

## TERMIKA VIII

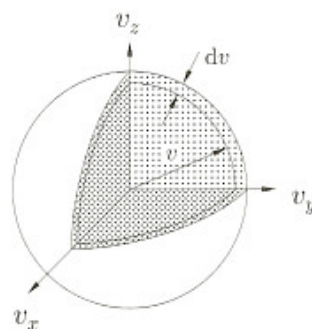
- Maxwellova rovnovážná rozdělovací funkce rychlostí
- Jouleův a Thompsonův pokus pro reálné plyny

## 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 rychlost 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 záviset jen na  $|\mathbf{v}| \equiv v$ . Hustotu můžeme psát jako  $\rho(v) = Nf(v)$  kde:

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

⇒ Počet molekul jejichž rychlost leží v intervalu  $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$  je

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

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  $dP_{\mathbf{v}}$  (resp.  $dP_v$ ) toho, že rychlosti molekul (atomů) jsou mezi  $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$  (resp.  $(v, v + dv)$ )

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

(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  $v_z$ ).

$$\Rightarrow dP_{\mathbf{v}} = g(v_x)g(v_y)g(v_z)d^3\mathbf{v} \quad \wedge \quad dP_{\mathbf{v}} = f(v)d^3\mathbf{v}$$

$$\Rightarrow f(v) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

$$\Rightarrow \log f(v) = \log g(v_x) + \log g(v_y) + \log g(v_z)$$

Jestliže poslední výraz prodiferencujeme podle  $v_x$  dostaneme

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

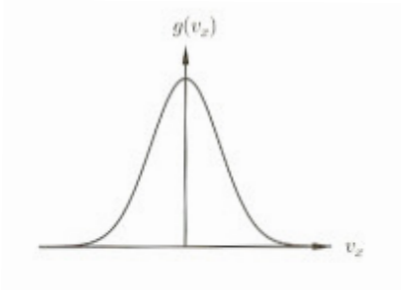
Navíc, protože  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  dostáváme

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

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

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

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

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

**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)

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

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

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

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

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

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

**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 molukulu (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 plyn 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  $\Rightarrow$

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = -pdV = -(p_1 dV_1 + p_2 dV_2)$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 = \int_{V_1,0}^{0,V_2} dU = - \int_{V_1}^0 p_1 dV_1 - \int_0^{V_2} p_2 dV_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1$$

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 jedné 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

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

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.

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

Podobně:

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

Zafixuju-li  $Y = p$  dostávám

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

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  $** \Rightarrow$

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

**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](#)

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

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  $C_p = \Theta \left( \frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_p$  a přejdeme-li k proměnným  $\Theta, V$  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 již dříve několikrát odvodili. Kolik způsobů odvození již znáte?

Podíl izotermické a adiabatické stlačitelnosti.

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

\*\*\*

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  $\lambda$  (někdy také  $\mu_{JK}$ ) se nazývá diferenciální J-T koeficient.

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

Inverzní teplota  $\Theta_i$ : 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 protlačení zahřívá ( $\lambda > 0$ ). Byla-li naopak teplota před prepážkou  $\Theta_1 < \Theta_i$ , potom po stlačení je  $\Theta_2 < \Theta_1$ , t.j., plyn se ochlazuje ( $\lambda < 0$ ). Inverzní teplota  $\Theta_i$  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

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

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

<sup>4</sup> He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>
43	204	607	794	1275

$\Theta_i$  pro některé standardní plyny

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