Kinetická teorie plynů

Boltzmannova kinetická rovnice – šestirozměrný fázový prostor $\{\vec q, \vec p\}$

– rozdělovací fce zavedena pomocí počtu částic $dN|_t$ v elementu fázového – jednoat. molek.
objemu $(d^3q\, d^3p)|_t$ v čase t: $dN|_t = f(\vec q, \vec p, t)\frac{(d^3q\, d^3p)|_t}{(2\pi\hbar)^3}$

– podle Liouvilleovy věty se element fázového prostoru zachovává $(d^3q\, d^3p)|_t = (d^3p\, d^3q)|_{t_0}$ (z platnosti Hamiltonových rovnic), počet částic se nemění: $dN|_t = dN|_{t_0} \Rightarrow f(\vec q, \vec p, t) = f(\vec q_0, \vec p_0, t_0)$

($\vec q, \vec p$ řešení pohybových rovnic)

– derivace podle času $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec\nabla_q f \cdot \frac{d\vec q}{dt} + \vec\nabla_p f \frac{d\vec p}{dt} = 0$

– s využitím Hamiltonových rovnic $\frac{d\vec q}{dt} = \vec\nabla_p H$, $\frac{d\vec p}{dt} = -\vec\nabla_q H$ je

$\frac{\partial f}{\partial t} = \vec\nabla_q H\, \vec\nabla_p f - \vec\nabla_p H\, \vec\nabla_q f \equiv \{H, f\}$ – Poissonova závorka

– rovnovážný stav: $\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \{H, f\} = 0 \Rightarrow f = f(H)$

– vliv srážek – počet částic v elementu fázového prostoru nemusí být konstantní: $\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$, $\frac{\partial f}{\partial t} + \vec\nabla_q f \frac{d\vec q}{dt} + \vec\nabla_p f \frac{d\vec p}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$

předpoklad: zachování energie a hybnosti při srážce, srážka v jednom bodě prostoru – nemusí být: rovnováha [illegible]

$\vec p + \vec p_1 = \vec p' + \vec p_1'$, $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon_1'$ – jednoat. molek. složky

zápis: $f(\vec q, \vec p, t) \equiv f$, $f(\vec q, \vec p_1, t) \equiv f_1$, $f(\vec q, \vec p', t) \equiv f'$, $f(\vec q, \vec p_1', t) \equiv f_1'$

– počet srážek s předáním $\vec p, \vec p_1 \to \vec p', \vec p_1'$ za jednotku času v objemu $dV = d^3\vec q$

$\frac{dV}{(2\pi\hbar)^6} w(\vec p', \vec p_1' | \vec p, \vec p_1) f f_1\, d^3\vec p\, d^3\vec p_1\, d^3\vec p'\, d^3\vec p_1'$, souvislost s účinným průřezem $\frac{w(\vec p', \vec p_1' | \vec p, \vec p_1)}{|\vec v_2 - \vec v_1|} = d\sigma(\vec p', \vec p_1' | \vec p, \vec p_1)$

označení: $w(\vec p', \vec p_1' | \vec p, \vec p_1) \equiv w$, $w(\vec p, \vec p_1 | \vec p', \vec p_1') \equiv w'$

úbytek částic v elementu fázového prostoru $\frac{dV\, d^3\vec p}{(2\pi\hbar)^6}\int w f f_1\, d^3\vec p_1\, d^3\vec p'\, d^3\vec p_1'$

přírůstek částic v elementu fázového prostoru $\frac{dV\, d^3\vec p}{(2\pi\hbar)^6}\int w' f' f_1'\, d^3\vec p_1\, d^3\vec p'\, d^3\vec p_1'$

- v důsledku souvislosti mezi dN a f

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int (w' f' f_1' - w f f_1)\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'$$

Symetrie pohybových rovnic vůči inverzi času: $w(\vec{p}', \vec{p}_1' | \vec{p}, \vec{p}_1) = w(-\vec{p}, -\vec{p}_1 | -\vec{p}', -\vec{p}_1')$

Symetrie pohybových rovnic vůči inverzi prostoru: $w(-\vec{p}, -\vec{p}_1 | -\vec{p}', -\vec{p}_1') = w(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}', \vec{p}_1')$

$\Rightarrow w(\vec{p}', \vec{p}_1' | \vec{p}, \vec{p}_1) = w(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}', \vec{p}_1')$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int w'(f' f_1' - f f_1)\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}_1'\, d^3\vec{p}'$$

z diferenciálního účinného průřezu $w'\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1' = |\vec{v} - \vec{v}_1|\, d\sigma$

je $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int |\vec{v} - \vec{v}_1| (f' f_1' - f f_1)\, d\sigma\, d^3\vec{p}_1$ → se rovnovážným rozdělením f_0

→ srovnej vůči menší rychlosti

(Př.) Pro σ = konst a malé odchylky od rovnováhy je $|\vec{v} - \vec{v}_1| \approx \bar{v}$ - střední rychlost, $\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int f_1\, d^3\vec{p} = N$ a $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} \approx N\sigma\bar{v}(f_0 - f)$, f_0 je rovnovážná rozdělovací funkce, σ účinný průřez, střední volná dráha $l = \frac{1}{\sigma N}$, střední doba mezi srážkami $\tau = \frac{l}{\bar{v}} \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} \approx -\frac{f - f_0}{\tau}$

(Př.) rovnovážná rozdělovací funkce - v rovnováze je srážkový člen nulový,

→ detailní rovnováha

$f_0' f_{01}' - f_0 f_{01} = 0$, funkce závisí pouze na energii $\varepsilon = \varepsilon(\vec{p})$ - se zákonem zachování energie $\varepsilon' + \varepsilon_1' = \varepsilon + \varepsilon_1$ je $f_0(\varepsilon) f_0(\varepsilon_1) = f_0(\varepsilon') f_0(\varepsilon + \varepsilon_1 - \varepsilon_1')$

- derivace podle ε, ε_1: $\frac{df_0}{d\varepsilon}(\varepsilon) f_0(\varepsilon_1) = f_0(\varepsilon')\frac{df_0}{d\varepsilon_1'}$

$$f_0(\varepsilon)\frac{df_0(\varepsilon_1)}{d\varepsilon_1} = f_0(\varepsilon')\frac{df_0}{d\varepsilon_1'}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{f_0(\varepsilon)}\frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{f_0(\varepsilon_1)}\frac{df_0(\varepsilon_1)}{d\varepsilon_1} = \text{konst (nezávisí na } \varepsilon)$$

$$\Rightarrow f_0 = e^{\frac{\mu - \varepsilon(\vec{p})}{kT}}$$

(integrační konstanta ze vztahu pro Ω pro klas. plyn) ne fázový prostor

entropie plynu - součet entropií jednotlivých podsystémů, počet stavů $G_j = \frac{\Delta p_j\, \Delta q_j}{(2\pi\hbar)^3}$, počet stavů částic: N_j, počet možných stavů v podsystému: $\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}$,

entropie $S_j = k \ln\Delta\Gamma_j \Rightarrow S = \sum_j S_j = k\sum_j \ln\Delta\Gamma_j = k\sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!)$,

$\ln N_j! = N \ln\frac{N}{e} \Rightarrow S = k\sum_j N_j \ln\frac{e G_j}{N_j}$ rozdělovací funkce: $N_j = f \cdot G_j$

$$S = k\sum_i f \ln\frac{e}{f}\, g_i = k\cdot\sum_i f \ln\frac{e}{f}\,\frac{\Delta r_i\,\Delta p_i}{(2\pi\hbar)^3}$$ → přechod k integrálu

$$S = \frac{k}{(2\pi\hbar)^3}\int f \ln\frac{e}{f}\, d^3\vec{p}_i\, d^3\vec{r}_i$$

Boltzmannův H-teorém - derivace entropie podle času:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{\partial}{\partial t}\left(f \ln\frac{e}{f}\right) dV\,dt\, d^3\vec{p}_i\, d^3\vec{r}_i = +\frac{k}{(2\pi\hbar)^3}\int\left(-\ln f\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t} - f\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}\right) d^3\vec{p}_i\, d^3\vec{r}_i$$

$$= -\frac{k}{(2\pi\hbar)^3}\int \ln f\,\frac{\partial f}{\partial t}\, d^3\vec{p}_i\, d^3\vec{r}_i$$

Boltzmannova rovnice: $\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v}\,\nabla_{\vec{r}} f - \vec{F}\,\nabla_{\vec{p}} f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$

první dva členy: $-\int \ln f\left(-\vec{v}\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - F\frac{\partial f}{\partial \vec{p}}\right) d^3\vec{p}\, d^3\vec{q} = \int\left(\vec{v}\,\nabla_{\vec{r}} + \vec{F}\,\nabla_{\vec{p}}\right)\left(f \ln\frac{f}{e}\right) d^3\vec{p}\, d^3\vec{r}$

$$\vec{v}\cdot\int_V \nabla_{\vec{r}}\left(f\ln\frac{f}{e}\right) d^3\vec{r} = \int_{\partial V} f \ln\frac{f}{e}\, d\vec{S}_{\vec{r}} = 0$$
$$\int_\Gamma \nabla_{\vec{p}}\left(f\ln\frac{f}{e}\right) d^3\vec{p} = \int_{\partial\Gamma} f \ln\frac{f}{e}\, d\vec{S}_{\vec{p}} = 0$$
} f nulové na fázového prostoru

ke změně entropie přispívá pouze srážkový člen: $\frac{dS}{dt} = -\frac{k}{(2\pi\hbar)^3}\int \ln f\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} d^3\vec{p}\, d^3\vec{r}$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\left(w(\vec{p},\vec{p}_1|\vec{p}',\vec{p}_1')\, f'f_1' - w(\vec{p}',\vec{p}_1'|\vec{p},\vec{p}_1)\, f f_1\right) d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'$$

obecně $\int \phi(\vec{p})\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \phi(\vec{p})\, w(\vec{p},\vec{p}_1|\vec{p}',\vec{p}_1')\, f'f_1'\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1' -$

$$-\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \phi(\vec{p})\, w(\vec{p}',\vec{p}_1'|\vec{p},\vec{p}_1)\, f f_1\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'$$

záměna označení $\vec{p} \leftrightarrow \vec{p}'$, $\vec{p}_1 \leftrightarrow \vec{p}_1'$ ve druhém integrálu

$$\int \phi(\vec{p})\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\left(\phi(\vec{p}) - \phi(\vec{p}')\right) w(\vec{p},\vec{p}_1|\vec{p}',\vec{p}_1')\, f'f_1'\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'$$

záměna označení $\vec{p} \leftrightarrow \vec{p}_1$, $\vec{p}' \leftrightarrow \vec{p}_1'$

pro zachovávající se veličiny je srážkový člen nulový

$$\int \phi(\vec{p})\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\left(\phi(\vec{p}_1) - \phi(\vec{p}_1')\right) w(\vec{p},\vec{p}_1|\vec{p}',\vec{p}_1')\, f'f_1'\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'$$

průměr výrazů: $\int \phi(\vec{p})\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{1}{2}\cdot\int\left(\phi(\vec{p}) + \phi(\vec{p}_1) - \phi(\vec{p}_1') - \phi(\vec{p}')\right) w' f' f_1'$

pro $\phi(\vec{p}) = 1$ je $\int\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1' = 0 = \int w'(f'f_1' - f f_1)\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'$

pro $\phi(\vec{p}) = \ln f$ je $\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2(2\pi\hbar)^6}\int w' f'f_1' \ln\frac{f f_1}{f'f_1'}\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'\, dV =$

$$\frac{k}{2(2\pi\hbar)^6}\int w' f f_1\, x\ln x\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'\, dV, \quad x = \frac{f_1'f'}{f_1 f}$$

$$\geq \frac{k}{2(2\pi\hbar)^6}\int w' f f_1 (1-x)\, d^3\vec{p}\, d^3\vec{p}_1\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1'\, dV = 0$$

sečtením: $\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2(2\pi\hbar)^6} \int w' f f_1 \,(x \ln x - x + 1)\, d^3p\, d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, dV$

$x \ln x - x + 1 \geq 0$, rovno 0 pro $x = 1 \Rightarrow \frac{dS}{dt} \geq 0$

- rovnovážný stav pro $x = 1$
- integrace vzhledem ke konfiguračnímu prostoru nepodstatná - stejný způsob vyšetření entropie v každém elementu konfiguračního prostoru
- pro plyn omezený v nádobě existuje horní ~~hodnota~~ mez S (odpovídající grandkanonické S), protože $\frac{dS}{dt} \geq 0$ - entropie se limitně přibližuje maximální hodnotě, pro $t \to \infty$ se plyn dostává do rovnováhy
- H-teorém ukazuje na nevratnost procesů popsaných Boltzmannovou rovnicí: paradox: Liouvilleův teorém je vratný
- řešení: předpoklad, že srážející se částice jsou nekorelované, což platí, protože pst toho, že by se 2 částice srazily 2x je malá
- název pochází z označení veličiny $H = -\frac{S}{k}$ („heat function")