Kinetyczna teoria gazów II

W poprzednim wykładzie wprowadziliśmy i omówiliśmy podstawowe pojęcia teorii kinetycznej. Tutaj zajmiemy się najistotniejszymi kwestiami, których teoria dotyka - wyprowadzimy równanie Boltzmanna i przebadamy jego konsekwencje, dowodząc słynne twierdzenie H.

Równanie Boltzmanna

Zderzenia cząstek gazu mają kluczowe znaczenie dla pewnych jego własności, decydują, w szczególności, o dążeniu układu do równowagi termodynamicznej. Zmodyfikujemy więc równanie kinetyczne, omówione w poprzednim wykładzie, tak aby uwzględnić zderzenia zachodzące między cząstkami gazu.

- Wyprowadzając kinetyczne równanie bezzderzeniowe

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_p\right) f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = 0, \tag{1}$$

  śledziliśmy, gdzie się znajdują i jaki mają pęd w chwili $t + \delta t$ cząstki, które w momencie t znajdowały się w punkcie $\mathbf{r}$ i miały pęd $\mathbf{p}$. Obecność zderzeń istotnie modyfikuje to rozumowanie, bowiem na skutek zderzenia cząstka praktycznie nie zmieniając położenia może nagle zmienić swój pęd.

- Naszym celem jest wyprowadzenie tzw. <u>członu zderzeniowego</u> $C(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, który określa zmianę funkcji rozkładu na skutek zderzeń, to znaczy

$$C(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \equiv \left.\frac{\partial f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t}\right|_{\text{zderzenia}}. \tag{2}$$

  Człon ten wstawimy zamiast zera do prawej strony równania (1).

- Prawdopodobieństwo na jednostkę czasu, że cząstka o pędzie $\mathbf{p}$ zderzy się z cząstką o pędzie $\mathbf{p}_1$ w chwili t i punkcie $\mathbf{r}$, a w efekcie zderzenia cząstki będą miały pędy $\mathbf{p}'$ i $\mathbf{p}'_1$, zapiszemy jako

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}\, f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}_1) \frac{d^3 p_1}{(2\pi)^3}\, W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1), \tag{3}$$

  gdzie wielkość $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$ nazywana <u>elementem przejścia</u> wyraża się wzorem

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = (2\pi)^6 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \, \frac{d\sigma}{d^3 p' d^3 p'_1}, \tag{4}$$

  w którym $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$, $\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{p}_1}{m}$ są prędkościami cząstek, więc $\mathbf{v} - \mathbf{v}_1$ jest ich prędkością względną; $\frac{d\sigma}{d^3 p' d^3 p'_1}$ jest <u>przekrojem czynnym</u> na zderzenie, w efekcie którego cząstki stanu końcowego mają pędy $\mathbf{p}'$ i $\mathbf{p}'_1$. Czynnik $(2\pi)^6$ wynika z konwencji, która każe dzielić różniczkę $d^3 p$ przez $(2\pi)^3$. Wzory (3, 4) stają się łatwo zrozumiałe, jeśli pamiętamy, że prawdopodobieństwo zderzenia na jednostkę czasu jest równe iloczynowi strumienia cząstek początkowych i przekroju czynnego na zderzenie, co faktycznie stanowi definicję przekroju czynnego.

- Podczas zderzenia energia i pęd są zachowywane, więc zachodzą równości

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_1'^2}{2m}, \qquad \mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1. \tag{5}$$

Sprawia to, że z sześciu składowych pędów $\mathbf{p}'$ i $\mathbf{p}_1'$ tylko dwie nie są określone przez prawa zachowania. Dzięki temu możemy wyrazić przekrój czynny $\frac{d\sigma}{d^3p'd^3p_1'}$ przez zwykły różniczkowy przekrój czynny $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ zdefiniowany w układzie środka masy zderzających się cząstek. Aby znaleźć ten związek, obliczymy następującą wielkość w układzie środka masy

$$\delta\Big(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}_1'^{\,2}}{2m}\Big)\,\delta^{(3)}(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_1')\;d^3p'd^3p_1'.$$

Po pierwsze zauważamy, że wielkość ta nie zależy od wyboru układu odniesienia, bowiem dwie energie i dwa pędy, które są, odpowiednio, równe sobie w jednym układzie, są również sobie równe w każdym innym. Ponadto jakobian transformacji Galileusza pędów równy jest jedności. A zatem możemy zapisać

$$\delta\Big(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}_1'^{\,2}}{2m}\Big)\,\delta^{(3)}(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_1')\;d^3p'd^3p_1' \tag{6}$$

$$=\delta\Big(\frac{\mathbf{p}_*^2}{m}-\frac{\mathbf{p}_*'^{\,2}}{2m}-\frac{\mathbf{p}_{*1}'^{\,2}}{2m}\Big)\,\delta^{(3)}(\mathbf{p}_*'+\mathbf{p}_{*1}')\;d^3p_*'d^3p_{*1}', \tag{7}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że w układzie środka masy, w którym pędy oznaczamy gwiazdką, z definicji mamy $\mathbf{p}_*=-\mathbf{p}_{*1}$. Uwzględniając własność, że $\delta(x)\,dx=1$, jeśli tylko różniczka dx zawiera punkt $x=0$, równość (7) możemy przepisać jako

$$\delta\Big(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}_1'^{\,2}}{2m}\Big)\,\delta^{(3)}(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_1')\;d^3p'd^3p_1'=\delta\Big(\frac{\mathbf{p}_*^2}{m}-\frac{\mathbf{p}_*'^{\,2}}{m}\Big)\;d^3p_*'. \tag{8}$$

Wprowadzając zmienne sferyczne i pamiętając, że

$$\delta\big(\phi(x)\big)=\frac{\delta(x-x_0)}{\left|\frac{d\phi(x_0)}{dx}\right|}, \tag{9}$$

gdzie x_0 jest jedynym rozwiązaniem równania $\phi(x)=0$, otrzymujemy

$$\delta\Big(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}_1'^{\,2}}{2m}\Big)\,\delta^{(3)}(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_1')\;d^3p'd^3p_1'=\frac{1}{2}mp_*d\Omega, \tag{10}$$

gdzie $d\Omega$ jest elementem kąta bryłowego. Znajdujemy więc ostatecznie poszukiwany związek

$$\frac{d\sigma}{d^3p'd^3p_1}=\frac{2}{mp_*}\,\delta\Big(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}-\frac{\mathbf{p}_1'^{\,2}}{2m}\Big)\,\delta^{(3)}(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_1')\frac{d\sigma}{d\Omega}. \tag{11}$$

Zauważmy, że mnożąc stronami równanie (11) przez $d^3p'd^3p_1$ otrzymujemy tożsamość

$$\frac{d\sigma}{d^3p'd^3p_1'}\,d^3p'd^3p_1'=\frac{d\sigma}{d\Omega}\,d\Omega. \tag{12}$$

- Widzimy, że wyrażenie

$$\int\frac{d^3p_1}{(2\pi)^3}\,\frac{d^3p'}{(2\pi)^3}\,\frac{d^3p_1'}{(2\pi)^3}\,f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\,f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1)\,W(\mathbf{p},\mathbf{p}_1|\mathbf{p}',\mathbf{p}_1'), \tag{13}$$

określa ubywanie na skutek zderzeń cząstek o pędzie $\mathbf{p}$. Lecz przecież w gazie występuje również proces odwrotny, zwiększający liczbę cząstek z pędem $\mathbf{p}$, w którym zderzają się cząstki o pędach $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}_1'$, a po zderzeniu cząstki mają pędy $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1$. Tak zatem człon zderzeniowy przybiera formę

$$\begin{aligned} C(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) \;=\; \int \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3}\frac{d^3p'}{(2\pi)^3}\frac{d^3p_1'}{(2\pi)^3}\Big[& f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}')\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1')\, W(\mathbf{p}',\mathbf{p}_1'|\mathbf{p},\mathbf{p}_1) \\ & - f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1)\, W(\mathbf{p},\mathbf{p}_1|\mathbf{p}',\mathbf{p}_1')\Big]. \end{aligned} \tag{14}$$

- Jeśli założyć, że oddziaływania odpowiedzialne za zderzenia w gazie są niezmiennicze przy odwróceniu kierunku upływu czasu, wówczas

$$W(\mathbf{p}',\mathbf{p}_1'|\mathbf{p},\mathbf{p}_1) = W(\mathbf{p},\mathbf{p}_1|\mathbf{p}',\mathbf{p}_1') \tag{15}$$

i człon zderzeniowy (14) upraszcza się do postaci

$$\begin{aligned} C(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) \;=\; \int \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3}\frac{d^3p'}{(2\pi)^3}\frac{d^3p_1'}{(2\pi)^3}\Big[& f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}')\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1') \\ & - f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1)\Big] W(\mathbf{p},\mathbf{p}_1|\mathbf{p}',\mathbf{p}_1'). \end{aligned} \tag{16}$$

Oddziaływania występujące w przyrodzie, poza oddziaływaniami *słabymi*, są symetryczne ze względu na zmianę kierunku czasu. W przypadku zaś oddziaływań słabych efekty asymetrii czasowej są nieduże. Uproszczona więc postać członu zderzeniowego (16) praktycznie nie ogranicza teorii.

- Uwzględniając relacje (4) i (11), człon zderzeniowy (16) można przepisać w bardziej tradycyjnej formie jako

$$C(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) = \int \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3}\, d\Omega\, |\mathbf{v}-\mathbf{v}_1|\, \frac{d\sigma}{d\Omega}\Big[f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}')\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1') - f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1)\Big]. \tag{17}$$

- Równanie kinetyczne

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla + \mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\nabla_p\Big) f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) = C(t,\mathbf{r},\mathbf{p}), \tag{18}$$

w którym człon zderzeniowy dany jest formułą (17) nosi nazwę równania Boltzmanna[1]. Ze względu na swój różniczkowo-całkowy, a do tego nieliniowy charakter - zwróćmy uwagę, że funkcja rozkładu wchodzi do członu zderzeniowego kwadratowo - równanie jest trudne do rozwiązania. Jednak najważniejszy bodaj wniosek płynący z równania - nieodwracalny wzrost entropii - można wywieść, odwołując się jedynie do jego ogólnych własności.

Entropia

- Zależną od czasu entropię definiujemy w teorii kinetycznej następująco

$$S(t) \equiv -k_B \int \frac{d^3r\, d^3p}{(2\pi)^3}\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) \ln[\hbar^3 f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})], \tag{19}$$

gdzie stała Plancka powiła się jedynie po to, aby argument logarytmu był, tak jak powinien być, bezwymiarowy.

[1] Równanie zaistniało w fizyce w 1872 roku wraz z ukazaniem się fundamentalnej pracy Ludwiga Boltzmanna *Weitere Studien über das Wärmeglechgewicht unter Gasmolekülen* (*Dalsze studia nad równowagą cieplną gazowych molekuł*).

- Jeśli podstawić do definicji (19) równowagową funkcję rozkładu

$$f^{\rm eq}(\mathbf{p}) = \left(\frac{2\pi}{mk_BT}\right)^{3/2} \frac{N}{V}\, e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_BT}}, \tag{20}$$

wprowadzoną w poprzednim wykładzie, wówczas otrzymujemy

$$S = Nk_B \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{3}{2}Nk_B. \tag{21}$$

co dokładnie się zgadza z wyrażeniem na entropię gazu doskonałego, uzyskaną w ramach mechaniki statystycznej Gibbsa przy zastosowaniu zespołu kanonicznego. Sugeruje to poprawność definicji (19).

Twierdzenie *H*

Twierdzenie H stanowi historycznie pierwszą, lecz do dziś pewnie najważniejszą próbę zrozumienia zagadki drugiej zasady termodynamiki - nieodwracalnego wzrostu entropii. Zajmiemy się teraz tym słynnym twierdzeniem[2].

- Twierdzenie H stwierdza, że entropia dana wzorem (19) jest funkcją niemalejącą, jeśli funkcja rozkładu spełnia równanie Boltzmanna (18).
- Aby dowieść twierdzenie, policzmy pochodną czasową entropii. Wychodząc z definicji (19) znajdujemy

$$\frac{dS(t)}{dt} = -k_B \int \frac{d^3r\, d^3p}{(2\pi)^3}\, \frac{\partial f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})}{\partial t}\Big[\ln[\hbar^3 f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})] + 1\Big]. \tag{22}$$

- Ponieważ funkcja rozkładu spełnia z założenia równanie Boltzmanna (18), więc

$$\frac{\partial f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})}{\partial t} = -\Big(\mathbf{v}\cdot\nabla + \mathbf{F}\cdot\nabla_p\Big) f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) + C(t,\mathbf{r},\mathbf{p}). \tag{23}$$

Podstawiając (23) do równania (22), znajdujemy człon zawierający gradient funkcji rozkładu w postaci

$$\int d^3r\, \nabla f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\Big[\ln[\hbar^3 f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})] + 1\Big], \tag{24}$$

który obliczamy, wykonując całkowanie przez części

$$\int d^3r\, \nabla f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\Big[\ln[\hbar^3 f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})] + 1\Big] = -\int d^3r\, \nabla f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}) = 0. \tag{25}$$

Nie pojawia się tutaj człon powierzchniowy, gdyż funkcja rozkładu znika, gdy $|\mathbf{r}| \to \infty$. Wynika to z normowalności tej funkcji. Z tego samego powodu znika druga całka w wyrażeniu (25). Podobnie pokazujemy, że pędowy gradient obecny w wyrażeniu (23), również nie daje wkładu do pochodnej entropii (22). Funkcja rozkładu bowiem znika także, gdy $|\mathbf{p}| \to \infty$, co również jest skutkiem jej normowalności. A zatem pochodna entropii (22) wynosi

$$\frac{dS(t)}{dt} = -k_B \int \frac{d^3r\, d^3p}{(2\pi)^3}\, C(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\, \Big[\ln[\hbar^3 f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})] + 1\Big]. \tag{26}$$

[2]Nazwa twierdzenia pochodzi od oznaczenia literą H wielkości, którą rozważano zamiast entropii. Wielkość tą, mającą przeciwny znak niż entropia (19), Boltzmann oznaczył jako E w swojej fundamentalnej pracy z roku 1872. Literę H przypuszczalnie wprowadził Henry W. Watson w drugim wydaniu swojego traktatu *Kinetic Theory of Gases* z roku 1893 i ta nazwa się przyjęła.

- Podstawiając jawny człon zderzeniowy (16) do formuły (26), uzyskujemy

$$\frac{dS(t)}{dt} = k_B \int d^3r \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3} [ff_1 - f'f'_1] \Big[\ln[\hbar^3 f] + 1 \Big] W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1), \quad (27)$$

gdzie wprowadziliśmy następujące oznaczenia

$$f \equiv f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}), \qquad f_1 \equiv f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}_1), \qquad f' \equiv f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}'), \qquad f'_1 \equiv f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}'_1). \quad (28)$$

- Dokonujemy teraz takiej zamiany zmiennych pod całką w równaniu (27), że $\mathbf{p}$ przechodzi w $\mathbf{p}_1$, a $\mathbf{p}_1$ w $\mathbf{p}$, czyli $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}_1$. Uwzględniając, że $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p} | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$, otrzymujemy

$$\frac{dS(t)}{dt} = k_B \int d^3r \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3} [ff_1 - f'f'_1] \Big[\ln[\hbar^3 f_1] + 1 \Big] W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \quad (29)$$

- Dodając stronami równania (27, 29) i dzieląc wynik przez dwa, znajdujemy

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{k_B}{2} \int d^3r \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3} [ff_1 - f'f'_1] \Big[\ln[\hbar^6 f f_1] + 2 \Big] W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \quad (30)$$

- Kolejny krok polega na zamianie parami $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}'$ i $\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}'_1$ i wykorzystaniu własności $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$. W ten sposób, formuła (30) zamienia się w

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{k_B}{2} \int d^3r \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3} [f'f'_1 - ff_1] \Big[\ln[\hbar^6 f' f'_1] + 2 \Big] W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \quad (31)$$

- Dodajemy teraz stronami równania (30, 31) i dzielimy wynik przez dwa. Tak otrzymujemy poszukiwane wyrażenie

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} &= \frac{k_B}{4} \int d^3r \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3} \qquad (32) \\ &\times [ff_1 - f'f'_1] \Big[\ln[\hbar^6 f f_1] - \ln[\hbar^6 f' f'_1] \Big] W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \end{aligned}$$

- Wprowadźmy oznaczenia $x \equiv f f_1$ i $y \equiv f' f'_1$. Ponieważ logarytm jest funkcją monotonicznie rosnącą, zachodzą relacje

$$x \geqslant y \quad \Rightarrow \quad \ln x \geqslant \ln y \qquad \text{oraz} \qquad x \leqslant y \quad \Rightarrow \quad \ln x \leqslant \ln y, \quad (33)$$

które prowadzą nas do wniosku, że

$$(x - y)(\ln x - \ln y) \geqslant 0. \quad (34)$$

Widzimy więc, że funkcja pod całką (32) jest nieujemna, gdyż element przejścia jako prawdopodobieństwo też jest nieujemny.

- Dochodzimy tedy do fundamentalnej konkluzji

$$\frac{dS(t)}{dt} \geqslant 0. \quad (35)$$

A zatem pokazaliśmy, że entropia nie maleje, o ile funkcja rozkładu spełnia równanie Boltzmanna. Spodziewamy się, że entropia osiąga maksimum, gdy funkcja rozkładu przybiera równowagową postać. Aby to pokazać, musimy rozwiązać pewien techniczny problem.

Niezmienniki zderzeniowe

- Niezmiennikiem zderzeniowym Φ nazywamy taką charakterystykę pojedynczej cząstki, że suma tych charakterystyk cząstek stanu początkowego zderzenia zachowywana jest podczas zderzenia. W przypadku zderzeń binarnych, jedynych które uwzględnia równanie Boltzmanna, można zapisać, stosując notację analogiczną do (28), następującą relację

$$\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi'_1 = 0. \tag{36}$$

Φ może być energią, pędem, a także liczbą, dowolną, lecz taką samą dla wszystkich cząstek.

- Udowodnimy teraz następującą równość

$$I \equiv \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3}\, \Phi\, C(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = 0. \tag{37}$$

- Uwzględniwszy jawną postać członu zderzeniowego (16), lewa strona równania (37) wygląda następująco

$$I = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3}\, \Phi\, [f' f'_1 - f f_1]\, W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \tag{38}$$

Dowód równości (37) przebiega bardzo podobnie do dowodu twierdzenia H.

- Na początek, pod całką w równaniu (38) zamieniamy zmienne $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}_1$ i uwzględniając, że $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p} | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$, otrzymujemy

$$I = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3}\, \Phi_1\, [f' f'_1 - f f_1]\, W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \tag{39}$$

- Dodając stronami równania (38, 39) i dzieląc wynik przez dwa, znajdujemy

$$I = \frac{1}{2} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3}\, [\Phi + \Phi_1]\, [f' f'_1 - f f_1]\, W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \tag{40}$$

- W kolejnym kroku zamieniamy parami $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}'$ i $\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}'_1$ i korzystamy z własności $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$, aby uzyskać

$$I = \frac{1}{2} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3}\, [\Phi' + \Phi'_1]\, [f f_1 - f' f'_1]\, W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \tag{41}$$

- Dodajemy teraz stronami równania (40, 41) i dzielimy wynik przez dwa. Tak znajdujemy poszukiwane wyrażenie

$$I = \frac{1}{4} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \frac{d^3p'_1}{(2\pi)^3}\, [\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi'_1]\, [f' f'_1 - f f_1]\, W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = 0, \tag{42}$$

które znika ze względu na relację (36).

Równowagowa funkcja rozkładu

Entropia osiąga maksimum, kiedy układ dochodzi do stanu równowagi termodynamicznej. A zatem warunek znikania pochodnej czasowej entropii powinien określić postać równowagowej funkcji rozkładu.

- Formuła (32) jasno pokazuje, że pochodna entropii zeruje się, jeśli
$$f f_1 = f' f_1', \tag{43}$$
co po zlogarytmowaniu daje warunek
$$\ln f + \ln f_1 - \ln f' - \ln f_1' = 0, \tag{44}$$
stwierdzający, że $\ln f$ jest niezmiennikiem zderzeniowym.

- Zakładając, że w gazie nie występuje pole sił, równowagową funkcję rozkładu zbudujemy z trzech niezmienników: energii, pędu i liczby cząstek tj.
$$\ln f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{p}) = a\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{b}\cdot\mathbf{p} + c, \tag{45}$$
czyli
$$f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{p}) = \exp\Big[a\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{b}\cdot\mathbf{p} + c\Big], \tag{46}$$
gdzie a, $\mathbf{b}$, c są parametrami.

- Parametrom tym nadamy sens fizyczny, obliczając gęstość cząstek i strumień
$$\rho = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3}\, f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{p}) = \exp\Big[-\frac{m\mathbf{b}^2}{2a} + c\Big]\Big(-\frac{m}{2\pi a}\Big)^{3/2}, \tag{47}$$
$$\mathbf{j} = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3}\, \frac{\mathbf{p}}{m}\, f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{p}) = -\frac{\mathbf{b}}{a}\exp\Big[-\frac{m\mathbf{b}^2}{2a} + c\Big]\Big(-\frac{m}{2\pi a}\Big)^{3/2}, \tag{48}$$
gdzie założyliśmy, że $a < 0$, aby istniały powyższe całki, żeby funkcja rozkładu była normowalna. Właściwie już formuła (46) sugeruje, że $a = -\beta = -\frac{1}{k_BT}$ i tak to przyjmiemy. Zakładając, że strumień ma postać
$$\mathbf{j} = \rho\,\mathbf{u}, \tag{49}$$
w której $\mathbf{u}$ jest prędkością unoszenia, stwierdzamy, że
$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{u}}{k_BT}, \qquad e^c = \rho\Big(\frac{2\pi}{mk_BT}\Big)^{3/2}. \tag{50}$$

- Zamiast zakładać postać strumienia (49), możemy równoważnie zdefiniować prędkość unoszenia jako $\mathbf{u} \equiv \mathbf{j}/\rho$.

- Równowagowa funkcja rozkładu przybiera ostateczną postać
$$\begin{aligned} f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{p}) &= \rho\Big(\frac{2\pi}{mk_BT}\Big)^{3/2}\exp\Big[-\beta\Big(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mathbf{u}\cdot\mathbf{p} + \frac{m\mathbf{u}^2}{2}\Big)\Big] \\ &= \rho\Big(\frac{2\pi}{mk_BT}\Big)^{3/2}\exp\Big[-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2}{2k_BT}\Big], \end{aligned} \tag{51}$$
gdzie po drugiej równości wprowadziliśmy prędkość $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$ zamiast pędu $\mathbf{p}$. Widzimy, że funkcję rozkładu (51) można otrzymać z funkcji (20) poprzez transformację Galileusza do układu, w którym termostat porusza się z prędkością $\mathbf{u}$.

- Jeśli przyjąć, że w gazie występuje pole sił, takie że $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla v(\mathbf{r})$, wówczas powyższe rozumowanie nieco się modyfikuje, a uzyskana równowagowa funkcja rozkładu ma formę

$$
\begin{aligned}
f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{r},\mathbf{p}) &= \rho_0 \Big(\frac{2\pi}{mk_BT}\Big)^{3/2} \exp\Big[-\beta\Big(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mathbf{u}\cdot\mathbf{p} + \frac{\mathbf{u}^2}{2m} + v(\mathbf{r})\Big)\Big] \qquad (52) \\
&= \rho_0 \Big(\frac{2\pi}{mk_BT}\Big)^{3/2} \exp\Big[-\beta\Big(\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2}{2} + v(\mathbf{r})\Big)\Big],
\end{aligned}
$$

gdzie ρ_0 nie jest gęstością cząstek, ta bowiem dana jest wzorem

$$
\rho(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3}\, f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \rho_0 \exp[-\beta v(\mathbf{r})] \tag{53}
$$

Widzimy, że w obecności pola sił równowagowa gęstość cząstek zależy od położenia.

- Na koniec zwróćmy uwagę, że funkcja rozkładu (52) spełnia równanie transportu

$$
\Big(\mathbf{v}\cdot\nabla + \mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\nabla_p\Big) f^{\mathrm{eq}}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = 0, \tag{54}
$$

czego dowodzi prosty rachunek.

Chaos molekularny

Po ukazaniu się pracy z twierdzeniem H posypały się na Boltzmanna gromy - wyprowadzenie nieodwracalnego wzrostu entropii z odwracalnych w czasie praw dynamiki budziło sprzeciw. Wkrótce zrozumiano, że źródłem nieodwracalności jest przyjęte w równaniu kinetycznym założenie o molekularnym chaosie - czego sam Boltzmann był świadom. Wyjaśnimy na czym to założenie polega.

- Wyprowadzając człon zderzeniowy równania Boltzmanna, przyjęliśmy, że prawdopodobieństwo znalezienia w chwili t w punkcie $\mathbf{r}$ cząstek o pędach $\mathbf{p}$ i $\mathbf{p}_1$ jest proporcjonalne do

$$
f(t,\mathbf{r},\mathbf{p})\, f(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_1). \tag{55}
$$

Założyliśmy więc milcząco, że cząstki są niezależne od siebie, co jest prawdą tylko w przybliżeniu. Oddziaływania bowiem korelują wzajemnie ruchy cząstek. W przypadku silnego odpychania, dla przykładu, prawdopodobieństwo znalezienia w tym samym miejscu i czasie cząstek z takimi samymi pędami będzie znacząco mniejsze niż kwadrat prawdopodobieństwa znalezienia jednej cząstki.

- Twierdzenie H należałoby więc sformułować: entropia jest niemalejącą funkcją czasu, jeśli w układzie występuje molekularny chaos.

Pchły i psy

Aby pokazać, jak kluczowa jest rola niezależnych od siebie procesów losowych dla jednokierunkowej ewolucji układu wielu ciał, małżonkowie Tatjana i Paul Ehrenfestowie sformułowali w 1907 roku zdumiewająco prosty i sugestywny model.

- Wyobraźmy sobie dwa sypiające razem zapchlone psy. Niech $N_1(t)$ będzie zależną od czasu liczbą pcheł na pierwszym psie, a $N_2(t)$ na drugim.
- Pchły wciąż skaczą i z prawdopodobieństwem na jednostkę czasu równym α pchła przeskakuje z jednego psa na drugiego.
- Przyrost liczby pcheł danego psa jest proporcjonalny do liczby pcheł drugiego, a spadek liczby pcheł jest proporcjonalny do liczby pcheł posiadanych. Tak zatem równania opisujące liczby pcheł każdego psa wyglądają następująco

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \alpha N_2(t) - \alpha N_1(t), \tag{56}$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \alpha N_1(t) - \alpha N_2(t). \tag{57}$$

- Dodając i odejmując równania stronami dostajemy

$$\frac{d}{dt}\Big(N_1(t) + N_2(t)\Big) = 0 \tag{58}$$

$$\frac{d\Delta(t)}{dt} = -2\alpha\Delta(t), \tag{59}$$

  gdzie $\Delta(t) \equiv N_1(t) - N_2(t)$. Równanie (58) mówi, że w przyjętym modelu całkowita liczba pcheł, czyli suma pcheł na obu psach, jest zachowana. Oznaczmy ją jako N. Prościutkie zaś równanie (59) daje $\Delta(t) = \Delta(0)e^{-2\alpha t}$.

- W ten sposób znajdujemy

$$N_1(t) = \frac{1}{2}\Big(N + \Delta(t)\Big) = \frac{1}{2}N + \Big(N_1(0) - \frac{1}{2}N\Big)\, e^{-2\alpha t}, \tag{60}$$

$$N_2(t) = \frac{1}{2}\Big(N - \Delta(t)\Big) = \frac{1}{2}N + \Big(N_2(0) - \frac{1}{2}N\Big)\, e^{-2\alpha t}. \tag{61}$$

  Widzimy, że całkiem niezależnie od początkowych wartości $N_1(0)$ i $N_2(0)$, układ osiągnie po czasie $t \gg \alpha^{-1}$ równowagę: $N_1(t) = N_2(t) = \frac{1}{2}N$. Psy będą równo zapchlone i dalsza ewolucja układu ustanie.