间状态的分子数量。麦克斯韦和我之前在几篇论文中处理过这个问题，但到目前为止尚未成功得到完整的解决方案。事实上，在每个分子由多个质点（原子）组成的情况下，问题似乎非常困难，因为即使对于三个原子的复合体，也无法对运动方程进行积分。然而，经过进一步考虑，似乎并不排除从单纯的运动方程中获取这些概率，而无需对其进行积分的可能性。因为许多简单的气体定律表明，这种概率的表达式必须具有某些与气体特性无关的一般性质，而这些一般性质通常可以从运动方程中推导出来，而无需将其积分。事实上，我已成功地找到了由任意数量的原子组成的气体分子的解决方案。然而，为了更好地全面了解这个主题，我首先将处理最简单的情况，即每个分子是一个单一的质点。然后我会处理一般情况，计算方式类似。

## 一、考虑单原子气体分子

假设一个空间被许多气体分子填充，每个分子都是一个简单的质点。每个分子大部分时间都以匀速直线运动。只有当两个分子偶然非常接近时，它们才开始相互作用。我将这个过程称为两个分子相互作用的碰撞，这并不意味着弹性碰撞，在碰撞期间作用的力可以是完全任意的。即使所有分子最初具有相同的速度，它们在时间的推移过程中也不会保持相同的速度。作为碰撞的结果，许多分子将获得更大的速度，而其他分子的速度将变小，直到最终在分子之间建立起一种速度分布，这种分布不会被进一步的碰撞改变。在这种最终的分布中，从零速度到非常大的速度的所有可能速度都会出现。我们将速度位于  $r$  和  $r + dr$  之间的分子数称为  $F(r)dr$ 。函数  $F$  完全确定了速度分布。对于我们现在考虑的单原子分子情况，麦克斯韦已经找到了  $F(r)$  的值为  $Av^2e^{-Bv^2}$ ，其中  $A$  和  $B$  是常数，因此不同速度的概率由一个类似于最小二乘法中不同观测误差概率的公式给出。麦克斯韦最初给出的这个公式的第一个证明被他自己认为是不正确的。后来，他给出了一个非常优雅证明，即一旦上述分布确立，它将不会被碰撞改变。他还试图证明这是唯一具有这一特性的速度分布，但我认为后续的证明中存在一个错误的推断。

（首先，麦克斯韦应该证明从速度  $OA$ 、 $OB$  变为  $OA'$ 、 $OA'$  的分子对的数量与反之情况一样多，而他实际上只讨论了分子是否从  $OA$  变为  $OA'$  与从  $OA'$  变为  $OA$  的次数相同。然后，他断言如果速度  $OA$  更频繁地变为  $OA'$ ，那么相应地，速度  $OA'$

也会更频繁地变为 $OA''$ ，数量相同，否则速度为 $OA'$ 的分子数量将无法保持不变。然而，事实上，我们只能得出结论，存在一个或多个速度 $OA''$ 、 $OA'''$ 等，使得速度为 $OA'$ 的分子更频繁地转化为它们，而不是反之。麦克斯韦认为，为了最终证明分子的速度从 $OA$ 到 $OA'$ 的变化不可能比相反情况更频繁，否则就会出现速度 $OA$ 、 $OA'$ 、 $OA''$ …… $OA$ 的循环，其中一个方向的穿越频率高于另一个方向。但这是不可能的，因为没有理由认为分子更倾向于沿着一个方向而不是另一个方向绕循环。然而，我认为这后一个断言应该被证明而不是被视为已经建立的。因为如果我们假设从速度 $OA$ 到 $OA'$ 的转变与反之情况一样频繁已经被证明是真实的，那么循环更可能沿着一个方向而不是另一个方向被穿越，显然是没有理由的。相反，如果我们假设要证明的定理尚未被证明是真实的，那么分子的速度更可能从 $OA$ 到 $OA'$ 的变化，而不是反之，以及从 $OA'$ 到 $OA''$ 的变化，而不是反之，等等，将提供循环更可能沿着一个方向而不是另一个方向被穿越的理由。这两个过程毫不相上下。因此，不能推断它们是先验等可能的。)

虽然尚未证明，无论气体的初始状态如何，它都必定接近麦克斯韦所发现的极限，还有可能存在其他可能的极限。但是通过我即将解释的方法，可以轻松完成这个证明，这个方法的优点是可以直接处理多原子分子，因此可以处理可能在自然界中发生的情况。

首先再次精确地定义问题。假设我们有一个空间 $R$ ，其中存在许多气体分子。每个分子都是一个简单的质点，按照已经描述的方式运动。在大部分时间内，它以匀速直线运动。只有当它们非常接近时，两个分子才会相互作用。碰撞期间的力的作用法则当然必须给定。然而，我不会对这个力的作用法则做出任何限制性的假设。也许两个分子彼此像弹性球体一样反弹，也许可以是任何其他力的作用法则。至于包围

气体的容器的墙壁，我将假设它像弹性球体一样反弹分子。任何任意的力作用法则都会导致相同的公式运算，但如果我们对容器做出这种特殊假设，问题会变得简化。我们现在设置了以下问题：假设最初 $t=0$ 时，每个分子的位置、速度和速度方向都已给定。在经过任意时间后，每个分子的位置、速度和速度方向是什么？由于容器 $R$ 的形式以及碰撞的力作用法则都已给定，因此这个问题当然是完全确定的，但是在普遍程度上它并不完全可解。如果我们不考虑这个普遍性问题，而是设定一个更为特殊的问题，解决起来会更容易。我们只考虑与主要性质相关的两个条件。首先，明显的是，经过很长时间后，每个分子的速度方向都具有相同可能性。如果只是要找到经过很长时间后会建立的速度分布，那么我们可以假设在开始时每个速度方向都是等可能的。在最一般的情况下，我们仍然会得到与这种特殊情况相同的最终状态分布。这是我们将要提出的第一个条件。第二个条件是，速度分布在初始时应该是均匀的。我接下来必须澄清我所说的均匀速度分布是什么意思。对于接下来的内容，最好使用分子的动能而不是速度。我们现在就这样做，设 $x$ 为我们气体分子的动能，即 $x = \frac{1}{2}mv^2$ 。 $R$ 是包围我们气体的总空间。我们在空间 $R$ 中构造一个称为 $r$ 的较小空间，其形状完全任意，但其体积等于1。我们假设在空间 $r$ 中有大量的分子，因此其尺寸相对于两个相邻分子的平均距离来说很大。这并不构成实

际限制，因为我们可以选择尽可能大的体积单位。在时间 $t$ 时，动能位于 $x$ 和 $x+dx$ 之间的空间 $r$ 中的分子数我将称为 $f(x,t)dx$ 。这个数量通常取决于我选择在 $R$ 中构建 $r$ 的位置。例如，可能快速的分子集中在 $R$ 的右侧，而较慢的分子集中在左侧。那么，不论空间 $r$ 在 $R$ 的右侧还是左侧，数量 $f(x,t)dx$ 都会不尽相同。当不是这种情况，而是在给定时间，无论 $r$ 在何处， $f(x,t)dx$ 都相同时，我称动能的分布是均匀的。换句话说，具有不同动能的分子是均匀混合在一起的。快速的分子不全在右侧，慢速的分子也不全在左侧，反之亦然。很明显，经过很长时间后，动能的分布将变得均匀，因为那时气体中的每个位置都是等价的。墙壁的存在不会打破这种均匀性，因为分子在墙壁上的反射就像弹性球体一样，它们从墙壁上返回，就好像墙壁的另一侧空间填充了具有相同特性的另一种气体。因此，我们可以假设速度分布在初始时已经是均匀的。这个假设以及初始时所有速度方向的等可能性是我们处理问题时的两个限制条件。很明显，这两个条件将在随后的所有时间中得到满足，因此时间 $t$ 时气体的状态将完全由函数 $f(x,t)$ 决定。如果我们在初始时间得到了气体的状态，即 $f(x,0)$ ，那么我们必须找到经过任意时间 $t$ 后的状态，即 $f(x,t)$ 。我们将采取的方法与通常的处理方式相同。我们首先计算在一个非常小的时间间隔 $\tau$ 内函数 $f(x,t)$ 的变化量，然后我们得到了函数 $f(x,t)$ 的一个偏微分方程，接下来必须



将其积分，以使在 $t=0$ 时， $f$ 取给定值 $f(x,0)$ 。因此，我们面临着双重任务，首先是建立偏微分方程，其次是对其进行积分。我们现在转向第一个问题。 $f(x,t)dx$ 是单位体积中在时间 $t$ 时动能位于 $x$ 和 $x+dx$ 之间的分子数。只要一个分子与其他分子不发生碰撞，它就保持相同的动能。如果没有碰撞， $f(x,t)$ 将不会改变，这个函数只有在碰撞的情况下才会改变。如果我们想要在一个非常短的时间 $\tau$ 内找到这个函数的变化，那么我们必须考虑这段时间内的碰撞。我们考虑一次碰撞，在此之前，其中一枚碰撞的分子的动能在 $x$ 和 $x+dx$ 之间，另一枚在 $x'$ 和 $x'+dx'$ 之间。当然，碰撞的性质远未完全确定。由于碰撞是正面碰撞还是斜面碰撞并不确定，其中一枚碰撞的分子在碰撞后的动能可能会有许多不同的值。假设碰撞后这个动能落在 $\xi$ 和 $\xi+d\xi$ 之间，那么第二个分子在碰撞后的动能就确定了。如果我们用 $\xi'$ 表示后者，那么根据动能守恒定律有：

$$x + x' = \xi + \xi' \quad (1)$$

因此碰撞前后两个分子的动能之和是相同的。我们现在可以通过下表来表示描述我们碰撞的变量所处的范围：

	$a$	$b$	
<i>before</i>	$x, x+dx$	$x', x'+dx'$	
<i>after</i>	$\xi, \xi+d\xi$		(A)

一个分子的动能位于标记为 $a$ 的列中，另一个分子的动能位于标记为 $b$ 的列中。现在我们考虑，在时间 $\tau$ 内，单位体积中

有多少次碰撞的动能落在给定范围(A)之间？我们将用  $dn$  表示这个数量。要正确确定  $dn$ ，只能通过考虑两个分子的相对速度来完成。由于这个计算虽然繁琐，但并不难，而且没有特别的意义，结果又非常简单，几乎可以说是显而易见的，我就直接陈述结果了。首先  $dn$  与时间  $\tau$  成正比，时间  $\tau$  越长，发生指定类型的碰撞就越多，只要  $\tau$  很小，在  $\tau$  期间气体的状态就没有明显变化。其次， $dn$  与量  $f(x,t)dx$  成正比，这是单位体积中动能位于  $x$  和  $x+dx$  之间的分子数，单位体积中这样的分子越多，它们之间碰撞的频率就越高。第三， $dn$  与  $f(x',t)dx'$  成正比，因为对于其中一枚碰撞的分子适用的任何情况当然也适用于另一枚分子。这三个量的乘积必须乘以一个比例因子，很容易看出这个因子是一个类似于  $d\xi$  的无穷小量。这个因子通常取决于碰撞的性质，也就是取决于  $x$ 、 $x'$  和  $\xi$ 。我们可以将比例因子写为  $d\xi \cdot \psi(x, x', \xi)$  以此来显示它们的性质，因此我们有：

$$dn = f(x,t)dx \cdot f(x',t)dx' d\xi \cdot \psi(x, x', \xi) \quad (2)$$

这是从对碰撞过程的精确处理中得到的结果。当然，一旦给出了力的法则，这种处理也会得到函数  $\psi$ ，因为  $\psi$  取决于力的法则。由于我们暂时不需要知道这个函数  $\psi$ ，在这里确定它是多余的。我们现在将在公式(2)中保持  $x$  不变，并将  $x'$  和  $\xi$  在所有可能的值范围内进行积分，即  $\xi$  从零到  $x+x'$ ， $x'$  从零到无穷大。这个积分的结果将被称为  $\int dn$ ，则有：

$$\int dn = \tau f(x, t) dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi$$

由于  $x$  在两次积分中都被视为常数，我们可以在积分符号内写入  $f(x, t)$ ，并得到：

$$\int dn = \tau dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi \quad (3)$$

（与其实写出定积分的上下限，还可以通过不同的方式确定它们，例如通过不等式。在公式(3)的定积分中， $x$  应被视为常数。两个积分变量是  $x'$  和  $\xi$ ，它们只能取正值，包括零，因为它们代表动能。而且我们必须要求  $x + x' - \xi \geq 0$ ，因为  $x + x' - \xi$  是碰撞后第二个分子的动能。另一方面，显然所有满足  $x + x' - \xi$  为正的  $x'$  和  $\xi$  都代表可能的碰撞，因此位于积分的上下限之内。这三个不等式因此定义了公式(3)中积分的积分限。

$$x \geq 0, \xi \geq 0, x + x' - \xi \geq 0$$

之所以推荐这种确定上下限的方法，是因为它会显著缩短计算时间。人们将积分的变量转换为直角坐标轴，并确定了需要进行积分的表面。如果我们在横轴  $Ox'$  上表示变量  $x'$ ，在纵轴  $O[\xi]$  上表示变量  $\xi$ ，那么我们通过在纵轴  $O[\xi]$  上取  $OA = x$  并将线段  $AB$  延伸到与坐标轴成  $45^\circ$  角度的无穷远处，得到需要进行积分的表面。无限梯形  $x'OAB$  就是需要进行积分的表面。这种表示上下限的方法具有清晰明了的优点。）

将积分的变量转换为直角坐标轴，并确定了上下限  $x$  和  $x + dx$  下的表面。我们对所有其他变量进行了积分，因此所有其他变量不受任何限制条件的约束。因此， $\int dn$  就是单位体积中在时间  $x$  前发生的碰撞次数，其中一枚分子的动能位于  $x$  和  $x + dx$  之间。每次这样的碰撞都会使一枚分子失去这个动能，

因此碰撞将使动能位于  $x$  和  $x + dx$  之间的分子数减少一个。

(我们在此排除了一些碰撞,即在碰撞后,一个或两个分子的动能位于  $x$  和  $x + dx$  之间的情况。很容易看出,这种碰撞的数量——以及那些在碰撞前两个分子的动能都位于  $x$  和  $x + dx$  之间的碰撞的数量,使得两个分子同时失去这个动能——是高阶无穷小,可以忽略不计。我们现在错误地减去的前一种碰撞,也包含在  $dv$  中,因此最终也会被加回来。)

在时间  $\tau$  内,单位体积中将有  $\int dn$  这样的碰撞。因此,这个数量将减少  $\int dn$ 。然而,我们知道,在时间  $t$  时,单位体积内动能位于  $x$  和  $x + dx$  之间的分子数是  $f(x,t)dx$ 。由于刚刚考虑到的碰撞,这个数量在时间  $\tau$  内将减少  $\int dn$ ,因此我们必须从  $f(x,t)dx$  中减去  $\int dn$ 。

到目前为止,我们只考虑了那些分子失去了在  $x$  和  $x + dx$  之间的动能的碰撞,导致  $f(x,t)dx$  减少。我们仍然需要考虑那些通过碰撞获得这种动能的分子,从而使  $f(x,t)dx$  增加。如果我们用  $\int dv$  表示这些后者碰撞的数量,则必须将  $\int dv$  加到  $f(x,t)dx$  中。

$$f(x,t)dx - \int dn + \int dv \quad (4)$$

在总和中,第一项是单位体积中在时间  $t$  时动能位于  $x$  和  $x + dx$  之间的分子数,第二项减去在时间  $\tau$  内失去这种动能的分子数,并在第三项加上在时间  $\tau$  内获得这种动能的分子数。其结果显然是在时间  $t + \tau$  时具有这种动能的分子数,即  $f(x,t + \tau)dx$ 。最终我们得到:

$$f(x,t + \tau)dx = f(x,t)dx - \int dn + \int dv \quad (5)$$

我们仍然需要确定  $\int dv$ 。 $\int dv$  是在时间  $\tau$  内的单位体积内发生的碰撞次数，碰撞后分子的动能位于  $x$  和  $x+dx$  之间。因此，我们必须为碰撞前的动能选择其他符号表示。让  $dv$  表示在时间  $\tau$  内单位体积内发生的碰撞次数，碰撞前一分子的动能位于  $u$  和  $u+du$  之间，另一分子的动能位于  $v$  和  $v+dv$  之间，碰撞后一分子的动能位于  $x$  和  $x+dx$  之间。碰撞后，另一分子的动能当然也被确定了，因此  $dv$  就是一系列碰撞的数量，这些碰撞对应着先前表示为(A)的图标，其内容如下所示：

$$\begin{array}{ccc}
 & a & b \\
 \text{before} & u, u+du & v, v+dv \\
 \text{after} & x, x+dx & 
 \end{array} \quad (B)$$

很明显，表(B)所表征的碰撞与表(A)的碰撞仅在于碰撞前后动能的标记不同。后一种类型的数量  $dv$  可以直接从  $dn$  的表达式中找到，只需简单地调换变量的标签即可。因此我们可以写成：

$$\begin{array}{l}
 x \rightarrow u \quad x' \rightarrow v \quad \xi \rightarrow x \\
 dx \rightarrow du \quad dx' \rightarrow dv \quad d\xi \rightarrow dx
 \end{array} \quad (C)$$

考虑之前所考虑的类型的碰撞的数量称为  $dn$ ，由方程(2)给出。如果我们执行置换(C)，我们得到  $dv$ 。因此，

$$dv = \tau f(u, t) du f(v, t) dv dx \psi(u, v, x)$$

在这里我们再次保持  $x$  不变，并对  $u$  和  $v$  在所有可能值上进行积分。

$$\tau dx \iint f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv$$

因此，它是在时间  $\tau$  内单位体积内的碰撞次数，碰撞后一个分子的动能位于  $x$  和  $x + dx$  之间，这就是之前我们称之为  $\int dv$  的数量。

（有人可能会认为我们忘记了那些碰撞，导致其中一颗分子的动能落在  $x$  到  $x + dx$  之间。对于这样的碰撞，让  $u = u_1$ ， $v = v_1$ 。由于我们对  $u$  和  $v$  进行了所有可能值的积分，我们已经包含了一个碰撞，即  $u = u_1$  和  $v = v_1$ ，并且第一颗分子的动能落在  $x$  和  $x + dx$  之间，但这正是我们担心忘记的情况。因为我们称哪颗分子为第一颗，哪颗为第二颗并不重要，所有这些碰撞在我们的积分中都得到了考虑，如果我们只是将  $u$  和  $v$  互换写入。如果想要添加一个第二个积分，其中包含了那些碰撞后第二颗分子的动能落在  $x$  到  $x + dx$  之间的情况，那么他必须不用互换地取  $u$  和  $v$  的值——也就是将  $v$  从零（或者从  $x - u$  开始）积分到  $u$ ，然后将  $u$  从零积分到无穷。只有那些碰撞后两颗分子的动能都落在  $x$  到  $x + dx$  之间的情况没有计算两次，但这不是错误，因为这种情况的数量是一个更高阶的无穷小。）

因此我们有：

$$\int dv = \tau dx \iint f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv \quad (6)$$

现在涉及到双重积分的限制问题。

（如果我们按照脚注中指示的方法确定限制条件，我们得到以下不等式：

$$u \geq 0, v \geq 0, u + v - x \geq 0$$

现在如果我们引入一些任意的新变量  $p$  和  $q$ ，则众所周知：

$$dp dq = \sum \pm \frac{dp}{dx} \frac{dq}{dv} du dv$$

在我们设  $p = u + v - x, q = u$  的特殊情况下，函数行列式等于 1（当然要取为正）。

此外，在  $v = p + x - q$  这种情况下，公式(6)变为：

$$\int dv = \tau dx \iint f(q, t) f(p + x - q, t) \psi(q, p + x - q, x) dp dq$$

决定限制条件的不等式变为：

$$q \geq 0, p + x - q \geq 0, p \geq 0$$

现在，如果我们在不等式中也使用相同的标签，那么我们可以随意标记积分中的变量。 如果我们将字母  $p$  和  $q$  更改为  $x'$  和  $\xi$ ，那么我们就得到：

$$\int dv = \tau dx \iint f(\xi, t) f(x + x' - \xi, t) \psi(\xi, x + x' - \xi, x) dx' d\xi$$

决定限制条件的不等式变为：

$$x' \geq 0, \xi \geq 0, x + x' - \xi \geq 0$$

因此，我们又回到了确定公式(3)中限制的不等式。如果我们在积分符号上附加适当的限制，最后一个公式与文本中的等式(11)一致，这样我们就通过更快的方法得到了这个结果。)

一般来说，当  $u > x$  时， $v$  可以取从零到无穷大的所有值。但如果  $u < x$ ，那么  $v$  不能小于  $x - u$ ，否则  $u + v - x$ ，即两个分子在碰撞后的动能，将为负值。因此，如果  $u < x$ ， $v$  可以取从  $x - u$  到无穷大的所有可能值。因此， $u$  积分必须分成两部分，第一部分从零到  $x$ ，第二部分从  $x$  到无穷大。在第一个积分中， $v$  从  $x - u$  积到无穷大，在第二个积分中， $v$  从零积到无穷大。因此，当正确确定了积分限制时，公式(6)变为：

$$\begin{aligned} \int dv = \tau dx \int_0^x \int_{x-u}^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) dudv \\ + \tau dx \int_x^{\infty} \int_0^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) dudv \end{aligned} \quad (7)$$

现在，我们用新的变量来代替  $v$ ，

$$w = u + v - x \quad (8)$$

即  $v = x + w - u$ 。由于在  $v$  的积分中， $u$  和  $x$  被认为是常数，根

据公式(8)，得到  $dw = dv$ 。因此，使用正确的  $w$  积分限定方式可以得到：

$$\begin{aligned} \int dv = & \tau dx \int_0^x \int_0^\infty f(u, t) f(x + w - u, t) \psi(u, x + w - u, x) du dw \\ & + \tau dx \int_x^\infty \int_{u-x}^\infty f(u, t) f(x + w - u, t) \psi(u, x + w - u, x) du dw \end{aligned} \quad (9)$$

由于这些积分只是一系列碰撞的总和，我们可以毫无困难地反转积分顺序。因此，公式(9)中的第一个双重积分变为：

$$\int_0^\infty \int_0^x f(u, t) f(x + w - u, t) \psi(u, x + w - u, x) dw du \quad (10)$$

对于第二个积分，确定新的积分限并不那么简单。我们将通过几何考虑来完成它，我们在横轴  $OU$  上表示  $u$  的值，在纵轴  $OW$  上表示  $w$  的值。在这个积分过程中， $x$  是常数。我们让  $OA = x$ ，并通过  $A$  点画出两条平行于  $OW$  的无限直线  $AB$ ，以及倾斜  $45^\circ$  与坐标轴相交的直线  $AC$ 。在公式(9)的第二个双重积分中，我们需要对  $u$  从  $x$  到无穷大进行积分，即从点  $A$  到无穷大，另外对  $w$  从  $u - x$  到无穷大进行积分，即从直线  $AC$  到无穷大。因此，总的积分范围应该是  $AB$  和  $AC$  组成的无边界三角形上。现在，如果我们首先对  $u$  进行积分，然后再对  $w$  进行积分，这样确定限制就变得很容易了。对于给定的  $u$ ，比如说  $u$  在  $OW$  轴上取  $OD$ ， $D$  在  $AB$  上水平投射为  $E$ ，在  $AC$  上投射为  $F$ ，我们想要将  $u$  从  $DE$  积分到  $DF$ ，因此从



$x$  积分到  $x+w$ ，从而使得  $w$  的积分范围从零到无穷大。公式(9)中的第二个双重积分变为：

$$\int_0^{\infty} \int_x^{x+w} f(u,t) f(x+w-u,t) \psi(u, x+w-u, x) dw du$$

现在，这可以与第一个项，公式(10)，合并成一个双重积分。（顺便说一下，第一个项代表我们无限长矩形 WOAB 的积分。）重新组合这两个双重积分，得到：

$$\int dv = \tau dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+w} f(u,t) f(x+w-u,t) \psi(u, x+w-u, x) dw du$$

为了使我们的表达式与式(3)中给出的  $\int dn$  形式一致，我将用  $x'$  代替  $w$ ，用  $\xi$  代替  $u$ 。众所周知，在一个定积分中，被积变量可以随意标记，只要上下限保持不变。因此我们得到：

$$\int dv = \tau dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(\xi,t) f(x+x'-\xi,t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx' d\xi \quad (11)$$

在我们将找到的  $\int dn$  和  $\int dv$  的两个值代入方程(5)之前，我们将再次转换这个方程。我们根据泰勒定理展开其左边：

$$f(x,t)dx + \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} \tau dx + A\tau^2 dx = f(x,t)dx - \int dn + \int dv$$

其中  $A$  是某个有限量，因此：

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \frac{\int dv}{\tau dx} - \frac{\int dn}{\tau dx} - A\tau$$

因此，在替换  $\int dn$  和  $\int dv$  的值(3)和(11)后，我们得到：

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = & \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(\xi,t) f(x+x'-\xi,t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx' d\xi \\ & - \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x,t) f(x',t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi - A\tau \end{aligned}$$

由于除了  $A\tau$  之外的一切都是有限的，因此后者可以忽略不计。此外，两个积分可以合并成一个，因为在两者中，积分的变量和上限都是相同的。因此我们得到：

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = & \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} \left[ f(\xi,t) f(x+x'-\xi,t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) \right. \\ & \left. - f(x,t) f(x',t) \psi(x, x', \xi) \right] dx' d\xi \end{aligned} \quad (12)$$

这是所需的偏微分方程，它决定了函数  $f$  的变化规律。它还需要进行一次变换，我们利用函数  $\psi$  的性质，对于任意的  $x$ 、 $x'$  和  $\xi$ ，该函数由以下两个方程表示，

$$\psi(x, x', \xi) = \psi(x', x, x+x'-\xi) \quad (13)$$

$$\sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) = \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x) \quad (14)$$

当然其中所有的根都应取为正号， $\psi$  的值也是基本上是正量。这两个方程中的第一个很容易证明。让  $dn'$  表示在单位体积内发生的在非常短的时间间隔内（先前用  $\tau$  表示）的碰撞次数，这些碰撞发生在以下情况下：在碰撞之前第一个分子的动能介于  $x'$  和  $x'+dx'$  之间，第二个分子的动能介于  $x$  和  $x+dx$

之间，在碰撞之后第一个分子的动能介于  $x + x' - \xi - d\xi$  和  $x + x' - \xi$  之间。这个碰撞的特点如下：

$$\begin{array}{ccc}
 & a & b \\
 \text{before} & x', x' + dx' & x, x + dx \\
 \text{after} & x + x' - \xi - d\xi, x + x' - \xi & 
 \end{array} \quad (D)$$

然后  $dn'$  可以通过从先前用  $dn$  表示的数量中简单地交换标签来找到。实际上，比较表(D)和(A)，我们可以得出：

$$x \rightarrow x', x' \rightarrow x, \xi \rightarrow x + x' - \xi - d\xi, dx \rightarrow dx', dx' \rightarrow dx$$

如果在公式(2)中进行这些替换，就会得到：

$$dn' = \tau f(x', t) dx' f(x, t) dx d\xi \psi(x', x, x + x' - \xi - d\xi) \quad (15)$$

碰撞后一个分子的动能位于  $x + x' - \xi - d\xi$  和  $x + x' - \xi$  之间，那么另一个分子的动能就位于  $\xi$  和  $\xi + d\xi$  之间。因此，我们可以用以下方式代替表(D)来描述我们的碰撞：

$$\begin{array}{ccc}
 & a & b \\
 \text{before} & x', x' + dx' & x, x + dx \\
 \text{after} & & \xi, \xi + d\xi
 \end{array}$$

现在我们可以看到，这与表(A)所描述的碰撞完全相同。显然，无论我将哪个分子称为第一个(a)，哪个称为第二个(b)，都不会有任何影响。由于这两种类型的碰撞是相同的，它们的数量必须相等，因此  $dn = dn'$ 。如果我们将公式(2)和(15)中的两个值相等，并消去公共因子，我们得到：

$$\psi(x, x', \xi) = \psi(x', x, x + x' - \xi - d\xi)$$

在这里，因为  $\psi$  不能是不连续的，且与有限量相比，微分  $d\xi$

可以忽略不计，因此我们得到方程(13)。

公式(14)的证明更加困难。这个证明首先由麦克斯韦给出，尽管形式有些不同。然后我对其进行了相当广义的推广，并且得出它是雅可比迭代原理的一个特例。因此，我不必在这里给出证明，可以假设它已知。我只想提一下，在证明中假设两个物质点之间的力是它们之间距离的函数，作用在它们连线的方向上，并且作用和反作用是相等的。这些假设也是下面计算的有效性所必需的。考虑到(14)，我们可以从方程(12)中的括号中提取一个公共因子 $\psi$ ，并得到：

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x,x',\xi) dx' d\xi \quad (16)$$

这正是描述函数 $f(x,t)$ 变化的基本方程。我再次提醒，根据上下文，根应取为正数，并且 $\psi$ 和 $f$ 本质上是正量。如果我们暂时令：

$$f(x,t) = C\sqrt{x}e^{-hx}$$

这里 $C$ 和为常数，同样的就有：

$$f(x',t) = C\sqrt{x'}e^{-hx'}, f(\xi,t) = C\sqrt{\xi}e^{-h\xi}$$

$$f(x+x'-\xi,t) = C\sqrt{x+x'-\xi}e^{-h(x+x'-\xi)}$$

此时方程(16)中括号中的表达式消失，因此 $\partial f(x,t)/\partial t = 0$ 。这不过是按照我们现在的符号转写的麦克斯韦的证明。如果在

任何时间点的状态分布由公式确定  $f(x,t) = C\sqrt{x}e^{-hx}$ ，即  $\partial f(x,t)/\partial t = 0$ ，那么在时间的进程中这个分布不再改变。这就是麦克斯韦证明的内容，但是我们现在将在更加普遍的范畴考虑这个问题。我们假设动能分布最初是完全随机的，并且我们将思考它在时间的进程中如何变化。它的变化由偏微分方程(16)确定。正如我们后面将看到的那样，如果将双重积分替换为许多项的和，这个偏微分方程可以转化为一组普通微分方程。事实上，这样的双重积分不过是无穷多项的和的一种简写表示。这样，对于普通微分方程系统的计算方法更直观清晰。然而，我一开始不会进行这种求和和积分的交换，以免看起来这对我们定理的证明是必要的。这个证明可以在不放弃积分微积分符号的情况下进行。只是为了更好地理解，我们才在最后使用求和公式。

我们首先给出一个定理的证明，这个定理是我们目前研究的基础：当在定积分中出现的函数  $f(x,t)$  满足偏微分方程(16)时，其数量永远不会增加。

$$E = \int_0^{\infty} f(x,t) \left\{ \ln \left[ \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \right] - 1 \right\} dx \quad (17)$$

在公式(17)的右侧，需要对  $x$  从零到无穷积分。因此  $E$  的取值不依赖于  $x$ ，而只依赖于  $t$ 。由于  $t$  不出现在积分的限制中，我们可以通过对积分号下的量进行关于  $t$  的求偏导，而保持  $x$  不变，来得到时间导数  $dE/dt$ 。

这种微分，非常容易进行：

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \ln \left[ \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \right] \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} dx$$

（值得注意的是我所阅读的英文版文章，在开头 H 定理和此处的  $\ln \left[ \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \right]$  均写成  $\ln \left[ \frac{f(x,t)}{x} \right]$ ，根据后面的求偏导得到的公式应为  $\ln \left[ \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \right]$ ，不知是否为印刷问题，后续会进行更正。）

我们假设  $f(x,t)$  满足方程(16)。如果我们从这个方程中替换  $\partial f(x,t)/\partial t$  的值，那么我们得到

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \ln \left[ \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \right] dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} \left[ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi$$

由于在对  $x'$  和  $\xi$  进行积分时，要保持量  $x$  不变，因此我们也可以将对数放在接下来的两个积分符号下，并写成：

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} \ln \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \left[ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi \quad (18)$$

现在要进行的转换表达的真实含义，只有在我们用求和代替积分时才会完全显示出来。那时将会看到所有下面对积分的转换实际上都不过是求和顺序的变化，同时也将清楚为什么这些求和顺序的变化是必要的。然而，在这一点上我不

会进一步讨论这个问题，只会尽快进行所需定理的证明，即  $E$  不能增加。在方程(18)中，我们可以先对  $x'$  进行积分，然后再对  $x$  进行积分。

(改变积分顺序的做法是无条件可行的，因为我们完全可以直接以与得到方程(18)相同的方式推导出方程(20)、(22)和(23)。我们之所以采用变换的方法，只是为了不必重复四次得到方程(18)的论证。此外，由于被积函数的不连续性，之前在积分号下进行微分并不被允许，但这并不会破坏文中的证明，因为可以通过在公式(18)、(20)、(22)和(23)的积分范围内排除一个非常窄的区间来证明，该区间位于其中一个量  $s$ 、 $s'$ 、 $\sigma$  或  $\sigma'$  为零或无穷的地方。借助泰勒定理可以证明，如果这些量中没有一个是无穷的，也没有无穷多的不连续点，那么从 4 个  $dE/dt$  中排除的这些项的总和不可能为正。)

那么我们有：

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \ln \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \left[ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' dx d\xi \quad (19)$$

或者当我们用公式(13)中的值代替  $\psi(x, x', \xi)$ ：

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \ln \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \left[ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x', x, x+x'-\xi) dx' dx d\xi$$

我们现在将变量  $x'$  和  $x$  保持不变，但是我们引入了一个新的变量  $\xi' = x + x' - \xi$ ，这样就有  $\xi = x + x' - \xi'$ ， $d\xi = -d\xi'$ 。

然后我们得到：

$$\frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{x+x'}^0 \ln \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \left[ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x',x,\xi') dx' dx d\xi'$$

或者我们颠倒第一个积分的符号和上下限：

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \ln \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \left[ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x',x,\xi') dx' dx d\xi'$$

现在这个三重积分的构造方式与公式(18)中的相同，但是需要积分的变量已经用不同的标签标记了。但这只是表示上的区别，定积分的积分变量可以任意变化，只要积分范围保持不变即可。因此，在(19)中，我们可以用 $\xi$ 代替 $\xi'$ ，并且交换字母 $x$ 和 $x'$ 。这样我们得到：

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \ln \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \left[ \frac{f(\xi',t)}{\sqrt{\xi'}} \frac{f(x+x'-\xi',t)}{\sqrt{x+x'-\xi'}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x,x',\xi) dx dx' d\xi \quad (20)$$

两个积分(19)和(20)的同一性毫无疑问，因为它们唯一的区别在于对积分变量的表达。