

TERMIKA VIII

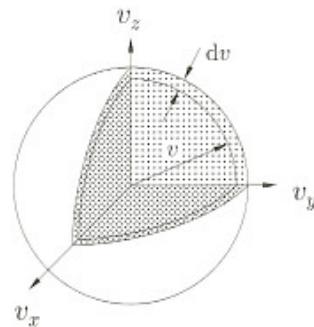
- Maxwellova rovnovážná rozdělovací funkce rychlostí
- Jouleův a Thompsonův pokus pro reálné plyny

Maxwellova rovnovážná rozdělovací funkce rychlostí

Maxwellova rychlostní rozdělovací funkce se obvykle odvozuje jako stacionární řešení Boltzmannovy kinetické/transportní rovnice. V takovém případě stacionární řešení odpovídá rovnovážnému rozdělení rychlostí. Z časových důvodů však provedu poněkud pragmatičtější odvození:

Odvození:

Zajímá nás jak se rozdělí molekuly (atomy) plynu v závislosti na rychlosti. Pro tento účel zavedu rychlostní prostor – \mathbf{v} –prostor



Okamžitá rychlosť každé molekuly (atomu) bude odpovídat bodu ve \mathbf{v} –prostoru.

Srážkami se polohy bodů budou nespojitě měnit, ale jejich hustota bude v každém místě stejná protože uvažovaný plyn je v termodynamické rovnováze.

V důsledku demokracie směrů budou polohy všech bodů rozděleny sféricky symetricky vzhledem k počátku, t.j., hustota bodů ve \mathbf{v} -prostoru musí zaviset jen na $|\mathbf{v}| \equiv v$. Hustotu můžeme psát jako $\varrho(v) = Nf(v)$ kde:

- ⊗ N je celkový počet molekul (atomů) a
- ⊗ $f(v)$ je hustota pravděpodobnosti s níž nalezneme molekulu s rychlostí v .

⇒ Počet molekul jejichž rychlosť leží v intervalu $(v, v + dv)$ je

$$dN_v = \text{hustota} \times \text{objem} = Nf(v)d^3v = Nf(v)dv_x dv_y dv_z$$

Podobně, počet molekul (atomů) jejichž rychlosti patří do intervalu $(v, v + dv)$ je dán vztahem

$$dN_v = \text{hustota} \times \text{objem} = N f(v) 4\pi v^2 dv$$

Po vydělení N dostaneme pravděpodobnost dP_v (resp. $dP_{v'}$) toho, že rychlosti molekul (atomů) jsou mezi $(v, v + dv)$ (resp. $(v', v' + dv')$)

$$dP_v = f(v) d^3v \quad \text{a} \quad dP_{v'} = f(v') 4\pi v'^2 dv'$$

(J.C. Maxwell, 1860)

Q: Čemu se rovná explicitně $f(v)$?

A: Předpokládejme, že pravděpodobnosti ve směru x , y a z jsou

$$dP_{v_x} = g_x(v_x) dv_x, \quad dP_{v_y} = g_y(v_y) dv_y, \quad dP_{v_z} = g_z(v_z) dv_z,$$

V důsledku demokracie směrů musí platit, že $g_x = g_y = g_z$. Maxwell předpokládal, že směrové pravděpodobnosti jsou nezávislé (t.j., např. pravděpodobnost rozdělení v_x nezávisí na rozdělení v_y a v_z).

$$\begin{aligned}\Rightarrow \quad dP_{\mathbf{v}} &= g(v_x)g(v_y)g(v_z)d^3\mathbf{v} \quad \wedge \quad dP_{\mathbf{v}} = f(v)d^3\mathbf{v} \\ \Rightarrow \quad f(v) &= g(v_x)g(v_y)g(v_z) \\ \Rightarrow \quad \log f(v) &= \log g(v_x) + \log g(v_y) + \log g(v_z)\end{aligned}$$

Jestliže poslední výraz prodiferencujeme podle v_x dostaneme

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{g'(v_x)}{g(v_x)}$$

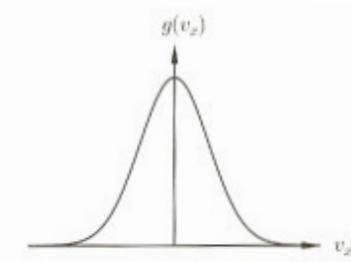
Navíc, protože $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ dostáváme

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v} \Rightarrow \frac{f'(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{g'(v_x)}{g(v_x)} \frac{1}{v_x}$$

Pravá strana (a tedy i levá) nezávisí na z , y a tudíž ani od x .

$$\Rightarrow \frac{g'(v_x)}{g(v_x)} = -\alpha v_x \Rightarrow \log g(v_x) = -\frac{\alpha v_x^2}{2} + \log A$$

Takže nakonec dostáváme



$$g(v_x) = A \exp\left(-\alpha \frac{v_x^2}{2}\right) \text{ a podobně}$$

$$g(v_y) = A \exp\left(-\alpha \frac{v_y^2}{2}\right), \quad g(v_z) = A \exp\left(-\alpha \frac{v_z^2}{2}\right)$$

\Rightarrow pro $f(v)$ platí

$$f(v) = A^3 \exp\left(-\alpha \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2}\right) = A^3 \exp\left(-\alpha \frac{\mathbf{v}^2}{2}\right)$$

Pozn I: Konstanta A se určí z normovací podmínky

$$A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) dv_x = 1 \quad ***$$

Na cvičení si ukážete, že $A = \sqrt{\alpha/2\pi}$ a $\alpha = m/k_B\Theta$, takže

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B\Theta}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B\Theta}$$

Pozn II: Podobně jako v teorii pravděpodobností, slouží i zde rozdělovací funkce $f(v)$ k nalezení středních hodnot. Například (viz cvičení)

$$\overline{v_x} \equiv \langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v) d^3v = 0$$

$$\overline{|v_x|} \equiv \langle |v_x| \rangle = 2 \int_0^{\infty} v_x f(v) d^3v = \sqrt{\frac{2k_B\Theta}{\pi m}}$$

$$\overline{v_x^2} \equiv \langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v) d^3v = \frac{k_B \Theta}{m}$$

Podobně postupujeme i při výpočtu středních hodnot funkcí $v \equiv |\mathbf{v}|$. Např.

$$\overline{v} \equiv \langle v \rangle = \int_0^{\infty} dv \int d\Omega vv^2 f(v) = \sqrt{\frac{8k_B \Theta}{\pi m}}$$

$$\overline{v^2} \equiv \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} dv \int d\Omega v^2 v^2 f(v) = \frac{3k_B \Theta}{m}$$

Pozn: Střední kinetická energie připadající na jednu molekulu (atom) v plynu je

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B \Theta$$

Tomuto vztahu se říká ekvipartiční zákon. Ukazuje, že střední kin. energie připadající na jednu molekulu (atom) závisí jen na teplotě.

Pozn: Maxwellova rozdělovací funkce se často formuluje v jazyce hybností. V tomto případě se jí také říká Maxwell-Bolzmanova rozdělovací funkce a je dána vztahem

$$f(\mathbf{p}) = C \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)$$

zde $\beta = 1/(k_B \Theta)$. Konstanta C se určí z podmínky *** a z faktu, že

$$d^3\mathbf{p} = m^3 d^3\mathbf{v} = m^3 dv v^2 d\Omega = dp p^2 d\Omega$$

kde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$

Jouleův a Thompsonův pokus pro reálné plyny

Jak již víme v J-T pokusu se protlačuje plynu v adiabaticky izolované trubici z jednoho poloprostoru (o objemu V_1) do druhého (o objemu V_2) přes porézní přepážku. Tlaky p_1 a p_2 ($p_1 > p_2$) jsou udržovány konstantní.

Z adiabatičnosti procesu \Rightarrow

$$\begin{aligned}\delta Q = 0 \Rightarrow dU = -pdV = -(p_1dV_1 + p_2dV_2) \\ \Rightarrow U_2 - U_1 = \int_{V_1,0}^{0,V_2} dU = -\int_{V_1}^0 p_1dV_1 - \int_0^{V_2} p_2dV_2 = p_1V_1 - p_2V_2 \\ \Rightarrow U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1 \Rightarrow H_2 = H_1\end{aligned}$$

Při J-T pokusu se zachovává entalpie.

Důležitou charakteristikou J-T pokusu je změna teploty, t.j., $(\partial\Theta/\partial p)_H$

Matematické intermezzo - metoda Jacobiánů:

Přechody od jedněch nezávisle proměnných k jiným se dají v termodynamických výrazech výhodně formulovat prostřednictvím metody Jacobiánů. Definujme

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} & \frac{\partial X}{\partial y} \\ \frac{\partial Y}{\partial x} & \frac{\partial Y}{\partial y} \end{pmatrix} = -\frac{\partial(Y, X)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(y, x)}$$

Z této definicí např. dostáváme, že

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} & \frac{\partial X}{\partial y} \\ \frac{\partial Y}{\partial x} & \frac{\partial Y}{\partial y} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial V} & \frac{\partial x}{\partial W} \\ \frac{\partial y}{\partial V} & \frac{\partial y}{\partial W} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial V} & \frac{\partial X}{\partial W} \\ \frac{\partial Y}{\partial V} & \frac{\partial Y}{\partial W} \end{pmatrix} \Rightarrow \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(V, W)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(V, W)} \\ \Rightarrow \frac{1}{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}} &= \frac{\partial(x, y)}{\partial(X, Y)} \end{aligned}$$

Všimněte si, že

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} & 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial x} & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y$$

Podobné vztahy platí i pro více než dvě nezávisle proměnné. Např.

$$* \quad \left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_X = \frac{\partial(\Theta, X)}{\partial(p, X)} = \frac{\frac{\partial(\Theta, X)}{\partial(p, \Theta)}}{\frac{\partial(p, X)}{\partial(p, \Theta)}} = - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_\Theta}{\left(\frac{\partial X}{\partial \Theta} \right)_p}$$

Podobně:

$$** \quad \left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_X = \frac{\frac{\partial(Y, X)}{\partial(p, X)}}{\frac{\partial(Y, X)}{\partial(\Theta, X)}} = + \frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_X}{\left(\frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right)_X}$$

Zafixuju-li $Y = p$ dostávám

$$*** \quad \left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_X = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_X}$$

Zobecnění do více stupňů volnosti je přímočaré

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_{X_1, X_2, \dots} = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_{X_1, X_2, \dots}}$$

zde X_1, X_2, \dots jsou všechny zbylé proměnné.

!!! Pozor: fixovat X_1 samo o sobě nestačí, např.

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_{X_1, X_2} = \frac{\frac{\partial(p, X_1, Y)}{\partial(p, X_1, X_2)}}{\frac{\partial(p, X_1, Y)}{\partial(\Theta, X_1, X_2)}} = \frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial X_2} \right)_{X_1, p}}{\left(\frac{\partial(p, Y)}{\partial(\Theta, X_2)} \right)_{X_1}} = \frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial X_2} \right)_{X_1, p}}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_{X_1, X_2} \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2} \right)_{X_1, \Theta} - \left(\frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right)_{X_1, X_2} \left(\frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{X_1, \Theta}}$$

Všimněte si také, že $* + *** \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right)_p \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_\Theta} = \left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_Y \left(\frac{\partial p}{\partial Y} \right)_\Theta \left(\frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right)_p = -1 \quad !!!$$

podobně $** \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right)_X \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_X} = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_X \left(\frac{\partial p}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right)_X = +1$$

Dů: Dokažte, že pro polární transformaci: $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ platí
 $\partial(x, y)/\partial(r, \theta) = r$

a pro sférickou transformaci: $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$ a $z = r \cos \theta$ platí
 $\partial(x, y, z)/\partial(r, \theta, \phi) = r^2 \sin \theta$

Některé jednoduché aplikace: Zobecněný Mayerův vztah

$$\begin{aligned} C_V &= \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_V = \Theta \frac{\partial(S, V)}{\partial(\Theta, V)} = \Theta \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(\Theta, p)}}{\frac{\partial(\Theta, V)}{\partial(\Theta, p)}} \\ &= \Theta \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\Theta \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta} = C_p - \Theta \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\Theta \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta} \end{aligned}$$

použijeme-li vztah

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\Theta = - \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p$$

z druhé serie Maxwellových vztahů, dostaneme nakonec

$$C_p - C_V = -\Theta \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta}$$

Podobně, začneme-li ze vztahu $C_p = \Theta(\partial S / \partial \Theta)_p$ a přejdeme-li k proměnným Θ, V obdržíme znovu

$$C_p - C_V = -\Theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\Theta}$$

Dů: dokažte !! Předchozí vztah jsme si jiz dříve několikrát odvodili. Kolik způsobů odvození již znate?

Podíl izotermické a adiabatické stlačitelnosti.

$$\frac{\varepsilon_\Theta}{\varepsilon_S} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\Theta}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{\frac{\partial(V,\Theta)}{\partial(p,\Theta)}}{\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}} = \frac{\frac{\partial(p,S)}{\partial(p,\Theta)}}{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,\Theta)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \Theta}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial \Theta}\right)_V} = \frac{C_p/\Theta}{C_V/\Theta} = \kappa$$

* * *

Zpět k J-T experimentu. Protože

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \Theta}\right)_p = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta}\right)_p = K_p$$

metoda Jacobiánů implikuje

$$\frac{\partial(\Theta, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\frac{\partial(\Theta, H)}{\partial(p, \Theta)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(p, \Theta)}} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\Theta}}{\left(\frac{\partial H}{\partial \Theta}\right)_p} \Rightarrow -\left(\frac{\partial \Theta}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{K_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\Theta} \equiv \lambda$$

Veličina λ (někdy také μ_{JK}) se nazývá diferenciální J-T koeficient.

Pozn: Znaménko koeficientu λ (a tedy chladící schopnost) závisí na znaménku výrazu $(\partial H / \partial p)_{\Theta}$.

Inverzní teplota Θ_i : Je experimentálně pozorovaná kritická teplota pro kterou platí: jestliže před protlačením plynu byla teplota $\Theta_1 > \Theta_i$, potom po protlačení je teplota za prepážkou $\Theta_2 > \Theta_1$, t.j., plyn se protlačením zahřívá ($\lambda > 0$). Byla-li naopak teplota před přepážkou $\Theta_1 < \Theta_i$, potom po stlačení je $\Theta_2 < \Theta_1$, t.j., plyn se ochlazuje ($\lambda < 0$). Inverzní teplota Θ_i odpovídá teplotě kdy $(\partial H / \partial p)_{\Theta} = 0$.

Pozn I: Výraz $(\partial H / \partial p)_{\Theta} = 0$ může být přepsán v jednoduchém tvaru. Ze vztahu

$$\begin{aligned} dH &= \Theta dS + V dp = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\Theta} dp + \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_p d\Theta + V dp \\ &= \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_p d\Theta + \left[\Theta \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\Theta} + V \right] dp \\ \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{\Theta} &= \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\Theta} + V \end{aligned}$$

Navíc z druhé série Maxwellových vztahů máme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\Theta} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p$$

takže celkově

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{\Theta} = -\Theta \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p + V = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = \frac{V}{\Theta}$$

Pro Van der Waalsův plyn lze ukázat (viz cvičení), že

$$\Theta_i = \frac{2a}{Rb}$$

Pozn I: Pro ideálni plyn je $(\partial H / \partial \Theta)_p = 0$ t.j., $\lambda = 0$ a tedy IP si při J-T experimentu udržuje *konstantní* teplotu.

${}^4\text{He}$	H_2	N_2	Ar	CO_2
43	204	607	794	1275

Θ_i pro některé standardní plyny

Pozn III: J-T experiment sloužil v dřívějších dobách jako nástroj ke schlazovéní/zkapalňování plynů. Dnes jsou mnohem efektivnější kriogenní metody.