

Kinetyczna teoria gazów I

Omówiona poprzednio mechanika statystyczna Gibbsa opisuje układy będące w równowadze termodynamicznej. Teraz zajmiemy się drugim filarem mechaniki statystycznej - teorią kinetyczną, która odnosi się nie tylko do układów równowagowych, lecz także do nierównowagowych. Co więcej zaś ma ambicję wyjaśnić fundamentalną kwestię, dlaczego ewolucja czasowa układów makroskopowych jest jednokierunkowa, dlaczego układy takie dążą do równowagi.

Teoria kinetyczna jest nauką niezwykle bogatą. My skupimy się na jej najprostszym, najstarszym i najlepiej rozpoznanym fragmen - klasyczną teorią kinetyczną rozrzedzonych gazów, zainicjowaną między innymi pracami Maxwella¹, a stworzoną w głównej mierze przez Boltzmana².

Będziemy przyjmować, że gaz jest rozrzedzony, to znaczy rozmiar cząstek, czy też zasięg ich wzajemnego oddziaływania jest dużo mniejszy niż średnie odległości między cząstkami. Dzięki temu zachowują się one w przybliżeniu jak cząstki swobodne, a silne oddziaływania występują jedynie w krótkich chwilach, gdy dochodzi do zderzeń. Pomijając będziemy, typowe dla cieczy, jednoczesne oddziaływania więcej niż dwóch cząstek.

Funkcja rozkładu

- Centralnym obiektem teorii kinetycznej jest funkcja rozkładu, którą oznaczać będziemy jako $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$. Wielkość

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d^3r d^3p}{(2\pi)^3} \quad (1)$$

mówi jaka jest w chwili t liczba cząstek gazu w objętości przestrzeni fazowej $\frac{d^3r d^3p}{(2\pi)^3}$ wokół punktu (\mathbf{r}, \mathbf{p}) tej przestrzeni. Należy przy tym podkreślić, że owa objętość fazowa jest infinitesimalnie mała z makroskopowego punktu widzenia, a na tyle duża mikroskopowo, że mieści się w niej wielka liczba cząstek gazu. Nie ma kłopotu z jednoczesnym spełnieniem obu warunków, jeśli uświadomimy sobie, że w jednym cm^3 powietrza w warunkach normalnych mamy aż 10^{19} atomów.

- Całka po położeniu i pędzie z funkcji rozkładu daje całkowitą liczbę cząstek układu, czyli

$$\int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi)^3} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = N. \quad (2)$$

- Zależne od czasu i położenia gęstość cząstek oraz strumień dane są wzorami

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \rho(t, \mathbf{r}), \quad (3)$$

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{p}}{m} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{j}(t, \mathbf{r}), \quad (4)$$

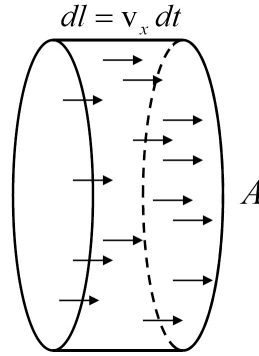
gdzie m jest masą cząstki, a $\mathbf{v} \equiv \frac{\mathbf{p}}{m}$ prędkością.

- Gaz jest rozrzedzony, więc poza krótkimi momentami zderzeń cząstka nie oddziałuje z innymi cząstkami. Jej energia zatem dana jest formułą $\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$, a gęstość energii gazu wynosi

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \epsilon_{\mathbf{p}} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \varepsilon(t, \mathbf{r}). \quad (5)$$

¹James Clerk Maxwell (1831 - 1879) - fizyk szkocki, twórca elektromagnetyzmu, jeden z inicjatorów kinetycznej teorii gazów.

²Ludwig Boltzmann (1844 - 1906) - fizyk austriacki, twórca kinetycznej teorii gazów, podał pierwsze statystyczne objaśnienie drugiej zasady termodynamiki.



Rysunek 1: Ciśnienie wywierane na powierzchnię A jest skutkiem zderzeń cząstek gazu z tą powierzchnią.

- Jeśli gaz znajduje się w zewnętrznym polu sił potencjalnych, np. w polu grawitacyjnym, i cząstki gazu poza energią kinetyczną mają energię potencjalną $v(\mathbf{r})$, wówczas

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right) f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \varepsilon(t, \mathbf{r}). \quad (6)$$

Gaz równowagowy

Przewidywania teorii kinetycznej dotyczące gazu będącego w równowadze termodynamicznej zgadzają się, oczywiście, z wynikami mechaniki statystycznej Gibbsa. Wyprowadzimy teraz jednak dwie znane już formuły opisujące gaz idealny, aby przybliżyć metody stosowane w teorii kinetycznej.

- Podstawą niemal wszelkich rozważań prowadzonych na gruncie teorii kinetycznej jest funkcja rozkładu. Zacniemy więc od określenia jej postaci w przypadku gazu równowagowego. Pamiętając jak wygląda suma statystyczna klasycznego gazu idealnego, w którym poszczególne cząstki są niezależne od siebie, domyślamy się, że równowagowa funkcja rozkładu jest proporcjonalna do $e^{-\frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{k_B T}}$. Dobierając stałą normalizacyjną tak, aby spełnić równanie (2) otrzymujemy funkcję

$$f^{\text{eq}}(\mathbf{p}) = \left(\frac{2\pi}{mk_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}}, \quad (7)$$

zwaną rozkładem Maxwella-Boltzmann. W dalszej części wykładu pokażemy, że funkcję równowagową (7) można wyznaczyć w ramach teorii kinetycznej bez odwoływania się do mechaniki statystycznej Gibbsa.

- Podstawiając funkcję (7) do równania (5) i obliczając proste całki gaussowskie znajdujemy gęstość energii gazu jako

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T \frac{N}{V}. \quad (8)$$

- Obliczymy teraz ciśnienie gazu idealnego, wykorzystując proste pojęcia mechaniczne. Ciśnienie wywierane przez gaz na ściankę naczynia o powierzchni A jest skutkiem zderzeń cząstek gazu z tą powierzchnią. Przyjmujemy, że zderzenia są elastyczne. Jeśli więc pęd cząstki wynosi przed zderzeniem $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, a powierzchnię A umieścimy w płaszczyźnie yz , to pęd po zderzeniu równy jest $\mathbf{p}' = (-p_x, p_y, p_z)$. A zatem pęd przekazany ściance naczynia wynosi $2p_x$. Zauważmy teraz, że cząstki o prędkości v_x , które trafiają w ściankę naczynia w czasie dt znajdują się, jak pokazuje Rys. 1, w objętości $dV = Av_x dt$. Pamiętając,

że ciśnienie p to siła działająca prostopadle do powierzchni przypadająca na jednostkę tej powierzchni i uwzględniając, że siła to przekaz pędu w jednostce czasu, znajdujemy znane wyrażenie

$$\begin{aligned} p &= \int_0^\infty \frac{dp_x}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{dp_y}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{dp_z}{2\pi} \underbrace{Av_x dt}_{dV} \frac{2p_x}{Adt} f^{\text{eq}}(\mathbf{p}) \\ &= 2 \left(\frac{2\pi}{mk_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \int_0^\infty \frac{dp_x}{2\pi} \frac{p_x^2}{m} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} \left(\int_{-\infty}^\infty \frac{dp_y}{2\pi} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} \right)^2 = k_B T \frac{N}{V}, \end{aligned} \quad (9)$$

gdzie skorzystaliśmy ze wzoru

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (10)$$

Całkowanie po p_x rozciąga się w wyrażeniu (9) tylko po dodatnich wartościach, aby uwzględnić jedynie cząstki zbliżające się do ścianki, a pominać te, które się oddalają.

Bezzderzeniowe równanie kinetyczne

Wyprowadzimy teraz równanie spełniane przez funkcję rozkładu, czyli równanie kinetyczne, zwane też równaniem transportu lub równaniem Boltzmannna. Początkowo pominiemy całkowicie zderzenia w gazie, uwzględnimy natomiast zewnętrzne pole sił.

- W chwili t funkcja rozkładu wynosi $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$. Po upływie krótkiego odcinka czasu dt funkcja ma postać $f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$, którą rozwijamy w szereg Taylora

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{\partial f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} dt + \nabla f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot d\mathbf{r} + \nabla_p f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot d\mathbf{p}, \quad (11)$$

gdzie ∇_p jest gradientem po zmiennych pędowych.

- Skoro pomijamy zderzenia w gazie, lecz uwzględniamy działanie siły zewnętrznej \mathbf{F} , położenia i pędy cząstek ulegają następującym zmianom po upływie czasu dt

$$d\mathbf{r} = \mathbf{v} dt = \frac{\mathbf{p}}{m} dt, \quad d\mathbf{p} = \mathbf{F} dt, \quad (12)$$

gdzie \mathbf{v} jest oczywiście prędkością cząstki. Podstawiając wzory (12) do równania (11) otrzymujemy

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) + \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_p \right) f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) dt. \quad (13)$$

- Funkcja rozkładu określa, jak pamiętamy, gęstość cząstek w przestrzeni fazowej. Ponieważ cząstki znajdujące się w chwili t w punkcie (\mathbf{r}, \mathbf{p}) przesunęły się do punktu $(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ po upływie czasu dt , to gęstość fazowa w obu punktach jest taka sama, czyli

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}), \quad (14)$$

co zastosowane do równości (11) daje poszukiwane bezzderzeniowe równanie kinetyczne

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_p \right) f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = 0. \quad (15)$$

- Gdy nie występuje siła zewnętrzna \mathbf{F} , funkcja rozkładu postaci

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = h(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{p}), \quad (16)$$

gdzie $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$, a $h(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ jest dowolną funkcją, spełnia równanie kinetyczne (15). Aby się o tym przekonać, wprowadzamy zmienną $\mathbf{s} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{v}t$ i wykonujemy prosty rachunek

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\partial s^i}{\partial t} + v^j \frac{\partial s^i}{\partial r^j} \right) \frac{\partial h(\mathbf{s}, \mathbf{p})}{\partial s^i} = \left(-v^i + v^i \right) \frac{\partial h(\mathbf{s}, \mathbf{p})}{\partial s^i} = 0, \quad (17)$$

który ten fakt potwierdza.

Rozlot gazu w próżnię

Rozwiązanie (16) wykorzystamy do opisanego następującej sytuacji. Mamy gaz, będący w równowadze termodynamicznej, zamknięty w naczyniu. W pewnej chwili t_0 usuwamy ścianki naczynia i gaz rozlatuje się w próżnię. Jak przebiega proces rozlotu?

- Aby uprościć analizę problemu, naczynie z gazem zastępujemy gaussowskim rozkładem gęstości cząstek. Początkowa funkcja rozkładu przyjmuje wówczas postać

$$f(t=0, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N}{(\sqrt{2\pi}L_0)^3} \left(\frac{2\pi}{mk_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{2L_0^2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}} = \frac{N}{(mk_B T L_0^2)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{2L_0^2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}}, \quad (18)$$

gdzie L_0 jest rozmiarem naczynia.

- Zgodnie z rozwiązaniem (16), funkcja rozkładu w chwilach czasu $t \geq 0$ wygląda następująco

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N}{(mk_B T L_0^2)^{3/2}} e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{v}t)^2}{2L_0^2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}}. \quad (19)$$

- Jeśli funkcję (19) wycalkujemy po położeniu, stwierdzamy, że rozkład pędowy, który wynosi

$$\int d^3r f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left(\frac{2\pi}{mk_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}}, \quad (20)$$

jest niezmienny czasie. Niczego innego nie należało się spodziewać, skoro cząstki gazu nie oddziałują.

- Wykonując natomiast całkowanie po pędzie, co jest nieco żmudne, znajdujemy zgodnie ze wzorem (3), zależną od czasu gęstość cząstek

$$\rho(t, \mathbf{r}) = \left(\frac{m}{2\pi(mL_0^2 + k_B T t^2)} \right)^{3/2} N \exp \left(-\frac{m \mathbf{r}^2}{2(mL_0^2 + k_B T t^2)} \right), \quad (21)$$

która scałkowana po położeniu daje, oczywiście, liczbę cząstek N . Formuła (21) pokazuje „rozpływanie się” obszaru zagęszczenia cząstek. Wielkość tego obszaru $L(t)$, określona jako dyspersja rozkładu gęstości, czyli pierwiastek z wariancji, dana jest formułą

$$L(t) \equiv \sqrt{\langle \mathbf{r}^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2} = \sqrt{L_0^2 + \frac{k_B T}{m} t^2} = \sqrt{L_0^2 + \frac{1}{3} v_T^2 t^2}, \quad (22)$$

gdzie wprowadziliśmy *średnią prędkość*, zwaną też *prędkością cieplną*, cząstek gazu zdefiniowaną równością

$$\frac{1}{2} m v_T^2 = \frac{3}{2} k_B T. \quad (23)$$

Widzimy, że, zgodnie z oczekiwaniami, im wyższa jest temperatura, tym szybsze jest tempo rozlotu.