New Approaches
Нови подходи

КИНЕТИЧНА ТЕОРИЯ НА ИДЕАЛНИЯ ГАЗ: ИЗВОД НА ЗАКОНА НА МАКСУЕЛ И НА БАРОМЕТРИЧНАТА ФОРМУЛА ОТ КИНЕТИЧНОТО УРАВНЕНИЕ НА БОЛЦМАН

Б. В. Тошев
Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. Строгата теория на идеалния газ води до кинетичното уравнение на Болцман. За система в термодинамично равновесие без външно поле това уравнение се трансформира в закона на Максуел за разпределението на молекулите на газа по скорости. Дали този закон остава в сила и за система с гравитация? За да бъде това вярно, е нужно разпределението на плътността на газа с височината да следва барометричната формула. Кинетичното уравнение на Болцман предоставя една рядко използвана възможност за получаване на тези две особено важни физикохимични формули.

Keywords: Boltzmann's kinetic equation, Maxwell's law, barometric formula

Увод

В основата на строгата кинетична теория на идеалния газ стои кинетичното уравнение на Болцман (Boltzmann, 1896; 1898; Больцман, 1953). Всички природни системи се намират в гравитационното поле на Земята. Кинетичното уравнение на Болцман в условията на гравитация се записва така:

$$\frac{\partial \nu f}{\partial t} + \frac{\partial \nu f}{\partial z} c - \frac{\partial \nu f}{\partial c} g = \int \sigma^2 d\psi \int \nu^2 \left(f' f'_1 - f f_1\right) |V| cos\theta d\omega_1 \qquad (1)$$

Неизвестната функция в това уравнение е νf : $\nu f d\tau d\omega$ е броят на молекулите, част от средния брой молекули ν в единица обем, които се намират в обема $d\tau$ на реалното пространство и които в същото време попадат в обема $d\omega = du dv dw$ на скоростното пространство (u, v, w са компонентите на скоростта c върху координатните оси x, y, z). Още t е време, g е земното ускорение, а за останалите означения направете справка в Toshev (2013).

При термодинамично равновесие на газа в отсъствие на гравитация,

($\frac{\partial \nu f}{\partial t} = 0; f = f(c^2)$ и $\nu = const$; $\frac{\partial \nu f}{\partial c} g = 0$, защото $g = 0$), уравнение (1) се записва като

$$f' f_1' = f f_1, \tag{2}$$

което директно води към закона на Максуел за разпределението на молекулите на газа по скорости:

$$\nu f = \nu A^3 e^{-\alpha c^2} \tag{3}$$

с α, $A = const$ при дадена темперсатура T.

Следователно законът на Максуел е условието за равновесие на газа в отсъствие на гравитация. Остава да се провери дали този закон е в сила и когато системата е във външно поле. Проверката показва, че законът на Максуел запазва вида си и при гравитация, но условието $\nu = const$ се променя в $\nu = \nu(z)$. Така уравнението на Болцман предлага малко използван начин за извод на барометричната формула

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \tag{4}$$

m е масата на молекулата, а k – константата на Болцман.

Закон на Максуел за разпределението на молекулите по скорости

След логаритмуване изразът (2) се записва във вида

$$ln f' + ln f_1' = ln f + ln f_1 \tag{2a}$$

При равновесие, поради хаотичността на движение на молекулите на газа – движение без предпочитана посока, за очакване е f да не зависи от x, y, z и t, но може да зависи от скоростта, и то от абсолютната стойност c^2. Тогава винаги може да се положи

$$\begin{gathered} f = \exp[\varphi(mc^2)], f_1 = \exp[\varphi(m{c_1}^2)], \\ f' = exp[\varphi(mc'^2)], f_1' = \exp\,[\varphi(mc_1')] \end{gathered} \tag{5}$$

При еластични удари между двойки молекули кинетичната им енергия остава постоянна:

$$\frac{1}{2}(mc^2 + mc_1^2) = \frac{1}{2}(mc'^2 + mc_1'^2) \tag{6}$$

Следователно

$$mc_1'^2 = mc^2 + mc_1^2 - mc'^2 \tag{6а}$$

Нека означим

$$mc^2 = X, mc_1^2 = Y, mc'^2 = Z \tag{7}$$

Тогава (6а) се чете

$$mc_1'^2 = X + Y - Z \tag{6б}$$

Връщайки се към (2а), с (5), (7) и (6б), получаваме

$$\varphi(X) + \varphi(Y) = \varphi(Z) - \varphi(X + Y - Z), \tag{8}$$

което след диференциране по *X*, *Y* и *Z* дава

$$\varphi'(X) = \varphi'(Y) = \varphi'(Z) \tag{9}$$

Това, че три производни на функции с различни аргументи са равни помежду си, означава, че те са постоянни и равни на една и съща константа, например $-(2\kappa T)^{-1}$.

Съпоставката на горните формули веднага дава за νf

$$\nu f = \nu A^3 \exp\left(\frac{mc^2}{2kT}\right) \tag{10}$$

Ако този израз умножим по $4\pi c^2 dc$, ще получим броя на молекулите $dn_c n_c$, част от ν,

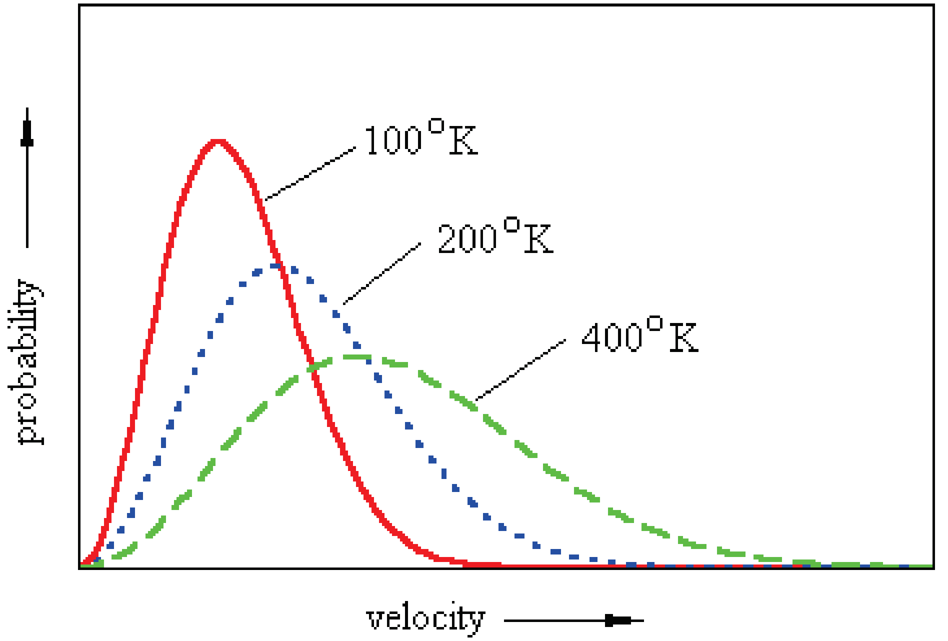
които имат скорости в интервала между c и c+dc:

$$dn_c = 4\pi A^3 c^2 \exp\left(\frac{mc^2}{2kT}\right) dc \tag{11}$$

Това е законът на Максуел (Фиг. 1).

Дали законът на Максуел остава в сила и за система с гравитация?

Представеният по-горе извод на закона на Максуел показва недвусмислено, че това равновесно разпределение на молекулите на идеалния газ по скорости е следствие на анулирането на интеграла на ударите в кинетичното уравнение на Болцман.



Фиг 1. Разпределение на молекулите на газа по скорости

$$\int \sigma^2 d\psi \int v^2 \,(f'f_1' \int \sigma^2 d\psi \int v^2 \,(f'f_1'\_f f_1)|V|cos\theta d\omega_1 = 0 \quad (12)$$

Съмнение, че валидността на закона на Максуел за равновесна система с гравитация може да се постави под въпрос, има своите основания. В този случай третият член в лявата част на кинетичното уравнение на Болцман (1) със сигурност не е равен на нула. Не е очевидно анулирането и на втория член в лявата част на уравнение (1). Това би могло да означава, че в този случай условието (12) не се изпълнява.

Невалидност на закона на Максуел означава, че послойно с височината z (прието е z=0 при морското равнище) има сепарация на молекулите по скорости – например слоевете при малките *z* съдържат по-бързите молекули, а по-високите слоеве са място на пребиваване на по-бавните молекули. И за това могат да се намерят основания. Ето как:

Нека в земната атмосфера една молекула със скорост c_1 се намира на височина z_1. При своето хаотично движение тя може да се окаже на височина $z_2 > z_1$ и там нейната скорост ще бъде $c_2 > c_1$, защото законът за запазване на енергията предполага:

$$\frac{mc_1^2}{2} + mgz_1 = \frac{mc_2^2}{2} + mgz_2 \tag{13}$$

Така може би се налага изводът, че в долните слоеве на земната атмосфера се намират по-бързите молекули и там ще бъде по-топло, а в горните слоеве на атмосферата са по-бавните молекули и там е по-студено, защото от елементарната молекулно-кинетична теория на идеалния газ е известна всекиму връзката между температурата и средната кинетична енергия на молекулите на газа. Разглежданата система обаче е равновесна (първият член в лявата част на кинетичното уравнение на Болцман със сигурност е с нулева стойност). В такъв случай горният извод влиза в дълбоко противоречие с термодинамиката, която утвърждава, че температурата в равновесната система навсякъде е една и съща. И тъй като твърденията на термодинамиката не може да се поставят под съмнение, остава да кажем, че проведените разсъждения са дефектни – техният дефект е в игнорирането на ударите между молекулите на газа, които имат своите приноси в енергетичните баланси в системата. Това не бива да се прави никога, защото именно ударите, конфликтите, взаимодействията на елементите, които изграждат макроскопската система, определят нейното поведение и са физическа причина за необратимостта на природните процеси (Toshev, 2013).

Извод на барометричната формула

Условието за валидност на закона на Максуел в равновесна система с гравитация (анулиране на интеграла на ударите (12)) предполага, че

$$\frac{\partial \nu f}{\partial z} c - \frac{\partial \nu f}{\partial c} g = 0 \tag{14}$$

Нека да видим какво се крие в това. Помнейки, че *f* зависи само от *c* (10), остава да допуснем, че ν сега ще зависи от z. Тогава от (14) веднага следва:

$$\begin{gathered} fc\frac{d\nu}{dz} = \nu g \frac{df}{dc} \\ fc\frac{d\nu}{dz} = -\nu g f c 2\frac{m}{2kT} \end{gathered} \tag{14a}$$

Така получаваме

$$\frac{d\ln\nu}{dz} = -\frac{mg}{kT} \tag{15}$$

което след интегриране и антилогаритмуване веднага дава

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \tag{16}$$

Това е *барометричната формула*.

При малка разлика във височините z и достатъчно висока температура $\frac{mgz}{kT}$ е малко число. Тогава, развивайки в ред горната формула и ограничавайки се само с първите две събираеми, формула (16) се записва така

$$\nu = \nu_0\left(1 - \frac{mgz}{kT}\right) \tag{16a}$$

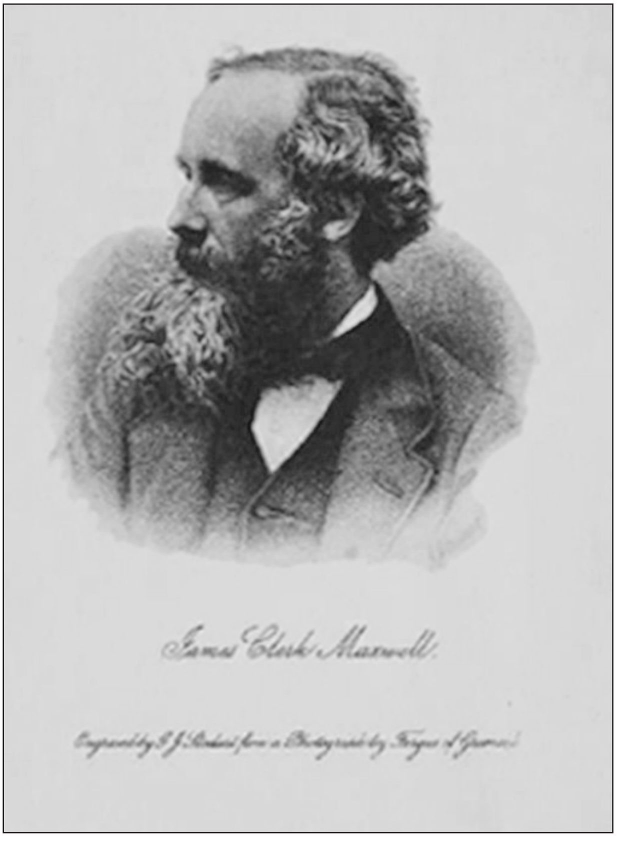
Остава да съобразим, че $\nu = \frac{p}{kT}\nu = \frac{p}{kT}$($p$–налягане), а $m\nu = \rho$ (ρ – плътност)

$$p = p_0 - \rho g z \tag{17}$$

Това е законът на Паскал.

Заключение

Методичните достойнства на тези изводи на закона на Максуел и на барометричната формула са безспорни въпреки известната им математическа обремененост. Но използваните математически манипулации са съвсем прости и тяхното усвояване ще бъде от полза в анализа на други подобни случаи. Още една бележка заслужава педагогическо внимание. Погледнете пак Фиг. 1. В Максуеловата разпределителна крива са представени всички скорости в интервала от нула до безкрайност. Относителният дял на много високите скорости дори расте при повишаване на температурата. При много високи скорости съответните молекули се освобождават от гравитацията и заминават някъде в световното пространство. Тъй като Максуеловата „опашка“ не може да се отреже, на тяхно място ще дойдат други молекули. Така земната атмосфера непрекъснато губи вещество, разсейва се. Следователно някой ден Земята ще загуби своята атмосфера и това ще бъде краят на живота върху земната повърхност – ето едно злощастно събитие, „вината“ за което е изцяло на Джеймс Кларк Максуел (Фиг. 2).



Фиг. 2. Джеймс Кларк Максуел (Niven, 1965)

ЛИТЕРАТУРА

Больцман, Л. (1953). *Лекции по теории газов.* Москва: Гос. ТТЛ.

Boltzmann, L. (1896). *Vorlesungen über Gastheorie I.* Leipzig: Johann Amrosius Bath.

Boltzmann, L. (1896). *Vorlesungen über Gastheorie II.* Leipzig: Johann Amrosius Bath.

Niven, W.D. (1965). *The scientific papers of James Clerk Maxwell.* New York: Dover.

Toshev, B.V. (2013). Second principle of thermodynamics: why are the processes in nature and society irreversible? *Chemistry, 22,* 609 – 618 [In Bulgarian].

KINETIC THEORY OF THE IDEAL GAS: DERIVATION OF THE LAW OF MAXWELL AND BAROMETRIC FORMULA FROM THE KINETIC EQUATION OF BOLTZMANN

Abstract. The rigorous theory of ideal gas leads to the Boltzmann kinetic equation. For a system in thermodynamic equilibrium, with no external field, this equation transforms into the Maxwell velocity distribution law for the gas molecules. Is this law holds for a system with gravity? It is true but then the density of the gas is not a constant as it is without gravity; thus the barometric formula is obtained. The kinetic equation of Boltzmann provides an opportunity to derive in a correct manner both of these equations. However, this approach is seldom used in teaching practice.

✉ **Professor B.V. Toshev**
Department of Physical Chemistry
University of Sofia
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: toshev@chem.uni-sofia.bg