

ZDZISŁAW SZYMAŃSKI

RÓWNANIE BOLTZMANN I JEGO ZNACZENIE
W TEORII GAZÓW

ROZPRAWY
INŻYNIERSKIE
XXXV

SPIS TREŚCI

Uwagi dotyczące oznaczeń	Str.
Uwagi wstępne	503
1. Różne ujęcia teorii gazów	504
2. Kinetyczna teoria gazów	505
3. Równanie Boltzmann'a i równania przenoszenia	510
4. Maxwellowskie rozwiązanie równania Boltzmann'a. Aerodynamika molekularna	516
5. Rozwiązanie równania Boltzmann'a metodą Enskog-Chapmana-Bur- netta	522
6. Zagadnienie nieodwracalności a równanie Boltzmann'a	526
7. Metoda trzynastu momentów	536
8. Równanie Boltzmann'a a fala uderzeniowa	539
9. Granice stosowalności teorii kinetycznej oraz próby ich rozszerzenia	544
	546

Uwagi dotyczące oznaczeń *)

Wektory oznaczać będziemy drukiem półgrubym; składowe wektora oznaczać będziemy zwykłym drukiem, dopisując do symbolu wskaźnik łaćniński np. u_i, a_i ($i = 1, 2, 3$), gdzie $i = 1$ odpowiada składowej wektora na osi x , $i = 2$ na osi y , $i = 3$ na osi z . Powtórzenie wskaźnika oznacza sumowanie od 1 do 3. Tak np. iloczyn skalarny $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ dwóch wektorów \mathbf{a} i \mathbf{b} zapisywać będziemy także w postaci

$$a_i b_i \equiv \sum_{i=1}^3 a_i b_i.$$

Przecinkiem oznaczać będziemy różniczkowanie względem współrzędnej x_i ($i = 1, 2, 3$) położenia. Tak np.

$$f, i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad u_{i,j} \equiv \frac{\partial u_i}{\partial x_j},$$

$$u_{k,k} \equiv \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \equiv \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_k}{\partial x_k} (\equiv \operatorname{div} \mathbf{u}).$$

Wyrażenia $\partial f / \partial \mathbf{x}$ ($\equiv \operatorname{grad} f$) oraz $\partial f / \partial \xi$ oznaczać będą wektory o składowych odpowiednio

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} (= f, i) \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial f}{\partial \xi_i} \quad (i = 1, 2, 3).$$

Wektory w przestrzeni $3N$ wymiarowej (tj. wektory o $3N$ współrzędnych) oznaczać będziemy symbolami typu \mathbf{x}^N , a składowe tego wektora symbolami $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N$.

Tensory i iloczyny diadyczne zapisywać będziemy zawsze za pomocą pisowni wskaźnikowej np.

$$p_{ij}, u_{i,j} (= \partial u_i / \partial x_j), t_{ijk}, \xi_i \xi_j \quad (i, j, k = 1, 2, 3).$$

*) Praca została przedstawiona na Kursie Naukowym Zakładu Mechaniki Ośrodków Ciągłych IPPT PAN w Międzyzdrojach w sierpniu 1954 r.

Operację symetryzacji tensora drugiego rzędu oznaczać będziemy za pomocą wężyka nad symbolem, np.

$$\widetilde{t}_{ij} = \frac{1}{2} (t_{ij} + t_{ji}), \quad \widetilde{u}_{i,j} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}).$$

Operację tworzenia tensora bezźródłowego oznaczać będziemy za pomocą kółka nad symbolem, np.

$$\overset{\circ}{p}_{ij} = p_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} p_{kk}, \quad \overset{\circ}{u}_{i,j} = u_{i,j} - \frac{1}{3} \delta_{ij} u_{kk},$$

$$\overset{\circ}{e}_i \overset{\circ}{e}_j = \xi_i \xi_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \xi_k \xi_k$$

itp., gdzie symbol K r o n e c k e r a δ_{ij} określają równania

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{jeżeli } i \neq j, \\ 1, & \text{jeżeli } i = j. \end{cases}$$

Niekiedy wystąpi konieczność użycia obu tych operacji kolejno, np.

$$\widetilde{\overset{\circ}{e}}_{ij} = \frac{1}{2} (e_{ij} + e_{ji}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} e_{kk}, \quad \widetilde{\overset{\circ}{u}}_{i,j} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} u_{kk}.$$

Całki wielokrotne zapisywać będziemy w postaci całki pojedynczej pisząc krotność całkowania przy znaku różniczki. Opuszczenie granic całkowania oznaczać będzie całkowanie w całym zakresie zmienności. Różniczkę pod znakiem całki pisać będziemy zawsze przed funkcją podcałkową. Tak więc np. oznaczenie $\int d_3 \xi f(\xi)$ oznacza całkę potrójną funkcji $f(\xi) \equiv f(\xi_x, \xi_y, \xi_z)$ po całej przestrzeni (ξ_x, ξ_y, ξ_z) .

Kreska nad symbolem oznaczać będzie średnią wielkości fizycznej. Np. symbol \bar{c}^2 oznacza średnią wielkości c^2 . Pojęcie średniej określone zostanie w p. 2.

W rachunkach operować będziemy najczęściej funkcjami położenia w przestrzeni \mathbf{x} , prędkości ξ i czasu t , a więc funkcjami postaci $f(\mathbf{x}, \xi, t)$.

Wielkości niezależne od żadnej z tych współrzędnych nazywać będziemy «stałymi». Wielkości niezależne od położenia \mathbf{x} w przestrzeni nazywać będziemy «jednorodnymi», wreszcie wielkości niezależne od czasu t «stacjonarnymi».

Uwagi wstępne

Rozważania nasze ograniczać się będą do gazów złożonych z molekuł elektrycznie obojętnych o trzech stopniach swobody (gazy jednoatomowe), działających na siebie siłami centralnymi według praw fizyki klasycznej

(tj. niekwantowej). Poza ramami niniejszego artykułu znajdują się więc zagadnienia zastosowania równania Boltzmana do zjawisk natury elektrycznej w gazach, teoria plazmy elektronowej, zjawiska związane z wymianą krętu molekuł oraz wszelkie kwantowe uogólnienia równania Boltzmana i hydrodynamiki wraz z ich ewentualnymi zastosowaniami do badań własności nadciekłego helu.

1. Różne ujęcia teorii gazów

Zjawiska zachodzące w gazach i cieczach badać możemy na ogół różnymi metodami. Do badania ogólnych praw właściwych gazom oraz do przewidywania nowych zjawisk dotychczas nieznanych służą różne teorie gazów. Posługując się różnorodnymi modelami gazu teorie te usiłują mniej lub bardziej głęboko wyjaśniać zjawiska fizyczne zachodzące w gazach. Istnieją trzy podstawowe możliwości ujęcia teorii gazów. Są to ujęcia: (1) hydrodynamiki ośrodków ciągłych, którą w dalszym ciągu nazywać będziemy hydrodynamiką klasyczną, (2) kinetycznej teorii gazów, (3) mechaniki statystycznej. Omówimy je pokrótce.

Hydrodynamika klasyczna jest teorią opartą o hipotezę ciągłości ośrodka. Spośród trzech wymienionych teorii daje ona stosunkowo najłatwiejsze metody obliczeń. W związku z tym bardzo wiele zagadnień o podstawowym znaczeniu w technice, takich jak np. zagadnienie sił działających na samolot w locie lub zjawiska związane z przepływami przez rury, znajduje wytłumaczenie wyłącznie na gruncie hydrodynamiki klasycznej. Teoria ta w swym rozwoju przechodziła szereg kolejnych etapów. Poczynając od prymitywnego modelu tzw. «gazu idealnego», poprzez stopniowe uwzględnianie ściśliwości, lepkości, zależności lepkości od temperatury itd. otrzymywano coraz to lepszy obraz rzeczywistości. Warto tu zauważyć, że współczesna hydrodynamika klasyczna przestała być teorią o charakterze wyłącznie mechanicznym i zawiera w sobie także elementy termodynamiki — nauki o cieple.

Równania hydrodynamiki klasycznej opierają się na trzech grupach założeń: (1) na prawach podstawowych mechaniki, (2) na prawach termodynamiki, (3) na szeregu dodatkowych zależności doświadczalnych, które nazwiemy prawami fenomenologicznymi.

Stosując do małej części ośrodka ciągłego (czyli — jak będziemy mówili — do «elementu» ośrodka) zasadę zachowania masy¹⁾ otrzymujemy znane równanie ciągłości

$$(1.1) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho u_i)_{,i} = 0,$$

gdzie ρ oznacza gęstość ośrodka, zaś u_i wektor prędkości przepływu.

¹⁾ Efekty relatywistyczne będziemy oczywiście pomijali.

Stosując zasadę zachowania pędu do elementu ośrodka ciągłego otrzymujemy równanie wektorowe, znane pod nazwą równania ruchu

$$(1.2) \quad \rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j u_{i,j} \right) = \rho F_i - p_{ij,j},$$

gdzie F_i oznacza wektor siły odniesionej do jednostki masy ośrodka, zaś p_{ij} tensor napięć powierzchniowych o dowolnym punkcie ośrodka. Wyrażenie znajdujące się z lewej strony równania (1.2) nosi, jak wiadomo, nazwę ilorazu substancjalnego, który oznaczają będziemy dużą literą D ; a więc

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j}.$$

Do czterech równań (1.1) oraz (1.2) dołącza się zwykle równania termodynamiki. Jednym z tych równań jest pierwsza zasada termodynamiki (zasada zachowania energii), którą zapisuje się na ogół²⁾ w postaci

$$(1.3) \quad \rho \frac{D(c_v T)}{Dt} + \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{u^2}{2} \right) = \rho F_i u_i - (p_{ij} u_i)_{,j} - q_{i,i},$$

gdzie c_v oznacza ciepło właściwe ośrodka przy stałej objętości, zaś q_i wektor strumienia ciepła. Pierwszy wyraz z lewej strony równania (1.3) oznacza wzrost energii wewnętrznej gazu, drugi zaś wzrost energii kinetycznej. Trzy wyrazy z prawej strony równania (1.3) oznaczają kolejno pracę sił objętościowych w jednostce czasu, pracę sił powierzchniowych w jednostce czasu oraz ciepło wypływające w jednostce czasu.

Drugim równaniem o podłożu termodynamicznym jest tzw. równanie stanu gazów

$$(1.4) \quad \frac{p}{\rho} = RT.$$

W tym wzorze R oznacza stałą gazową, zaś T temperaturę gazu. Ciśnienie p określa się za pomocą tensora napięć przez zależność

$$(1.5) \quad p = \frac{1}{3} p_{ii}.$$

Równania (1.1) - (1.4) wraz z dodatkowym warunkiem (1.5) stanowią układ 7 równań dla 18 następujących niewiadomych funkcji miejsca \mathbf{x} i czasu t : $\rho(\mathbf{x}, t)$, 3 składowe $u_i(\mathbf{x}, t)$, 9 składowych $p_{ij}(\mathbf{x}, t)$, $T(\mathbf{x}, t)$, $p(\mathbf{x}, t)$ 3 składowe $q_i(\mathbf{x}, t)$.

²⁾ Por. np. [31].

Do wyznaczenia tych funkcji potrzeba zatem jeszcze 11 dodatkowych równań fenomenologicznych. Wyliczymy je po kolei:

(1) założenie symetrii tensora napięć (3 równania)

$$(1.6) \quad p_{ij} = p_{ji};$$

(2) prawo Newtona dotyczące lepkości

$$\tau = \mu \frac{\Delta u}{\Delta n},$$

które przy pewnych założeniach daje pięć równań³⁾

$$(1.7) \quad p_{ij} = p \delta_{ij} - 2 \mu \tilde{u}_{i,j};$$

(3) prawo przewodnictwa cieplnego (3 równania)

$$(1.8) \quad q_i = -\lambda T_{,i},$$

gdzie λ jest współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.

Tych jedenastu dodatkowych równań tworzy łącznie z równaniami (1.1) - (1.5) układ osiemnastu równań skalarnych dla osiemnastu niewiadomych funkcji. Ten układ równań stanowi jedną z najogólniejszych metod ujęcia hydrodynamiki klasycznej⁴⁾. Istnieją tu oczywiście możliwości wprowadzania daleko idących uproszczeń, np. założenie stałej gęstości ($\rho = \text{const}$) prowadzi do bardziej abstrakcyjnego pojęcia gazu nieściśliwego. Podobnie odrzucenie współczynnika lepkości ($\mu = 0$) daje model gazu nielepkiego. Dodatkowe zaś założenie nieprzewodnictwa ($\lambda = 0$) pozwala po prostych rachunkach na zastąpienie równania (1.3) przez równanie adiabaty itd.

Dlaczego rozwiązania przytoczonych powyżej równań dają wyniki niezawsze zgodne z doświadczeniem?

Aby odpowiedzieć na to pytanie, należy zrewidować założenia, na których opiera się hydrodynamika klasyczna. Praw (1.1) - (1.4) będących zasadami dynamiki i termodynamiki kwestionować nie będziemy. Natomiast wszystkie pozostałe założenia (1.6) - (1.8) wymagają szczegółowej analizy. Tę analizę można jednak konsekwentnie przeprowadzić jedynie wtedy, jeżeli wyjdzie się poza ramy hydrodynamiki klasycznej opartej na pojęciu ośrodka ciągłego. Można to uczynić na gruncie kinetycznej teorii gazów.

Kinetyczna teoria gazów oparta jest na modelu gazu złożonego z wielkiej ilości drobnych molekuł znajdujących się w ustawicznym ruchu. Za-

³⁾ Mamy tu właściwie 6 równań, ze względu jednak na warunek (1.5) tylko 5 z nich jest niezależnych.

⁴⁾ Można by tu podać dalsze uogólnienia polegające np. na uzależnieniu współczynników c_v , μ , λ od innych wielkości.

miast osiemnastu makroskopowych funkcji (w dalszym ciągu nazywać je będziemy funkcjami hydrodynamicznymi), którymi operuje hydrodynamika klasyczna, w teorii kinetycznej używa się jednej funkcji siedmiu zmiennych $f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t)$ (gdzie \mathbf{x} oznacza wektor położenia, $\boldsymbol{\xi}$ wektor prędkości molekuly, a t czas), którą nazywać będziemy w dalszym ciągu funkcją rozkładu lub, gdy zajdzie tego potrzeba, dokładniej — kinetyczną funkcją rozkładu. Znaczenie fizyczne tej funkcji jest następujące. Weźmy pod uwagę element objętości w przestrzeni $\delta_3 x$ otaczający punkt \mathbf{x} oraz trójwymiarowy przedział prędkości $\delta_3 \boldsymbol{\xi}$ otaczający wartość prędkości $\boldsymbol{\xi}$. Wyrażenie $f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) \delta_3 x \delta_3 \boldsymbol{\xi}$ daje ilość molekuł zawartych w chwili t w elemencie objętości $\delta_3 x$ o prędkościach zawartych w przedziale $\delta_3 \boldsymbol{\xi}$. Element $\delta_3 x$ oraz przedział $\delta_3 \boldsymbol{\xi}$ są to wielkości małe z makroskopowego punktu widzenia. W myśl jednak podstawowego założenia teorii kinetycznej ilość molekuł zawartych w elemencie $\delta_3 x$ o prędkościach z przedziału $\delta_3 \boldsymbol{\xi}$ jest bardzo duża. To założenie stanowi ograniczenie z dołu dla wymiarów elementu $\delta_3 x$ oraz przedziału $\delta_3 \boldsymbol{\xi}$. Pamiętając o tym ograniczeniu możemy jednak zastąpić je przez różniczkowe wielkości $d_3 x$ oraz $d_3 \boldsymbol{\xi}$, a samą funkcję f uważać za funkcję ciągłą (i różniczkowalną) swoich argumentów. Do wyznaczenia tej funkcji teoria kinetyczna podaje różniczkowo-całkowe równanie Boltzmana

$$(1.9) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial \xi_i} = \frac{\partial_c f}{\partial t},$$

gdzie $\partial_c / \partial t$ oznacza pewien operator całkowy, zaś F_i wektor siły (na jednostkę masy) działającej na molekuly, którego postać podamy później. Wszystkie funkcje hydrodynamiczne otrzymujemy z funkcji rozkładu f przeprowadzając proces «uśrednienia». Znajomość funkcji rozkładu pozwala więc automatycznie poznać cały hydrodynamiczny obraz zjawisk. Znajomość funkcji rozkładu dostarcza jednak znacznie więcej informacji o stanie gazu. Istotnie, hydrodynamika klasyczna pozwala na określenie ruchu elementu gazu jako całości przez wyznaczenie gęstości, prędkości, temperatury itp. wielkości odnoszących się do tego elementu. Teoria kinetyczna natomiast dostarcza ponadto wiadomości o wewnętrznej strukturze tego elementu. Znajomość funkcji rozkładu pozwala np. na określenie, ile molekuł spośród wszystkich molekuł w danym elemencie posiada z góry określoną prędkość, np. prędkość z przedziału $d_3 \boldsymbol{\xi}$ otaczającego wektor $\boldsymbol{\xi}$. Z drugiej jednak strony rozwiązanie równania Boltzmana stwarza na ogół znacznie większe trudności od rozwiązywania równań hydrodynamiki klasycznej. Przemawia to z kolei na niekorzyść kinetycznej teorii. W wielu jednak przypadkach rozwiązanie równania Boltzmana sprowadza się do rozwiązania równań hydrodynamiki klasycznej.

Trzecim wreszcie, znacznie bardziej precyzyjnym, lecz także znacznie trudniejszym ujęciem teorii gazów jest ujęcie mechaniki statystycznej. W mechanice statystycznej operuje się jedną funkcją P zależną od współrzędnych i pędów wszystkich wchodzących w grę molekuł oraz od czasu. Jeżeli przez N oznaczymy ilość wszystkich molekuł, to funkcja P zależy od $6N + 1$ zmiennych, mianowicie od $3N$ współrzędnych tworzących wektor \mathbf{x}^N , od $3N$ składowych pędów tworzących wektor \mathbf{p}^N oraz od czasu t .

Zapiszemy to krótko w postaci $P(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N, t)$.

Znaczenie fizyczne tej funkcji jest następujące. Weźmy pod uwagę elementy objętości $d_3 x_1, d_3 x_2, d_3 x_3, \dots, d_3 x_N$ otaczające odpowiednio punkty $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ oraz przedziały pędów $d_3 p_1, d_3 p_2, \dots, d_3 p_N$ otaczające pędy $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$. Iloczyn tych elementów objętości i przedziałów pędów oznaczymy przez $d_{3N} x$ oraz $d_{3N} p$. Wielkość różniczkową

$$(1.10) \quad P(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N, t) d_{3N} x d_{3N} p$$

określamy jako prawdopodobieństwo tego, że jednocześnie

molekuła «1» zajmuje położenie wewnątrz elementu $d_3 x_1$ około \mathbf{x}_1 oraz posiada pęd w przedziale $d_3 p_1$ około \mathbf{p}_1 ,

molekuła «2» zajmuje położenie wewnątrz elementu $d_3 x_2$ około \mathbf{x}_2 oraz posiada pęd w przedziale $d_3 p_2$ około \mathbf{p}_2 .

.....

molekuła « N » zajmuje położenie wewnątrz elementu $d_3 x_N$ około \mathbf{x}_N oraz posiada pęd w przedziale $d_3 p_N$ około \mathbf{p}_N .

Funkcja $P(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N, t)$ stanowi więc gęstość prawdopodobieństwa w chwili t w przestrzeni $6N$ -wymiarowej.

Jak widać z powyższego określenia, znajomość funkcji P dostarcza znacznie więcej wiadomości o stanie gazu w porównaniu ze znajomością kinetycznej funkcji rozkładu. Znajomość gęstości prawdopodobieństwa P daje mianowicie możliwość określenia jednoczesnego prawdopodobieństwa położeń i prędkości wszystkich N różnych molekuł. Prawdopodobieństwo tego, że wszystkie molekuły mają jakiegokolwiek położenia w przestrzeni i jakiegokolwiek prędkości wyrazi się całą wielkością (1.10) po całej przestrzeni $6N$ -wymiarowej. To prawdopodobieństwo jest oczywiście pewnością. Daje to tzw. warunek normalizacji dla gęstości P

$$(1.11) \quad \int d_{3N} x \int d_{3N} p P(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N, t) = 1.$$

Zmianą funkcji P w czasie i przestrzeni rządzi tzw. twierdzenie Liouville'a będące prostą konsekwencją jedynie praw mechaniki:

$$(1.12) \quad \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^N \left(F_{\alpha i} \frac{\partial P}{\partial p_{\alpha i}} + \frac{p_{\alpha i}}{m_{\alpha}} \frac{\partial P}{\partial x_{\alpha i}} \right) = 0,$$

gdzie F_{ai} oznacza wektor siły (na jednostkę masy) działającej na molekułę a , zaś m_a oznacza masę tejże molekuly (sumowanie także określa wskaźnik i , przy czym $i = 1, 2, 3$).

Należy tu podkreślić, że funkcja P ma znaczenie jedynie teoretyczne z powodu wielkiej ilości zmiennych, od których zależy. Z tej przyczyny nie tylko znalezienie, ale nawet samo wyraźne napisanie zależności P od $6N + 1$ zmiennych jest oczywiście technicznie niemożliwe⁵⁾. Z tego względu metody mechaniki statystycznej ograniczone są na razie jedynie do badania gazów w stanie równowagi. Jak się okazuje, w tym prostym przypadku ilość zmiennych wchodzących do funkcji P może się zredukować do kilku zaledwie podstawowych stałych ruchu takich, jak energia, pęd całkowity i kręt całkowity układu⁶⁾.

Precyzyjne metody mechaniki statystycznej nie znalazły natomiast na razie szerszego zastosowania w teorii gazów, nie znajdujących się w stanie równowagi.

Reasumując możemy twierdzić, że najdokładniejszą i najbardziej ogólną formą teorii gazów jest mechanika statystyczna. W dalszej kolejności należy wymienić teorię kinetyczną, w końcu zaś — hydrodynamikę klasyczną. Z drugiej strony rozwiązywanie konkretnych zagadnień rachunkowych metodami hydrodynamiki klasycznej, aczkolwiek niekiedy bardzo trudne, jest stosunkowo łatwiejsze w porównaniu z zastosowaniem metod teorii kinetycznej. Natomiast operowanie precyzyjnym aparatem matematycznym mechaniki statystycznej w odniesieniu do teorii gazów stanowi nieporównanie jeszcze większą trudność.

Równanie podstawowe (1.12) mechaniki statystycznej wynika ściśle z praw mechaniki. Jak wykazały niedawne prace (które omówimy szczegółowiej w p. 9 niniejszego artykułu), dodając do tego równania szereg założeń upraszczających można otrzymać równanie B o l t z m a n n a (1.9) jako przypadek szczególny. Tak więc oparta na równaniu B o l t z m a n n a kinetyczna teoria gazów stanowi w pewnym sensie przypadek szczególny mechaniki statystycznej. Dalsze założenia ograniczające teorię kinetyczną prowadzą do hydrodynamiki klasycznej. Rozpatrzmy to między innymi w dalszym ciągu tej pracy.

2. Kinetyczna teoria gazów

Rozpatrzmy obecnie elementarne pojęcia i zależności kinetycznej teorii gazów.

Przypuśćmy, że znana jest kinetyczna funkcja rozkładu $f(\mathbf{x}, \mathbf{\xi}, t)$ gazu złożonego z jednakowych molekuł o masach m . Jeżeli $\rho(\mathbf{x}, t)$ oznacza

⁵⁾ Tak np. ilość molekuł zawartych w 1 molu, N jest rzędu 10^{23} .

⁶⁾ Por. np. [32].

gęstość gazu w miejscu \mathbf{x} w czasie t , to wielkość

$$(2.1) \quad n(\mathbf{x}, t) = \frac{\rho(\mathbf{x}, t)}{m} \quad (2.1)$$

zwana gęstością molekularną oznacza średnią liczbę molekuł na jednostkę objętości w otoczeniu punktu \mathbf{x} w chwili t . Funkcja ta jest ciągłą (i różniczkowalną) funkcją miejsca i czasu.

Weźmy pod uwagę element objętości d_3x otaczający punkt \mathbf{x} . Jak wiemy z p. 1 funkcja rozkładu $f(\mathbf{x}, \xi, t)$ pomnożona przez d_3x oraz przez $d_3\xi$ daje ilość molekuł zawartych w objętości d_3x o prędkościach zawartych w otoczeniu $d_3\xi$ prędkości ξ . Całkowaną ilość molekuł zawartych w d_3x (o dowolnych prędkościach) otrzymamy przez całkowanie wyrażenia $f d_3x d_3\xi$ po całym obszarze prędkości ξ . Z drugiej jednak strony z definicji gęstości molekularnej n wynika, że ilość ta wynosi $n d_3x$. Mamy więc następującą podstawową zależność:

$$n d_3x = d_3x \int d_3\xi f(\mathbf{x}, \xi, t),$$

skąd

$$(2.2) \quad n(\mathbf{x}, t) = \int d_3\xi f(\mathbf{x}, \xi, t)$$

lub w innej postaci

$$(2.2.1) \quad \rho(\mathbf{x}, t) = m \int d_3\xi f(\mathbf{x}, \xi, t).$$

Weźmy dowolną skalarną, wektorową lub tensorową wielkość fizyczną $\Phi(\mathbf{x}, \xi, t)$ zależną od prędkości ξ i położenia \mathbf{x} molekuly oraz od czasu t (może to być np. pęd lub energia molekuly). Taką wielkość fizyczną nazwiemy wielkością molekularną. Znajomość funkcji rozkładu $f(\mathbf{x}, \xi, t)$ pozwala na obliczenie wartości średniej wielkości Φ w obszarze przestrzennym d_3x otaczającym punkt \mathbf{x} . Oznaczając poszukiwaną wartość średnią przez $\bar{\Phi}$ mamy równanie

$$\Sigma \Phi = n d_3x \bar{\Phi},$$

gdzie symbol $\Sigma \Phi$ oznacza sumę wartości Φ , odpowiadających wszystkim molekułom zawartym w obszarze d_3x . Wyrażenie $n d_3x$ jest to oczywiście całkowita liczba molekuł znajdujących się w obszarze d_3x . Dla obliczenia $\Sigma \Phi$ możemy posłużyć się prostą zależnością

$$\Sigma \Phi = d_3x \int d_3\xi \Phi(\mathbf{x}, \xi, t) f(\mathbf{x}, \xi, t). \quad (2.3)$$

Z tego równania wraz z równaniem poprzednim otrzymujemy wzór zasadniczy

$$(2.3) \quad \bar{\Phi}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{n} \int d_3 \xi \Phi(\mathbf{x}, \xi, t) f(\mathbf{x}, \xi, t).$$

Pokażemy obecnie, w jaki sposób wprowadza się do teorii kinetycznej różne funkcje hydrodynamiczne jako wartości średnie pewnych wielkości molekularnych. Prędkość przepływu w sensie hydromechaniki $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ określamy jako średnią wielkości

$$\Phi = \xi.$$

Mamy wtedy

$$(2.4) \quad \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \bar{\xi} = \frac{1}{n} \int d_3 \xi \xi f(\mathbf{x}, \xi, t).$$

Oprócz prędkości molekularnej ξ często bardzo używa się w teorii kinetycznej względnej prędkości molekularnej $\mathbf{c}(\mathbf{x}, \xi, t)$ wyrażającej się wzorem

$$(2.5) \quad \mathbf{c}(\mathbf{x}, \xi, t) = \xi - \mathbf{u}(\mathbf{x}, t).$$

Znaczenie fizyczne prędkości względnej \mathbf{c} jest bardzo proste: oznacza ona prędkość molekuly określoną w układzie współrzędnych (lokalnym), poruszającym się wraz z elementem gazu z prędkością $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$. Można powiedzieć, że prędkości \mathbf{c} charakteryzują ruchy «wewnętrzne» molekuli w elemencie objętości. Oczywiście mamy

$$(2.6) \quad \bar{\mathbf{c}} = \frac{1}{n} \int d_3 \xi (\xi - \mathbf{u}) f d_3 c = \bar{\xi} - \frac{1}{n} \mathbf{u} \int d_3 \xi f d_3 \xi = \mathbf{u} - \mathbf{u} = 0.$$

Obliczając średni pęd w kierunku osi x_j ($j = 1, 2, 3$) przenoszony w jednostce czasu przez molekuly na jednostkę powierzchni $d_2 \sigma$ prostopadłą do osi x_i otrzymujemy (szczegółowe rachunki podane są w pracy [1] na str. 31) tensor napięć w postaci

$$(2.7) \quad p_{ij} = m n \overline{c_i c_j} = m \int d_3 \xi \xi c_i c_j f.$$

W przypadku gazu w stanie równowagi p_{ij} staje się — jak się później przekonamy — tensorem diagonalnym o postaci

$$(2.8) \quad p_{ij} = p \delta_{ij}.$$

Stąd oczywiście

$$(2.9) \quad p = \frac{1}{3} p_{ii}.$$

gdzie p oznacza ciśnienie gazu. Definicję (2.9) ciśnienia gazu rozszerzamy na przypadek dowolnego ruchu gazu. Z wzorów (2.9) oraz (2.7) wynika zależność

$$(2.10) \quad p = \frac{1}{3} \rho \overline{c^2}.$$

Obliczymy teraz energię kinetyczną układu $n d_3 x$ molekuł znajdujących się w elemencie objętości $d_3 x$ w otoczeniu punktu \mathbf{x} . Wyrazi się ona wielkością

$$n d_3 x \overline{\frac{1}{2} m \xi^2}.$$

Ponieważ jednak

$$\overline{\xi^2} = \overline{(\mathbf{c} + \mathbf{u})^2} = \overline{c^2} + u^2,$$

to tylko co napisana wartość energii jest

$$n d_3 x \overline{\frac{1}{2} m \xi^2} = \frac{\rho d_3 x \overline{c^2}}{2} + \frac{\rho d_3 x u^2}{2} = (\overline{E_w} + E_z) d_3 x,$$

gdzie $E_z = \overline{E_z} = \rho u^2/2$ oznacza gęstość energii kinetycznej elementu gazu jako całości, czyli gęstość energii kinetycznej «zewewnętrznej». Drugi wyraz zaś $\overline{E_w} = \rho \overline{c^2}/2$ oznacza gęstość energii kinetycznej ruchów wewnętrznych molekuł gazu. W przypadku gazu złożonego z molekuł jednoatomowych nie działających na siebie (poza zderzeniami) wielkość tę utożsamia się z gęstością energii wewnętrznej (w sensie termodynamiki).

Temperaturę określa się w teorii kinetycznej jako wielkość proporcjonalną do gęstości energii wewnętrznej przypadającej na jeden stopień swobody molekuly. Oznaczając stały współczynnik proporcjonalności przez $k/2$ (gdzie k nazywa się stałą B o l t z m a n n a; $k = 1,38 \cdot 10^{-10}$ erg/stopień), mamy więc równanie określające temperaturę

$$(2.11) \quad \frac{1}{2} k T = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \overline{c^2} \right).$$

Zestawiając ten wzór ze wzorem (2.10) otrzymujemy równanie stanu gazów

$$(2.12) \quad \frac{p}{\rho} = R T,$$

gdzie stała gazowa R równa jest k/m .

Możemy wreszcie na gruncie teorii kinetycznej wprowadzić pojęcie strumienia ciepła \mathbf{q} , przepływającego w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni, jako wartość średnią iloczynu prędkości \mathbf{c} przez gęstość energii wewnętrznej E_w :

$$(2.13) \quad \mathbf{q} = n \overline{E_w \mathbf{c}} = \frac{m}{2} \int d_3 \xi \mathbf{c} c^2 f.$$

W teorii kinetycznej bardzo dużą rolę odgrywają zderzenia molekuł. Najprostszym założeniem byłoby przyjęcie modelu gazu złożonego z nieoddziaływających na siebie gładkich, sztywnych i doskonale sprężystych kulek. Głębsze wyjaśnienie natury i własności sił międzymolekularnych może nam dać jedynie mechanika kwantowa. Wszystkie te siły są oczywiście pochodzenia elektromagnetycznego, gdyż pola grawitacyjne i mezonowe nie mogą być brane w rachubę.

Potencjały tych sił wyrażane bywają na ogół⁷⁾ za pomocą różnych przybliżonych wzorów typu

$$\Phi(r) = -M e^{-r/\sigma} + N e^{-r/\rho}$$

lub też

$$\Phi(r) = -\mu r^{-6} + N e^{-r/\rho}.$$

W związku z tym, że bardzo wiele efektów fizycznych — jak się przekonano — nie wykazuje zbyt wielkiej wrażliwości na rodzaj sił oddziaływania, można z powodzeniem używać jeszcze mniej dokładnych przybliżeń. Przykładem takiego niedokładnego przybliżenia służyć może wzór

$$\Phi(r) = -\mu r^{-6} + \nu r^{-m}.$$

Jest on bardzo dogodny w wielu rachunkach. Za jeszcze mniej dokładne przybliżenie uważać można potencjał typu

$$\Phi(r) = \mu r^{-m}$$

bardzo często używany w rachunkach. Już Maxwell zauważył, że obliczenia różnych wielkości metodami teorii kinetycznej stają się znacznie prostsze przy założeniu, że molekuly odpychają się siłą odwrotnie proporcjonalną do piątej potęgi odległości wzajemnej (w ostatnim wzorze odpowiada to wartości $m = 4$). Taki model oddziaływania molekuł nosi nazwę maxwellowskiego.

Uwzględniając fakt stosunkowo krótkiego zasięgu wszystkich omówionych powyżej sił można uważać, że jedynym okresem, podczas którego istnieje wzajemne oddziaływanie molekuł, jest zderzenie tych molekuł. Średnią drogę, jaką molekula przebywa od zderzenia do zderzenia, nazywamy drogą swobodną. W normalnych warunkach ciśnienia i temperatury w gazach średnia droga swobodna jest rzędu $l \approx 10^{-5}$ cm. Wymiary molekuły natomiast są na ogół rzędu $\sigma \approx 10^{-8}$ cm.

Pierwiastek ze średniego kwadratu prędkości jest wielkością rzędu prędkości dźwięku w gazie. Teoria kinetyczna pozwala np. na wyprowa-

⁷⁾ Bardziej szczegółowe omówienie tej kwestii znaleźć można w pracy [2] na str. 82.

dzenie prostego wzoru łączącego te wielkości (por. np. [4]) w stanie równowagi gazu:

$$(2.14) \quad \sqrt{\frac{c^2}{\kappa}} = \sqrt{\frac{3}{\kappa}} a,$$

gdzie a jest prędkością dźwięku, κ wykładnikiem adiabaty.

Z elementarnych rozważań teorii kinetycznej można również otrzymać bez wnikania w strukturę funkcji rozkładu prowizoryczne wzory dla współczynników kinetycznych: lepkości i przewodnictwa cieplnego. Nie wchodząc w metody otrzymywania tych wzorów (znaleźć je można w V rozdziale pracy [3] lub w VI rozdziale pracy [1]) wspomnimy tylko, że zjawiska lepkości i przewodnictwa cieplnego tłumaczy się tu istnieniem chaotycznego ruchu molekuł, wywołującego przenoszenie pędu i energii w polu przepływu gazu. Współczynniki kinetyczne otrzymane tą drogą są proporcjonalne do średniej drogi swobodnej l :

$$(2.15) \quad \mu \sim l, \quad \lambda \sim l.$$

Współczynniki proporcjonalności jednak nie odpowiadają zbyt dokładnie wartościom rzeczywistym. Dokładniejszą teorią obliczania współczynników kinetycznych zajmiemy się niżej (w p. 5).

W oparciu o powyższe rozważania postaramy się obecnie podać pobieżną analizę zakresu stosowalności hydrodynamiki klasycznej oraz szkicowy przegląd tych efektów fizycznych, w których niezbędne staje się stosowanie metod kinetycznej teorii gazów. Hydrodynamika klasyczna opiera się na szeregu praw fenomenologicznych (1.6)-(1.8), które teoria kinetyczna w jednych przypadkach potwierdza, w innych zaś odrzuca. Nawet w tych przypadkach, w których te prawa fenomenologiczne są przez kinetyczną teorię potwierdzone, hydrodynamika klasyczna nie jest w stanie podać metod obliczania współczynników kinetycznych. Teoria kinetyczna natomiast daje w tym względzie zupełnie zadowalające rezultaty (por. p. 5). Schemat rachunkowy hydrodynamiki klasycznej wymaga zakładania dodatkowych warunków brzegowych (np. warunku znikania składowej stycznej prędkości na powierzchni ciała stałego zanurzonego w gazie), których ogólna prawdziwość nie jest absolutnie pewna we wszystkich przypadkach. Wyjaśnienia tej sprawy należy się spodziewać tylko na gruncie teorii kinetycznej.

Hydrodynamika klasyczna nie jest jednolitą i konsekwentną teorią fizyczną, gdyż prawa mechaniki, termodynamiki i prawa fenomenologiczne nie znajdują na gruncie tej teorii jednolitego wyjaśnienia. Hydrodynamika klasyczna opierająca się na pojęciu ośrodka ciągłego nie jest w stanie opisać zjawisk takiego typu, w których istotnym czynnikiem jest ziarnista budowa substancji gazowej. Tak np. metody hydrodynamiki za-

wodzą w przypadku opisu zjawisk dyfuzji gazów, w przypadku gdy występują wielkie gradienty przestrzenne, np. ciśnienia lub temperatury (odnosi się to także do fal uderzeniowych), w przypadku wreszcie, gdy droga swobodna staje się rzędu wielkości wymiarów ciał opływanych⁸⁾. Również w przypadku wielkich gęstości lub bardzo niskich temperatur równania hydrodynamiki klasycznej zawodzą. Wchodzą wtedy w grę silniejsze oddziaływania molekuł lub też zmienione prawa oddziaływania. Ma to szczególnie duże znaczenie w rozwijającej się obecnie teorii cieczy oraz w teorii nadciekłego helu.

Możemy więc stwierdzić, że zagadnienia takie jak loty na wielkich wysokościach, konstrukcja i działanie aparatów próżniowych, rozdzielanie izotopów metodami dyfuzji i termodyfuzji, badanie przepływów gazów zjonizowanych, wyładowania elektryczne w gazach rozrzedzonych, badania nadciekłego helu, badania opływów ciał silnie rozgrzanych, badania struktury fal uderzeniowych — wymagają bezwarunkowo modyfikacji równań hydrodynamiki klasycznej. Można to przeprowadzić jedynie na gruncie teorii kinetycznej.

3. Równanie Boltzmanna i równania przenoszenia

Podamy obecnie szkic wyprowadzenia równania Boltzmanna dla funkcji rozkładu. Równanie to jest podstawą kinetycznej teorii gazów.

Jeżeli $f(\mathbf{x}, \xi, t)$ oznacza funkcję rozkładu, to wyrażenie $f d_3 \xi d_3 x$ oznacza, jak wiemy, ilość molekuł zawartych w objętości $d_3 x$ otaczającej punkt \mathbf{x} , których prędkości zawarte są w trójwymiarowym przedziale prędkości $d_3 \xi$ otaczającym prędkość ξ . Zbadajmy zmianę tej ilości molekuł po upływie czasu dt . Gdyby nie zachodziły zderzenia molekuł, to całkowita zmiana ilości molekuł wyniosłaby

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial \xi_i} \right) d_3 x d_3 \xi dt$$

(gdyż w ciągu czasu dt wektor \mathbf{x} przechodzi w wektor $\mathbf{x} + \xi dt$, zaś wektor ξ w $\xi + F dt$). Jeżeli zmianę ilości molekuł wskutek zderzeń w ciągu czasu dt oznaczmy przez

$$\frac{\partial_e f}{\partial t} d_3 x d_3 \xi dt$$

⁸⁾ Tak np. na wysokości 123 km nad ziemią średnia droga swobodna jest rzędu 30 cm, na wysokości 184 km $l \approx 27$ m; na wysokości 245 km $l \approx 450$ m. Przykłady te zostały zaczerpnięte z książki [33].

(gdzie operator $\partial_e/\partial t$ nie oznacza oczywiście różniczkowania), to równanie Boltzmann'a zapisać możemy w postaci

$$(3.1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial \xi_i} = \frac{\partial_e f}{\partial t}.$$

Pozostaje do określenia postać operatora $\partial_e/\partial t$. W tym celu zanalizować musimy bliżej przebiegi zderzeń molekuł. Konieczne jest przyjęcie dwóch podstawowych założeń:

(1) zachodzą jedynie podwójne zderzenia molekuł (tzn. zderzenia 3, 4, ... molekuł na raz mogą być pominięte),

(2) czas trwania zderzenia jest krótki w porównaniu z czasem, w ciągu którego molekula jest swobodna.

Zakładając, że siły wzajemnego oddziaływania molekuł są siłami krótkiego zasięgu w porównaniu ze średnią drogą swobodną [co jest równoważne z założeniem (2)], możemy przyjąć, że przed zderzeniem i po zderzeniu molekula porusza się po prostych. Oznaczając przez ξ_1 i ξ'_1 odpowiednio prędkości pierwszej molekuly (molekuly «1») przed zderzeniem i po zderzeniu, zaś przez ξ i ξ' — odpowiednie prędkości drugiej molekuly (molekuly «0»), możemy napisać zasadę zachowania pędu i energii w zderzeniu w postaci

$$(3.2) \quad \begin{cases} \xi_1 + \xi = \xi'_1 + \xi', \\ \xi_1^2 + \xi^2 = \xi'^2_1 + \xi'^2. \end{cases}$$

Wynika stąd równanie

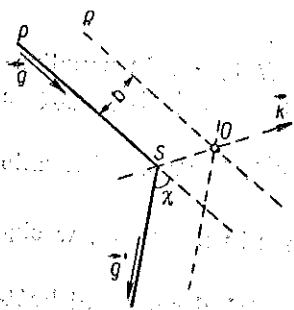
$$(3.3) \quad g = g',$$

gdzie g oraz g' oznaczają moduły prędkości względnych:

$$(3.4) \quad \begin{cases} g = \xi_1 - \xi, \\ g' = \xi'_1 - \xi'. \end{cases}$$

Jeżeli znamy prędkości ξ i ξ_1 obu molekuł przed zderzeniem, to równania (3.2) możemy traktować jako układ 4 równań dla 6 niewiadomych ξ' i ξ'_1 . Prędkości ξ' i ξ'_1 po zderzeniu są zatem funkcjami dwóch dodatkowych parametrów skalarnych. Te parametry charakteryzują geometrię zderzenia. Weźmy pod uwagę układ współrzędnych, w którym molekula «0» spoczywa (przed i po zderzeniu). Przed zderzeniem molekula «1» porusza się po pewnej prostej PS (rys. 1) z prędkością $g = \xi_1 - \xi$. Wzajemne położenie molekuł przed zderzeniem (a więc i cały przebieg zderzenia) jest scharakteryzowane przez dwa parametry geometryczne: b oraz ε . Tzw. «odległość przycelową» b określamy jako odległość punktu O

od prostej PS . Litera ε natomiast oznacza kąt (nie uwidoczniiony na rys. 1) określający położenie płaszczyzny PSO względem dowolnej płaszczyzny przesuniętej przez prostą OR obraną za płaszczyznę odniesienia. Kąt χ określający zmianę kierunku ruchu molekuly «1» względem molekuly «0» jest funkcją zmiennych b oraz g :



Rys. 1

$$(3.5) \quad \chi = \chi(b, g).$$

Charakter tej funkcji związany jest z konkretną postacią wyrażenia określającego oddziaływanie molekuł. Prędkości ξ' i ξ_1' molekuł po zderzeniu są zatem funkcjami prędkości przed zderzeniem ξ i ξ_1 oraz parametrów b i ε charakteryzujących zderzenie pod względem geometrycznym. Zamiast tych dwóch paramet

trów można wziąć równie dobrze wektor jednostkowy k (rys. 1) w kierunku prostej SO łączącej molekuly w chwili ich największego zbliżenia. Przy pomocy wektora k można łatwo wyznaczyć prędkości ξ' i ξ_1' molekuł po zderzeniu. Z prostych rozważań geometrycznych otrzymujemy mianowicie

$$(3.6) \quad \xi' = \xi + (kg)k, \quad \xi_1' = \xi - (kg)k,$$

gdzie, jak poprzednio, $g = \xi_1 - \xi$.

Wpływ zderzeń na zmianę ilości molekuł $f d_3 \xi d_3 x$ będzie dwójaki:

- (1) pewne molekuly «znikną», tzn. zmienią swe prędkości na inne nie należące już do przedziału $d_3 \xi$ otaczającego wektor ξ ,
- (2) pewne molekuly «pojawią się», tzn. molekuly o prędkościach nie należących do przedziału $d_3 \xi$ otrzymają wskutek zderzeń prędkości należące do przedziału $d_3 \xi$.

Z rozważań nad funkcją rozkładu wynika (patrz np. praca [1], str. 59), że ilość molekuł, które «znikną» w ciągu czasu dt wyrazi się wielkością

$$-dt d_3 x d_3 \xi \int d_3 \xi_1 \int_{-0}^{+\infty} b db \int_0^{2\pi} d\varepsilon g f(x, \xi, t) f(x, \xi_1, t),$$

w której ξ_1 jest zmienną całkowania. Podobnie dla ilości molekuł, które się «pojawią», możemy napisać wyrażenie

$$dt d_3 x d_3 \xi \int d_3 \xi_1 \int_{-0}^{+\infty} b db \int_0^{2\pi} d\varepsilon g f(x, \xi', t) f(x, \xi_1, t),$$

gdzie wielkości ξ' i ξ'_1 dane są przez wzory (3.6). W dalszym ciągu używać będziemy oznaczeń skróconych:

$$f \equiv f(\mathbf{x}, \xi, t), \quad f' \equiv f(\mathbf{x}, \xi', t),$$

$$f_1 \equiv f(\mathbf{x}, \xi_1, t), \quad f'_1 \equiv f(\mathbf{x}, \xi'_1, t).$$

Całkowanie po b oraz ε można drogą zmiany zmiennych pod całką zastąpić przez całkowanie po wszystkich możliwych położeniach wektora k (tworzących półkulę — jak łatwo się przekonać z rys. 1). Odpowiedni jacobian pomnożony przez gb otrzyma wtedy postać

$$(3.7) \quad \omega = \omega(g, b) = \frac{2gb}{\frac{\partial \chi}{\partial b} \cos \frac{\chi}{2}},$$

gdzie χ jest określoną przez (3.5) funkcją g oraz b^0). Postać funkcji ω zależy zatem od postaci funkcji oddziaływania molekuł.

Reasumując powyższe możemy zmianę rozważonej ilości molekuł wskutek zderzeń zapisać w postaci

$$\frac{\partial_e f}{\partial t} d_3 x d_3 \xi dt \equiv d_3 x d_3 \xi dt \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega (f' f'_1 - f f_1).$$

Równanie Boltzmann'a (3.1) otrzymuje zatem postać ostateczną

$$(3.8) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial \xi_i} = \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega (f' f'_1 - f f_1).$$

Lewa strona tego równania wyraża zmianę funkcji rozkładu wskutek: (1) niestacjonarności ruchu (pierwszy wyraz), (2) zmiany położenia molekuł (drugi wyraz) oraz (3) działania sił zewnętrznych (trzeci wyraz). Prawa strona tego równania wyraża zmianę funkcji rozkładu wywołaną przez zderzenia molekuł.

Z matematycznego punktu widzenia równanie (3.8) przedstawia zawile równanie funkcjonalne. Lewa strona tego równania ma wprawdzie stosunkowo prostą strukturę liniowego równania różniczkowego pierwszego rzędu o pochodnych cząstkowych. Jednakże prawa strona jest bardzo skomplikowana. Jest to wyrażenie, w którym niewiadoma funkcja występuje nieliniowo pod całką wielokrotną z argumentami poddanymi transformacji liniowej (3.6) względem parametrów, której również wykonane ma być całkowanie. Z tego względu rozwiązywanie równia Boltz-

^{*)} Warto tu zauważyć, że dla molekuł maxwellovskich, odpychających się siłami odwrotnie proporcjonalnymi do piątej potęgi odległości, wyrażenie ω jest niezależne od g . Na tym właśnie polega znaczne uproszczenie, do jakiego prowadzi ten model.

manna jest problemem bardzo trudnym. Ograniczamy się na razie jedynie do ustalenia metody kolejnych przybliżeń, rozwinięcia na szereg lub wreszcie dowodu istnienia w prostych przypadkach szczególnych.

Nie wchodząc na razie w szczegóły metod rozwiązywania równania Boltzmana zastanówmy się nad tym, jakie zależności dla makroskopowych funkcji hydrodynamicznych, określonych wzorami (2.1) - (2.13), wynikają z tego równania.

Niech $\psi(\mathbf{x}, \xi, t)$ oznacza dowolną wielkość molekularną. Jeżeli spełniona jest zależność

$$(3.9) \quad \psi' + \psi'_1 = \psi + \psi_1,$$

gdzie jak poprzednio $\psi' = \psi(\mathbf{x}, \xi', t)$, $\psi'_1 = \psi(\mathbf{x}, \xi'_1, t)$ itd., to wielkość ψ nazywamy niezmiennikiem zderzeń.

Prawa strona równania (3.9) oznacza sumę wielkości ψ dla obu molekuł przed zderzeniem, lewa strona zaś — sumę wielkości ψ po zderzeniu. Równanie (3.9) ma więc sens zasady zachowania wielkości ψ podczas elementarnego procesu zderzenia dwóch molekuł.

Istnieje pięć podstawowych skalarnych niezmienników zderzeń:

$$(3.10.1) \quad \psi^{(1)} = 1^{10},$$

$$(3.10.2) \quad (\psi^{(2)}, \psi^{(3)}, \psi^{(4)}) = \xi,$$

$$(3.10.3) \quad \psi^{(5)} = \xi^2.$$

Podstawienie wyrażenia (3.10.1) do równania (3.9) daje banalną równość

$$1 + 1 = 1 + 1,$$

kłóra jest wyrazem fizycznego faktu niezmienności ilości molekuł podczas zderzenia. Podstawienie wielkości (3.10.2) oraz (3.10.3) do równania (3.9), możliwe ze względu na równania (3.6), jest wyrazem zasad zachowania pędu i energii przy zderzeniach.

Równanie Boltzmana (3.8) pomnóżmy teraz przez dowolną wielkość molekularną $\psi(\mathbf{x}, \xi, t)$ i scałkujmy obie strony względem prędkości ξ . Otrzymamy

$$\int d_3 \xi \psi \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial \xi_i} \right) = \int d_3 \xi \psi \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega (f' f'_1 - f f_1).$$

Prawą stronę tego równania oznaczymy przez $\overline{\Delta \psi}$. Przekształcając lewą stronę tego równania otrzymujemy tzw. równanie przenoszenia (czyli

¹⁰⁾ Można by tu oczywiście przyjąć ogólniej $\psi^{(1)} = \text{const}$. To uogólnienie nie przynosi żadnych dodatkowych korzyści.

transportu) Maxwella (zwykle przechodzimy do zmiennych ξ zamiast zmiennych ξ)

$$(3.11) \quad \frac{D}{Dt}(n\bar{\psi}) = - (n\bar{\psi}c_k)_{,k} - n \left[\bar{\psi} u_{k,k} - \frac{D\bar{\psi}}{Dt} - c_k \bar{\psi}_{,k} - (F_k - \frac{Du_k}{Dt}) \bar{\psi}_{,k} - \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial c_i} c_k u_{i,k} \right] + n \Delta \bar{\psi}.$$

Jeżeli ψ jest niezmiennikiem zderzeń, to $\Delta \bar{\psi} = 0$.

Dowód tej równości podany jest w pracy [1], w rozdziale 3.

Przyjmując najpierw $\psi = \psi^{(1)} = 1$ (zasada zachowania ilości molekuł) otrzymujemy z równania (3.11) równanie ciągłości

$$(3.12) \quad \frac{\partial n}{\partial t} + (n u_i)_{,i} = 0,$$

co po pomnożeniu przez masę molekuly m daje równanie (1.1).

Przyjmując dalej

$$\psi = m \xi,$$

(zasada zachowania pędu) otrzymujemy równanie

$$(3.13) \quad p_{ij,j} - \rho \left(F_i - \frac{D u_i}{Dt} \right) = 0$$

identyczne z równaniem (1.2).

Przyjmując wreszcie

$$\psi = \psi^{(6)} = \frac{1}{2} m c^2,$$

otrzymujemy równanie

$$(3.14) \quad \frac{DT}{Dt} = - \frac{2}{3kn} \{ p_{ij} u_{i,j} + q_{i,i} \}$$

równoważne przy uwzględnieniu (3.12) oraz (3.13) równaniu (1.3).

Jak więc widzimy, teoria kinetyczna potwierdza podstawowe równania hydrodynamiki klasycznej (1.1) - (1.4) [wraz z warunkiem (1.5)]. Otrzymanie dalszych zależności, które byłyby odpowiednikiem praw fenomenologicznych, wymaga już znajomości struktury rozwiązań równania Boltzmann'a. W ogólnym przypadku zależności te nie będą już miały postaci równań (1.6) - (1.8). W tych natomiast przypadkach, w których równania te zostaną przez teorię kinetyczną potwierdzone, będziemy w stanie ponadto podać ocenę błędu wynikłego z przyjęcia takiego przybliżenia oraz obliczyć wartości współczynników kinetycznych.

4. Maxwellowskie rozwiązanie równania Boltzmanna. Aerodynamika molekularna

Rozpatrzmy najprostsz y przypadek równania Boltzmann a odpowiadający stacjonarnemu i jednorodnemu polu przepływu gazu bez działania sił zewnętrznych. Mamy wtedy

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0, \quad F = 0.$$

Równanie (3.8) Boltzmann a przyjmie zatem postać

$$(4.1) \quad \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega (f' f'_1 - f f_1) = 0.$$

Warunkiem wystarczającym rozwiązania tego równania jest spełnienie zależności

$$(4.2) \quad f' f'_1 = f f_1.$$

W tym przypadku można natychmiast odgadnąć rozwiązanie:

$$(4.3) \quad f = A e^{-B(\xi - D)^2},$$

gdzie A , B , D jest to pięć stałych dowolnych.

Korzystając z równań (2.2), (2.4) oraz (2.11) możemy tym stałym nadać sens fizyczny. Okazuje się wtedy, że

$$(4.4) \quad A = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3n}, \quad B = \frac{m}{2\pi kT}, \quad D = \mathbf{u},$$

gdzie n , \mathbf{u} , T oznaczają odpowiednio: gęstość molekularną, prędkość i temperaturę stacjonarnego jednorodnego przepływu. Podstawiając wyrażenia (4.4) do wzoru (4.3) otrzymujemy ostatecznie

$$(4.5) \quad f = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}}.$$

Wzór ten przedstawia tzw. maxwellowski rozkład prędkości. Stanowi on podstawę wielkiej ilości obliczeń kinetycznych. Funkcja rozkładu dana równaniem (4.5) opisuje właściwie rozkład prędkości molekuł w stanie spoczynku gazu. Zagadnienie istnienia stałej prędkości \mathbf{u} można bowiem zawsze sprowadzić do zagadnienia zmiany inercyjnego układu współrzędnych.

To najprostsze i podstawowe rozwiązanie równania Boltzmann a można ponadto uogólnić na przypadek istnienia sił zewnętrznych.

Znajomość maxwellowskiej funkcji rozkładu (4.5) pozwala na obliczenie całego szeregu wielkości takich, jak częstość zderzeń molekuł, średnia droga swobodna, prawdopodobieństwo przebycia określonej drogi swo-

bodnej, częstość zderzeń i droga swobodna molekuł o określonej prędkości itp. Przykładowo wymienimy tu wzór dla średniej drogi swobodnej

$$(4.6) \quad l = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n \sigma^2},$$

gdzie σ jest średnicą molekuly, n gęstością molekularną. Na maxwellowskiej funkcji rozkładu (4.5) opiera się także teoria obliczeń współczynników kinetycznych. Prowadzi ona jednak jedynie do zależności postaci (2.15), nie dając zatem zbyt dokładnych rezultatów.

Z punktu widzenia teorii opływów rozwiązanie (4.5) można uważać za kinetyczny opis niezaburzonego przepływu w dali od opływającego ciała stałego.

Maxwellowskie rozwiązanie (4.5) może służyć za narzędzie obliczeń jedynie w przypadkach zbliżonych bardzo do stanu równowagi, gdy zaburzenie przepływu jest pomijalnie małe. W szczególności w gazach bardzo rozrzedzonych molekuly odbijające się od powierzchni ciała stałego nieznacznie tylko wpływają na rozkład prędkości. Można zatem w tym przypadku zbudować teorię aerodynamiczną opartą na maxwellowskiej funkcji rozkładu. Ten dział aerodynamiki nosi nazwę aerodynamiki molekularnej (także niekiedy superaerodynamiki lub teorii wolnej molekuly). Rozwinął się on głównie dzięki pracom R o c a r d a, [8], Ł u n c a, [4], [5], [6], [7], T s i e n a, [9], i innych.

Dla uwzględnienia sposobu wzajemnego oddziaływania molekuł i powierzchni ciała stałego wprowadzony został przez S m o l u c h o w s k i e g o i K n u d s e n a tzw. współczynnik akomodacji. Okazało się mianowicie, że większość molekuł uderzających o powierzchnię ciała stałego nie odbija się bezpośrednio od niej, lecz zostaje przez nią na pewien czas zaabsorbowana, następnie zaś emitowana ze średnią energią odpowiadającą temperaturze ścianki. Współczynnik akomodacji określa się zależnością

$$(4.7) \quad e_0 = (1 - \alpha) e_u + \alpha e_s,$$

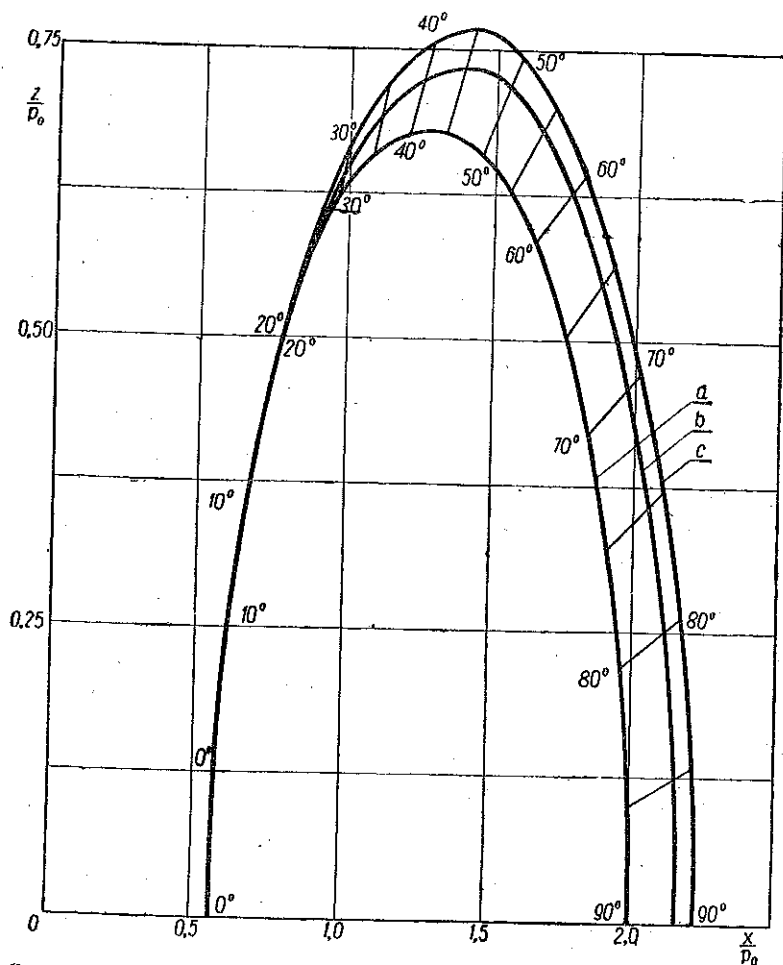
gdzie e_0 jest średnią energią odpowiadającą temperaturze molekuł odbitych, e_u średnią energią odpowiadającą temperaturze molekuł uderzających, e_s średnią energią odpowiadającą temperaturze ścianki.

Dla powierzchni metalicznych wartość współczynnika akomodacji waha się na ogół w granicach 0,87 - 0,97.

Przyjmując, że nierówności na powierzchni ścianki mają charakter chaotyczny, dochodzimy do następującego prawa rozkładu molekuł emitowanych przez ściankę:

$$(4.8) \quad dN = N d\sigma \frac{\cos \varphi}{\pi} d\omega.$$

We wzorze tym dN oznacza ilość molekuł emitowanych przez element powierzchni ścianki $d\sigma$ w kącie bryłowym $d\omega$, tworzącym kąt φ z normalną do powierzchni na jednostkę czasu; N oznacza ilość molekuł absorbowanych przez ściankę na jednostkę powierzchni i jednostkę czasu.



Rys. 2

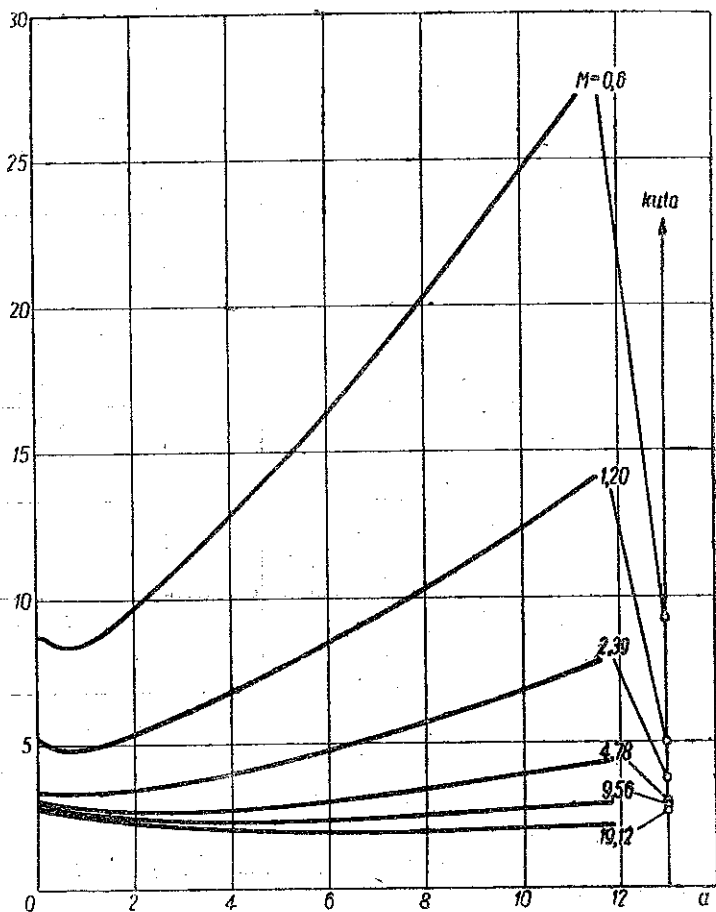
Wzór jest analogiczny do wzoru Lamberta z optyki. Prowadzi on do wniosku, że rozkład molekuł emitowanych przez ściankę ma charakter rozkładu maxwellowskiego dla temperatury odpowiadającej temperaturze ścianki. Ściankę można więc zastąpić gazem fikcyjnym o temperaturze T_s , którego rozkład jest także maxwellowski. Powierzchnia zetknięcia się gazu ze ścianką jest zatem powierzchnią nieciągłości temperatury

oraz — jak łatwo przekonać się — także ciśnienia i prędkości. Dla skoku ciśnień otrzymujemy np.

$$(4.9) \quad p = \frac{p_0}{2} \left(2 - \alpha + \alpha \sqrt{\frac{T_s}{T_g}} \right),$$

gdzie p oznacza ciśnienie gazu na ściankę, p_0 ciśnienie w gazie obok ścianki, T_g temperaturę gazu.

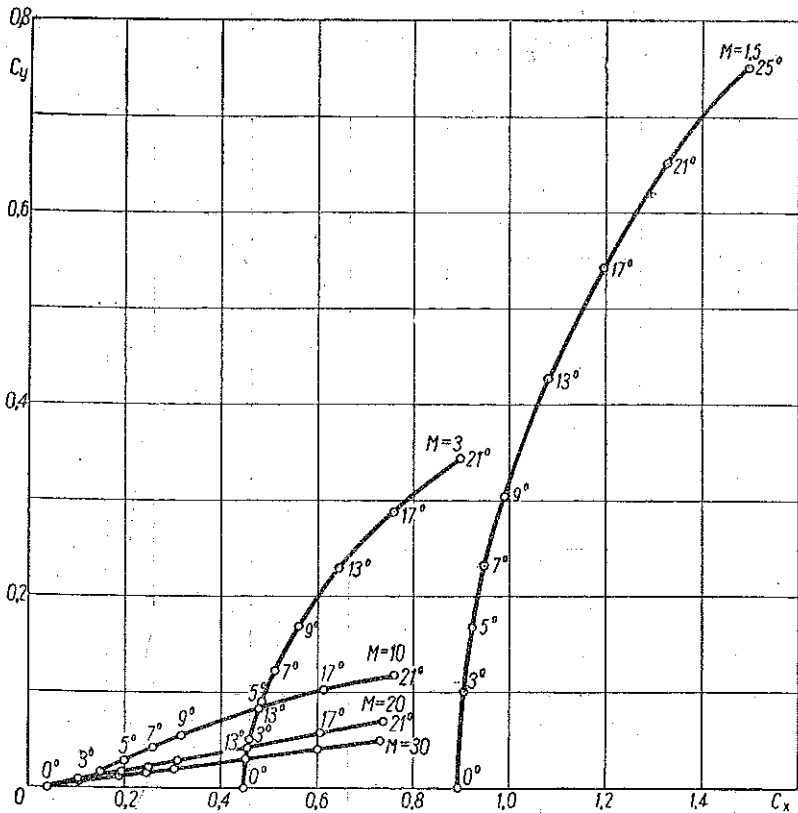
Dla $\alpha = 0$ lub też dla $T_g = T_s$ wzór ten przechodzi w równość $p = p_0$.



Rys. 3

Jeżeli mamy do czynienia z ciałem opływającym przez gaz rozrzedzony, wówczas zakładając, że rozkład prędkości jest maxwellowski możemy obliczyć pęd, który jest przekazywany ciału przez molekuly. Prowadzi to do wzorów na współczynniki oporu i nośności skrzydła w gazach rozrzedzo-

nych. Szczegółowe rachunki wykonane zostały przez Łunca, Sängera i Tsien a. Biegunowe płata płaskiego otrzymane przez Łunca; [4], podajemy na rys. 2. Na rys. 3 podajemy wykresy oporu walców eliptycznych w funkcji stosunku obu półosi elipsy dla różnych liczb Mach a; znalezione również przez Łunca, [4]. Na rys. 4 podane są biegunowe płaskiej płytki, otrzymane przez Sängera (cytujemy za Tsienem, [9]).



Rys. 4

Należy podkreślić, że rozważania aerodynamiki molekularnej zachowują swą ważność jedynie w przypadku gazów bardzo rozrzedzonych, gdy średnia droga swobodna jest znacznie większa od wymiarów ciał opływanych.

5. Rozwiązanie równania Boltzmanna metodą Enskog-Chapmana-Burnetta

Równania aerodynamiki molekularnej słuszne są w przybliżeniu jedynie dla gazów bardzo silnie rozrzedzonych. Aby znaleźć ogólniejszy i dokładniejszy obraz przepływu, należy powrócić do równania Boltzmanna i szukać dalszych jego rozwiązań. Uczynili to niezależnie od siebie

bie D. Enskog (1917) i S. Chapman (1912). Teorię tę rozwinął i uzasadnił pod względem matematycznym Burnett (1935). Teoria Enskog - Chapmana - Burnetta (w skrócie ECB) może być dziś uważana za klasyczny dorobek kinetycznej teorii gazów. Zasadniczą myślą tej teorii jest rozwinięcie funkcji rozkładu w szereg potęgowy względem parametru odwrotnie proporcjonalnego do gęstości molekularnej gazu. Ze względu na wzór (4.6) można również to rozwinięcie uważać za rozwinięcie według potęg drogi swobodnej. Zwarty lecz pełny obraz teorii ECB podany jest w pracy [1].

Dla funkcji rozkładu możemy zatem napisać rozwinięcie

$$(5.1) \quad f = n^0 f + f + \frac{1}{n} f^2 + \frac{1}{n^2} f^3 + \dots$$

Drugim podstawowym założeniem teorii jest przyjęcie, że funkcja rozkładu $f(\mathbf{x}, \xi, t)$ zależy od czasu wyłącznie za pośrednictwem funkcji hydrodynamicznych $n(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ i $T(\mathbf{x}, t)$. Otrzymujemy stąd wzór

$$(5.2) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Trzecim wreszcie podstawowym rachunkowym założeniem teorii ECB jest przyjęcie pewnego charakterystycznego sposobu rozłożenia na szereg występującego w równaniu Boltzmann'a operatora różniczkowania względem czasu. Napiszmy mianowicie równanie Boltzmann'a (3.8) w postaci

$$(5.3) \quad \hat{D} f = I(f f_1),$$

gdzie

$$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial t} + \hat{R}, \quad \hat{R} = \xi \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + F \frac{\partial}{\partial \xi},$$

zaś

$$I(\varphi \psi_1) = \int d_3 \xi \int d_2 k \omega(\varphi' \psi_1' - \varphi \psi_1).$$

We wzorach tych daszek nad symbolami oznacza operator.

Podstawiając rozwinięcie (5.1) do prawej strony równania (5.3) otrzymujemy

$$(5.4) \quad I(f f_1) = n^2 I(f f_1) + n I(f f_1 + f f_1) + I(f f_1 + f f_1 + f f_1) + \dots \equiv \\ \equiv n^2 I^0 + n I^1 + I^2 + \frac{1}{n} I^3 + \dots$$

Dla operatora \hat{D} z lewej strony równania (5.3) Enskog i Chapman przyjmują rozwinięcie

$$(5.5) \quad \hat{D} = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{n^r} \frac{\partial_r}{\partial t} + \hat{R},$$

gdzie $\partial_r/\partial t$ oznacza r -ty wyraz rozwinięcia operatora $\partial/\partial t$ w szereg. Aby określić działanie operatora $\partial_r/\partial t$ na funkcję rozkładu wprowadźmy następujące oznaczenie:

$$(5.6) \quad \overset{r}{\Phi} = \int d_3 \xi \xi \overset{r}{\Phi} f,$$

gdzie $\Phi(\mathbf{x}, \xi, t)$ jest dowolną wielkością molekularną. Na mocy równania (2.3) otrzymamy teraz następujące rozwinięcie wartości średniej:

$$(5.7) \quad \bar{\Phi} = \sum_{r=0}^{\infty} \overset{r}{\Phi} \left(\frac{1}{n} \right)^r.$$

W szczególności dla tensora napięć i strumienia ciepła otrzymamy

$$p_{ij} = \sum_{r=0}^{\infty} \overset{r}{p}_{ij} \frac{1}{n^r}, \quad q_i = \sum_{r=0}^{\infty} \overset{r}{q}_i \frac{1}{n^r},$$

gdzie

$$\overset{r}{p}_{ij} = \rho \int d_3 \xi \xi c_i c_j \overset{r}{f} \quad \text{oraz} \quad \overset{r}{q}_i = \rho \int c^2 c_i \overset{r}{f} d_3 \xi.$$

Równania przenoszenia (3.12) - (3.14) przyjmą wtedy postać

$$(5.8) \quad \begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = -(n u_i)_{,i} \\ \frac{\partial u_j}{\partial t} = -(u_i u_j)_{,i} + F_j - \frac{1}{\rho} \left(\sum_{r=0}^{\infty} \overset{r}{p}_{ji} \frac{1}{n^r} \right)_{,i} \\ \frac{\partial T}{\partial t} = -u_i T_{,i} - \frac{2}{3kn} \left(\sum_{r=0}^{\infty} \overset{r}{p}_{ij} \frac{u_{i,j}}{n^r} + \sum_{r=0}^{\infty} \overset{r}{q}_{i,i} \frac{1}{n^r} \right). \end{cases}$$

Przystąpimy obecnie do określenia działania operatora $\partial_r/\partial t$ na funkcję rozkładu. Ze względu na założenie (5.2) możemy napisać

$$(5.9) \quad \frac{\partial_r f}{\partial t} = \frac{\partial_r n}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial n} + \frac{\partial_r u_i}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial u_i} + \frac{\partial_r T}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial T} \quad (11).$$

¹¹⁾ Jeśli funkcja f zależy ponadto od gradientów funkcji hydrodynamicznych np. od $u_{i,j}$, to piszemy wzór (5.9) uzupełniając go dodatkowymi wyrazami np.

$$\frac{\partial f}{\partial u_{i,j}} \frac{\partial_r u_{i,j}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial u_{i,j}} \left(\frac{\partial_r u_i}{\partial t} \right)_{,j}.$$

Określenie działania operatora $\partial_r/\partial t$ na funkcję rozkładu sprowadza się zatem do określenia działania tego operatora na funkcje hydrodynamiczne n , u_i , T . Działanie to określa się następująco:

$$(5.10) \quad \frac{\partial_0 n}{\partial t} = -(u_i n)_{,i}, \quad \frac{\partial_r n}{\partial t} = 0 \quad (r > 0);$$

$$(5.11) \quad \frac{\partial_0 u_j}{\partial t} = -u_i u_{j,i} + F_j - \frac{1}{\rho} p_{j,i,i}, \quad \frac{\partial_r u_j}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} p_{j,i,i} \quad (r > 0);$$

$$(5.12) \quad \begin{cases} \frac{\partial_0 T}{\partial t} = -u_j T_{,j} - \frac{2}{3kn} \{p_{ij} u_{i,j} + \dot{q}_{i,i}\}, \\ \frac{\partial_r T}{\partial t} = -\frac{2}{3kn} \{p_{ij} u_{i,j} + \dot{q}_{i,i}\}. \end{cases}$$

Ze wzorów tych widać przy uwzględnieniu równań (5.8), że

$$(5.13) \quad \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{n^r} \frac{\partial_r n}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t}, \quad \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{n^r} \frac{\partial_r u_i}{\partial t} = \frac{\partial u_i}{\partial t}, \quad \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{n^r} \frac{\partial_r T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Na mocy wzorów (5.9), (5.2) i (5.13) widzimy, że także

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{n^r} \frac{\partial_r}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}.$$

Stosując teraz operator \hat{D} w postaci podanej wzorem (5.5) do rozwinięcia (5.1) otrzymujemy

$$(5.14) \quad \hat{D}f = n D^1 + D^2 + \frac{1}{n} D^3 + \dots,$$

gdzie

$$(5.15) \quad \begin{cases} D^1 = \frac{\partial_0 f}{\partial t} + \hat{R} f, \\ D^2 = \frac{\partial_0^1 f}{\partial t} + \frac{\partial_1 f}{\partial t} + \hat{R} f, \\ \dots \\ D^r = \frac{\partial_0^{r-1} f}{\partial t} + \frac{\partial_1^{r-2} f}{\partial t} + \dots + \frac{\partial_r f}{\partial t} + \hat{R} f. \end{cases}$$

Przyrównując do siebie odpowiednie współczynniki rozwinięć (5.4) oraz (5.15) otrzymujemy ciąg kolejnych równań

$$(5.16.1) \quad I(f f_1)^{00} = 0,$$

$$(5.16.2) \quad I(f f_1 + f f_1)^{01} = \frac{\partial_0 f}{\partial t} + \hat{R} f^0,$$

$$(5.16.3) \quad \begin{cases} I(f f_1 + f f_1 + f f_1)^{02} = \frac{\partial_0 f}{\partial t} + \frac{\partial_1 f}{\partial t} + \hat{R} f^1, \\ \dots \end{cases}$$

lub ogólnie

$$(5.17) \quad I = D.$$

Układ (5.16) daje możliwość kolejnego wyznaczania przybliżeń funkcji rozkładu. Z równania (5.16.1) odgadnąć możemy łatwo funkcję f^0 ze względu na analogię tego równania do równania (4.1). Mamy więc

$$(5.18) \quad f^0 = A(\mathbf{x}, t) e^{-B(\mathbf{x}, t) \xi - D(\mathbf{x}, t) \xi^2}.$$

Rozwiązanie to przypomina maxwellowski rozkład prędkości (4.3). Zachodzi tu jednak bardzo istotna różnica polegająca na tym, że współczynniki A, B, D zależą obecnie od miejsca i czasu. Rozkład ten można by nazwać quasimaxwellowskim. Metoda przybliżania nie narzuca żadnego warunku na współczynniki A, B, D : są one dowolnymi funkcjami \mathbf{x} oraz t . Jako «warunek początkowy» Enskog i Chapman przyjmują

$$(5.19) \quad A = \left(\frac{m}{2\pi kT(\mathbf{x}, t)} \right)^{3/2}, \quad B = \frac{m}{2kT(\mathbf{x}, t)}, \quad D = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t).$$

Przy tak dobranych funkcjach A, B, D pierwsze przybliżenie $n f^0$ funkcji rozkładu pokrywa się z rozkładem maxwellowskim w przypadku jednorodnym i stacjonarnym (p. 4).

Równania (5.16.2), (5.16.3) i wszystkie następne są liniowymi równaniami względem funkcji f, f, \dots , dającymi się sprowadzić do liniowych równań całkowych. Rozwiązując te równania otrzymuje się dalsze przybliżenia funkcji rozkładu.

Zajmiemy się obecnie drugim przybliżeniem funkcji rozkładu danym przez wyrażenie $n f^0 + f^1$. Dla znalezienia funkcji f^1 mamy równanie (5.16.2). Przyjmując $f^1 = \Phi f^0$ sprowadzamy zagadnienie do znalezienia funkcji Φ .

Równanie (5.16.2) można po przekształceniach zapisać w postaci

$$(5.20) \quad \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega f f_1 (\Phi' + \Phi_1 - \Phi - \Phi_1) = \\ = f \left[\left(\frac{m}{2 \pi k T} c^2 - \frac{5}{2} \right) c_i \frac{\partial \log T}{\partial x_i} + \left(\frac{m}{\pi k T} \right) c_i c_j u_{i,j} \right].$$

Traktując Φ jako funkcję $\mathbf{x}, \mathbf{c}, t$ oraz korzystając z liniowości równania (5.20) możemy poszukiwać jego rozwiązania w postaci ¹²⁾

$$\left(\frac{2 k T}{m} \right)^{1/2} A_i \frac{\partial (\log T)}{\partial x_i} - B_{ij} u_{i,j}.$$

Wektor A_i oraz tensor B_{ij} są funkcjami \mathbf{c} . Znalezienie rozwiązania sprowadza się więc do wyznaczenia tych wielkości. W tym celu najdogodniej jest użyć rozwinięć A_i oraz B_{ij} na szeregi wielomianów Sonina. W szczególności tych rachunków wchodzić nie będziemy (zwarty ich obraz podany jest w pracy [1]).

Znając f oraz f możemy wreszcie otrzymać trzecie przybliżenie funkcji rozkładu, znajdując f z równania (5.16.3). Te dość żmudne rachunki wykonał Burnett (1935).

W świetle omówionej teorii ECB rozpatrzmy obecnie zastosowanie równania Boltzmana do hydrodynamiki.

Rozpatrzmy najpierw hydrodynamikę opartą na pierwszym przybliżeniu funkcji rozkładu $n f$, gdzie f dane jest przez wzory (5.18) i (5.19). Żądaną hydrodynamikę otrzymujemy odrzucając w szeregach występujących w równaniach przenoszenia (5.8) wszystkie następne wyrazy po pierwszym oraz wyznaczając p_{ij} i q_i ze wzorów (2.7) i (2.13) w oparciu o funkcję $n f$. Otrzymamy wtedy

$$p_{ij} = \rho \int c_i c_j f d_3 \xi = k n T \delta_{ij} = \frac{1}{3} \rho \bar{c}^2 \delta_{ij} = p \delta_{ij}, \quad q_i = \rho \int d_3 \xi c^2 c_i f = 0.$$

Po podstawieniu do równań przenoszenia (5.8) mamy

$$(5.21) \quad \begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} + (n u_i)_{,i} = 0, & \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j u_{i,j} = F_i - \frac{1}{\rho} p_{,i}, \\ \frac{\partial T}{\partial t} + u_i T_{,i} = -\frac{2}{3} T u_{i,i}. \end{cases}$$

¹²⁾ Do tego rozwiązania należałoby dodać dowolne rozwiązanie równania jednorodnego, tj. równania, po prawej stronie którego znajduje się zero, i sprawdzić tzw. warunek ortogonalności (por. [33], str. 107). Nie wchodząc w szczegóły stwierdzimy, że warunek ten jest spełniony.

Jak widać pierwsze dwa równania stanowią: równanie ciągłości i równanie Eulera. Trzecie z tych równań sprowadza się łatwo do postaci

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{n}{T^{3/2}} \right) = 0.$$

Określa więc ono adiabaticzną przemianę gazu. Reasumując możemy powiedzieć, że hydrodynamika oparta na pierwszym przybliżeniu funkcji rozkładu jest hydrodynamiką gazu ściśliwego, lecz nielepkiego i nie przewodzącego ciepła, podlegającego zatem przemianie adiabaticznej.

Przejdźmy z kolei do hydrodynamiki zbudowanej na drugim przybliżeniu funkcji rozkładu

$$f = n f^0 + f^1.$$

Obliczając ze wzorów (2.13) i (2.7) wektor strumienia ciepła i tensor napięć otrzymujemy

$$(5.22) \quad q_j = \frac{1}{n} \dot{q}_j = \frac{m}{2} \int d_3 \xi c_j c^2 f = -\frac{2k^2 T}{3m} [A_i, A_i] T_j$$

oraz

$$(5.23) \quad p_{ij} = \overset{0}{p}_{ij} + \frac{1}{n} \dot{p}_{ij} = m \int d_3 \xi c_i c_j f = p \delta_{ij} - \frac{1}{5} k T [B_{kl}, B_{lk}] \tilde{u}_{i,j}^{\sim},$$

gdzie

$$[A_i, A_i] = \frac{1}{4} \int d_3 \xi \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega f f_1 (A_i + A_{1i} - A'_i - A'_{1i}) (A_i + A_{1i} - A'_i - A'_{1i}),$$

zaś $[B_{kl}, B_{lk}]$ jest określone zupełnie analogicznie. Przyjmując

$$(5.24) \quad \lambda = \frac{2k^2 T}{3m} [A_i, A_i]$$

oraz

$$(5.25) \quad \mu = \frac{1}{10} k T [B_{kl}, B_{lk}]$$

otrzymujemy zamiast równań (5.22) i (5.23)

$$(5.26) \quad q_j = -\lambda T_{,j},$$

$$(5.27) \quad p_{ij} = p \delta_{ij} - 2\mu \tilde{u}_{i,j}^{\sim}.$$

Podstawiając te wyrażenia do równań przenoszenia (5.8) otrzymujemy

$$(5.28) \quad \begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} + (n u_i)_{,i} = 0, & \frac{\partial u_j}{\partial t} + u_i u_{j,i} = F_j - \frac{1}{\rho} p_{,j} + \frac{2}{\rho} (\mu \tilde{u}_{i,j}^{\sim})_{,i}, \\ \frac{\partial T}{\partial t} + u_i T_{,i} = -\frac{2}{3kn} [(p \delta_{ij} - 2\mu \tilde{u}_{i,j}^{\sim}) u_{i,j} - (\lambda T_{,j})_{,j}]. \end{cases}$$

Jak widać, hydrodynamika oparta na drugim przybliżeniu funkcji rozkładu prowadzi do równania ciągłości, równań Naviera - Stokesa (ze zmienną lepkością) i równania zachowania energii przy uwzględnieniu przewodnictwa cieplnego cieczy.

Przechodzimy wreszcie do trzeciego przybliżenia funkcji rozkładu

$$f = n f^0 + f^1 + \frac{1}{n} f^2.$$

Z wykonanych przez Burnettta rachunków wynikają następujące zależności pomiędzy wektorem q_i i tensorem p_{ij} z jednej strony, a funkcjami n, u_i, T — z drugiej:

$$(5.29) \quad q_i = -\lambda T_{,i} + \Theta_1 \frac{\mu^2}{\rho T} u_{j,j} T_{,i} + \Theta_2 \frac{\mu^2}{\rho T} \left[\frac{2}{3} (T u_{j,j})_{,i} + 2 u_{j,i} T_{,j} \right] + \\ + \left[\Theta_3 \frac{\mu^2}{\rho p} p_{,j} + \Theta_4 \frac{\mu^2}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} + \Theta_5 \frac{\mu^2}{\rho T} T_{,j} \right] \tilde{u}_{j,i},$$

$$(5.30) \quad p_{ij} = p \delta_{ij} - 2 \mu \tilde{u}_{i,j} + K_1 \frac{\mu^2}{p} u_{k,k} \tilde{u}_{i,j} + \\ + K_2 \frac{\mu^2}{p} \left[- \left(\frac{1}{\rho} p_{,j} \right)_{,i} - u_{k,i} u_{j,k} - 2 \tilde{u}_{i,k} u_{j,k} \right] + \\ + K_3 \frac{\mu^2}{\rho T} \tilde{T}_{,ij} + K_4 \frac{\mu^2}{\rho p T} p_{,i} T_{,j} + K_5 \frac{\mu^2}{\rho T^2} T_{,i} T_{,j} + K_6 \frac{\mu^2}{p} \tilde{u}_{i,k} \tilde{u}_{k,j}.$$

Bezwymiarowe współczynniki $\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_5$ oraz k_1, k_2, \dots, k_6 określone są wzorami przybliżonymi

$$(5.31) \quad \begin{cases} \Theta_1 = \frac{15}{4} \left(\frac{7}{2} - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \right), & \Theta_2 = \frac{45}{8}, & \Theta_3 = -3, & \Theta_4 = 3, \\ \Theta_5 = \frac{3}{2} \left(5 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \right), \end{cases}$$

$$(5.32) \quad \begin{cases} K_1 = \frac{4}{3} \left(\frac{7}{2} - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \right), & K_2 = 2, & K_3 = 3, & K_4 = 0, \\ K_5 = \frac{3 T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}, & K_6 = 8. \end{cases}$$

Ze wzorów (5.29) i (5.30) widać, że w trzecim etapie przybliżenia pojawiają się w równaniach wyrazy określające wzajemny wpływ napięć na przepływ ciepła oraz wpływ wyrazów «ciepłych» na napięcia.

Przepływ gazu opisany tymi równaniami Burnetta nazywamy poślizgowym.

Pełny układ równań Burnetta otrzymujemy podstawiając wyrażenia (5.29) i (5.30) do równań przenoszenia (5.8).

Poprawki we wzorach (5.29) i (5.30), charakterystyczne dla trzeciego przybliżenia, mogą być oczywiście pominięte w przypadku przepływu gazów o gęstościach zwykłych (tj. zbliżonych do atmosferycznych) z niezbyt wielkimi prędkościami. Co się tyczy wektora strumienia ciepła, to znaczenie poprawek burnettowskich nie jest zbyt duże. Poprawki te mianowicie odnoszą się wyłącznie do stanu ruchu gazu i znikają w stanie spoczynku. Jednakże w stanie ruchu przenoszenie ciepła w gazie odbywa się w przeważającej mierze drogą konwekcji (makroskopowej). Przewodnictwo natomiast nie odgrywa tu większej roli.

Dla zbadania wpływu poprawek burnettowskich na tensor napięć porównajmy np. trzeci i drugi wyraz ze wzorów (5.30). Wpływu drugiego wyrazu nie da się pominąć, jeśli wyrażenie $\mu u_{k,h}/p$ nie jest małe. Ponieważ jednak p jest proporcjonalne do $1/2 \rho \bar{c}^2$, zaś $\mu \sim \rho \bar{c} l$, więc wyrażenie rozważane jest rzędu

$$u_{k,h} \cdot \frac{\text{średnia droga swobodna}}{\text{prędkość dźwięku}}$$

Wyrażenie to trzeba więc uwzględnić dla opisanego ruchu gazu w tych przypadkach, w których zmiana prędkości na długości drogi swobodnej jest znaczną częścią prędkości dźwięku. Warunki takie istnieją np. w fali uderzeniowej. Poza falą uderzeniową rozpatrywane wyrażenie ma znaczenie jedynie przy bardzo małych ciśnieniach, rzędu 10^{-6} atm. Napięcia cieplne [wyrazy zawierające we wzorze (5.30)] w tensorze napięć odgrywają również pewną rolę. Porównując np. wyraz

$$K_s \frac{\mu}{\rho T} \overset{\sim}{\sim}{T}_{,ij}$$

z wyrazem

$$-2\mu \overset{\sim}{\sim}{u}_{i,j}$$

można obliczyć, że przy

$$\overset{\sim}{\sim}{u}_{i,j} \approx \frac{1}{\text{sec}}$$

oraz

$$\overset{\sim}{\sim}{T}_{,ij} \approx \frac{1 \text{ stop}}{\text{cm}^2}$$

stosunek obu wyrazów jest rzędu 0,1%.

Analizując wielkości poprawek burnettowskich Tsien, [9], dochodzi do wniosku, że mają one znaczenie przy dużych wartościach stosunku M^2/Re , gdzie M jest liczbą Macha, Re liczbą Reynoldsa.

Oznaczałoby to, że w zakresie małych prędkości można zastąpić układ równań Burnetta przez układ Naviera-Stokesa. Nawet jednak w tym uproszczonym przypadku obraz ruchu poślizgowego zachowa w pewnej mierze swoje charakterystyczne własności ze względu na specyficzne warunki brzegowe.

Problem należytego sformułowania warunków brzegowych w przypadku ruchu poślizgowego nie znalazł dotychczas właściwego rozwiązania. Rzecz zatem zrozumiała, że i kwestia istnienia rozwiązań równań Burnetta pozostaje całkowicie otwarta. Kwestia ta stanowi centralne zagadnienie aerodynamiki ruchu poślizgowego.

W zakresie ruchu poślizgowego nie można dłużej utrzymać założenia znikania stycznej składowej prędkości na powierzchni ciała opływanego (stąd nazwa: ruch «poślizgowy»). Jako swojego rodzaju warunek brzegowy może tu służyć równanie

$$u = \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{3}{4} \frac{\mu}{\rho T} \frac{\partial T}{\partial x},$$

łącznie prędkość przy ścianie u z jej gradientem normalnym $\partial u/\partial y$ wraz ze stycznym gradientem temperatury $\partial T/\partial x$ (β oznacza tu współczynnik tarcia gazu o ścianę i zależy od rodzaju powierzchni ściany).

Rozwiązania kwestii warunków brzegowych należałoby szukać raczej przez ich określenie dla samej funkcji rozkładu. Ten sam punkt widzenia przyjął w swej pracy, [11], H. Grad, czym zajmujemy się nieco później (p. 7).

Tablica 1

Temperatura (°C)	$10^7 \cdot \mu$ dośw.	$10^7 \cdot \mu$ teoret.
-76,3	1275	1269
-37,9	1465	1469
16,1	1728	1728
51,6	1880	1884
100,2	2084	2086
200	2461	2461
250,1	2629	2633

Tablica 2

d_0 helu	$10^7 \cdot \lambda$ dośw.	$10^7 \cdot \lambda$ teoret.
0	(390)	390
27	741	724
45,4	1077	1053
84,7	2320	2347
94,61	2939	2943
100	(3360)	3360

Teoria ECB daje nie tylko możliwość układania równań hydrodynamicznych. Wzory (5.24) i (5.25) pozwalają na obliczenie współczynników kinetycznych: lepkości i przewodnictwa. Można też podać podobny wzór dla współczynnika dyfuzji w przypadku mieszaniny gazów. Ch a p-

man i Cowling, [1], podają rozbudowany aparat matematyczny służący do obliczania tych współczynników. Wyniki tych obliczeń przeprowadzone dla różnych modeli oddziaływań molekuł są na ogół w bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem. Przykładowo podamy tu kilka wartości liczbowych (dane zaczerpnięte są z pracy [1], str. 226 oraz 243).

W tabelicy 1 podany jest współczynnik lepkości azotu (N_2) w różnych temperaturach. W tabelicy 2 podany jest współczynnik przewodnictwa mieszaniny helu (He) z argonem (A) przy różnych składach procentowych mieszaniny.

6. Zagadnienie nieodwracalności a równanie Boltzmann'a

Mechanika klasyczna opisuje jedynie odwracalne procesy fizyczne. Tak np. ruch punktu materialnego w polu sił niezależnych od czasu, zgodny z prawami Newtona, jest typowym przykładem zjawiska odwracalnego. Zjawisko nazywamy odwracalnym, jeżeli może ono przebiegać równie dobrze w obu kierunkach. Wyjaśnijmy bliżej, o co tu chodzi. Przypuśćmy, że jakiś układ materialny A znajdujący się w chwili $t = 0$ w pewnym stanie «0» przeszedł po czasie t do innego stanu np. stanu «1». Weźmy teraz pod uwagę inny układ materialny B znajdujący się w stanie różniącym się od «1» układu A jedynie tym, że kierunki prędkości zostały zamienione na przeciwne. Jeżeli układ B przejdzie w ciągu czasu t w stan, który się różni od stanu «0» układu jedynie kierunkami prędkości, to mówimy, że przejście układu A od stanu «0» do stanu «1» jest zjawiskiem odwracalnym. Zagadnieniu odwracalności można by nadać następującą postać matematyczną. Przypuśćmy, że $\psi_\nu(t)$ ($\nu = 1, 2, \dots$) są rozwiązaniami pewnych równań ruchu opisujących zjawisko. Zjawisko jest odwracalne wówczas, gdy również funkcje

$$\pi_\nu(t) = \hat{D} \psi_\nu(-t)$$

są rozwiązaniami równań ruchu. \hat{D} oznacza tu symbolicznie operację zmiany znaku wszystkich występujących prędkości.

Odwracalność zjawisk opisywanych przez mechanikę klasyczną wynika z niezmienniczości równań ruchu względem zmiany znaku czasu. Istotnie, równanie dynamiczne Lagrange'a

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0$$

możemy także zapisać w postaci ¹³⁾

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{d(-t)} \frac{\partial L}{\partial(-\dot{q}_i)} = 0.$$

¹³⁾ Należy tu podkreślić, że całe rozumowanie przytoczone słuszne jest w przypadku funkcji Lagrange'a L niezależnej *explicitie* od czasu. Rozumowanie nasze odnosi się więc jedynie do układu izolowanego, zamkniętego i skończonego.

Zupełnie podobnie możemy się przekonać, że procesy opisywane przez twierdzenie Liouville'a (1.12) są procesami odwracalnymi. Istotnie, równanie (1.12) możemy też zapisać w postaci

$$\frac{\partial P}{\partial(-t)} + \sum_{\alpha=1}^N \left[F_{\alpha i} \frac{\partial P}{\partial(-p_{\alpha i})} + \frac{(-p_{\alpha i})}{m_{\alpha}} \frac{\partial P}{\partial x_{\alpha i}} \right] = 0.$$

Inaczej mówiąc, jeżeli funkcja $P(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N, t)$ jest rozwiązaniem równania Liouville'a, to także funkcja

$$P_1 \equiv \hat{D}P(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N, -t) \equiv P(\mathbf{x}^N, -\mathbf{p}^N, -t)$$

jest rozwiązaniem równania Liouville'a.

Ruch gazu nielepkiego opisany równaniami Eulera (5.12) jest również odwracalny. Natomiast ruch gazu lepkiego opisany równaniami (5.28) nie jest już zjawiskiem odwracalnym¹⁴⁾.

Równanie Boltzmann'a, jak się zaraz przekonamy, opisuje procesy nieodwracalne. Fakt ten wiąże się ściśle z założeniem chaosu molekularnego koniecznym do wyprowadzenia równania Boltzmann'a. Nieodwracalność zjawisk opisanych równaniem Boltzmann'a sprowadza się do tego, że dowolny stan gazu wywołany np. jakimś zaburzeniem zbliża się w miarę upływu czasu do stanu równowagi opisanego przez funkcję rozkładu maxwellowskiego.

Fakt nieodwracalności zjawisk związanych z równaniem Boltzmann'a można wykazać bardzo prosto bez rozwiązywania równania w przypadku rozkładu jednorodnego bez działania sił zewnętrznych, do którego to przypadku ograniczymy się. W tym celu wyprowadzamy tzw. funkcję Boltzmann'a

$$(6.1) \quad H = n \overline{\log f} = \int d_3 \xi f \log f.$$

Funkcja H jest więc jedynie funkcją czasu, a zarazem funkcjonalem f . Obliczmy pochodną $\partial H, \partial t$. Mamy

$$(6.2) \quad \frac{\partial H}{\partial t} = \int d_3 \xi (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Tę pochodną można przekształcić¹⁵⁾ do postaci

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{4} \int d_3 \xi \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega (f' f'_1 - f f_1) \ln \frac{f f_1}{f' f'_1}.$$

W tym wzorze występują dwa wyrazy, które mają zawsze przeciwne znaki

$$\log \frac{f f_1}{f' f'_1} \quad \text{oraz} \quad f' f'_1 - f f_1.$$

¹⁴⁾ Zob. np. [35].

¹⁵⁾ Zob. praca [11], str. 343 lub [1], rozdział 3 (zakończenie).

Stąd wnosimy więc, że zawsze

$$(6.3) \quad \frac{\partial H}{\partial t} \leq 0.$$

Zatem funkcja H Boltzmann'a stale maleje. Można jednak łatwo wykazać, że wielkość $H(t)$ jest ograniczona z dołu (czego tu nie będziemy dowodzić). Zatem funkcja H maleje do pewnego minimum. Tym minimum jest oczywiście rozkład maxwellowski (4.5). Powyższe twierdzenie nosi nazwę «twierdzenia H » Boltzmann'a i odgrywa w teorii kinetycznej dość dużą rolę. Jest ono kinetycznym wyrazem drugiej zasady termodynamiki. Istotnie, jak można wykazać, funkcja H wiąże się z entropią zależnością

$$(6.4) \quad S = -k \rho H,$$

gdzie S oznacza entropię jednostki masy, zaś k stałą Boltzmann'a. Wzór ten może służyć za uogólnienie pojęcia entropii na przypadek gazu nie znajdującego się w równowadze. Twierdzenie H Boltzmann'a może być uogólnione również na przypadek niejednorodnych stanów gazu.

Wykazaliśmy nieodwracalność procesów związanych z równaniem Boltzmann'a bez jego rozwiązywania. Nadmienimy jednak, że nie brak było prób rozwiązywania równania Boltzmann'a w celu wyraźnego wyznaczenia zmienności funkcji rozkładu f w czasie. Takie rozwiązanie określiłoby całkowicie proces przejścia gazu do stanu równowagi. Wspomniane próby ograniczały się zazwyczaj do przypadku jednorodnego rozkładu opisanego funkcją f «izotropową» względem ξ (tj. zależną jedynie od modułu $|\xi|$). Najpoważniejszą z tych prób była praca Carlemana (1933), który pod powyższymi założeniami dowiódł istnienia rozwiązania równania Boltzmann'a przy danych warunkach początkowych i wykazał przechodzenie tego rozwiązania w rozwiązanie maxwellowskie. Były oprócz tej pracy i inne próby dowodzenia istnienia rozwiązania równania Boltzmann'a, [13]. Opierały się one jednak zawsze na założeniu jednorodności i izotropowości.

Na znacznie ogólniejszych założeniach oparta jest praca E. Wilda, [14]. Wild sprowadza różniczkowo-całkowe równanie Boltzmann'a do postaci równania całkowego dającego się rozwiązywać, jeśli znana jest liczba zderzeń

$$(6.5) \quad v(\mathbf{x}, \xi, t) = \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega f(\mathbf{x}, \xi_1, t).$$

W przypadku założenia maxwellowskiego oddziaływania molekuł wielkość ta staje się proporcjonalna do gęstości gazu. Wild podaje metodę kolejnych przybliżeń, służącą do rozwiązywania przekształconego przez siebie równania Boltzmann'a.

Ciąg kolejnych przybliżeń jest zbieżny, jeśli założyć, że rozwiązanie w ogóle istnieje. Operując molekułami maxwellowskimi Wild bada,

przy jakich założeniach dowolny jednorodny rozkład przechodzi w rozkład maxwellowski. Praca Wilda nosi jednak charakter formalistyczny, gdyż brak w niej wyników fizycznych.

Ostatnio co prawda M. Klein, [15], zastosował tę metodę do zbadania, jak zachowuje się jako funkcja czasu wyrażenie $\xi_i \xi_j$ ($i \neq j$) w jednorodnym stanie gazu.

Okazało się, że wyrażenie to maleje proporcjonalnie do funkcji

$$e^{-t/\tau},$$

gdzie τ jest to tzw. czas relaksacji. Wynik ten był jednak znany już poprzednio Maxwellowi i wyprowadzony był na prostszej drodze.

Fakt nieodwracalności zjawisk związanych z równaniem Boltzmann'a może się wydawać paradoksalny. Równanie to wynika bowiem z «odwracalnego» twierdzenia Liouville'a opartego na odwracalnych prawach mechaniki. Częściowym wytłumaczeniem tego faktu może być to, że do wyprowadzenia równania Boltzmann'a z twierdzenia Liouville'a potrzebne jest dodatkowe założenie chaosu molekularnego. Nieodwracalność kinetycznej teorii oraz jej stosunek do mechaniki statystycznej jest jeszcze stale przedmiotem żywej polemiki w literaturze naukowej (por. pracę [16]). Zagadnienie to można więc nadal uważać za otwarte. Niektóre aspekty tej sprawy omówimy jeszcze pokrótce w p. 9.

Nieodwracalność procesów opisanych równaniem Boltzmann'a stała się szczególnie aktualną sprawą w ostatnich czasach w związku z rozwojem termodynamiki procesów nieodwracalnych. Między innymi wykonane zostały próby oparcia tej nowej teorii fenomenologicznej na gruncie kinetycznej teorii gazów¹⁶⁾.

7. Metoda trzynastu momentów

Klasyczna teoria ECB daje potwierdzenie równań Naviera-Stokesa, próby wyjścia poza te równania oraz bardzo dobry schemat rachunkowy obliczenia współczynników kinetycznych.

Pomimo tych niewątpliwych sukcesów rozwiązanie ECB jest dalekie od ogólności i obciążone szeregiem braków. Najpoważniejszym z tych braków teorii ECB jest ograniczenie rozwiązania równania Boltzmann'a do tzw. rozwiązań normalnych, tj. takich, w których funkcja rozkładu f zależy od swych argumentów jedynie za pośrednictwem pięciu funkcji hydrodynamicznych $n(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$, $T(\mathbf{x}, t)$ oraz ich gradientów. Jak już stwierdziliśmy (w p. 1), opis ruchu gazów, którego dostarcza nam teoria kinetyczna (a więc równanie Boltzmann'a), jest znacznie bogatszy od opisu hydrodynamiki klasycznej. Tak więc ograniczenie się do funkcji roz-

¹⁶⁾ Por. [36].

kładu danej jedynie poprzez funkcje hydrodynamiczne zacieśnia znacznie teorię i, być może, pozbawia nas możliwości opisanego całego szeregu efektów fizycznych o podłożu molekularnym.

W całym dość skomplikowanym formalizmie ECB brak jest bezpośrednio i prostoty, co może nasuwać podejrzenie, że np. trzecie burnettowskie przybliżenie rozwiązania nie dość dokładnie przedstawia rzeczywisty przebieg zjawiska.

Bardzo poważnym brakiem teorii ECB właściwie nieprzewycięzonym dotychczas przez żadną inną teorię jest nieznanomość warunków brzegowych. Jak już wspominaliśmy, warunki te nie zostały nawet sformułowane. Jednak właśnie teoria kinetyczna powinna przynieść wyjaśnienie tych spraw. Zagadnienie to komplikuje się jeszcze o tyle, że jak wykazały wnikliwe rozważania R o c a r d a, [8], molekuly gazu znajdujące się w pobliżu powierzchni ciała stałego tworzą wraz z nim — wskutek oddziaływań wzajemnych — pewną całość, gaz + ciało stałe, niezwykle trudną do ujęcia matematycznego.

Ciekawą próbą przewyciężenia przynajmniej części omówionych tu braków teorii ECB jest praca H. G r a d a, [11]. Główną koncepcją metody G r a d a jest rozwinięcie funkcji na szereg trójwymiarowych wielomianów H e r m i t e' a, [10]. Posługując się wielkościami bezwymiarowymi

$$(7.1) \quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{c}}{\sqrt{\frac{kT}{m}}}, \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \frac{1}{e} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} f$$

możemy dla bezwymiarowej funkcji rozkładu g napisać rozwinięcie

$$(7.2) \quad g = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-v^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_i^{(n)}(\mathbf{x}, t) K_i^{(n)}(\mathbf{v}),$$

gdzie $K_i^{(n)}(\mathbf{v})$ oznacza trójwymiarowy wielomian H e r m i t e' a n -tego stopnia. Jest to zarazem symetryczny tensor n -tego rzędu, który w przypadku jednowymiarowym sprowadza się do zwykłego wielomianu H e r m i t e' a. Podajemy poniżej kilka pierwszych wielomianów H e r m i t e' a $K_i^{(n)}(\mathbf{v})$:

$$(7.3) \quad \left\{ \begin{array}{l} K^{(0)} = 1, \\ K_i^{(1)} = v_i, \\ K_{ij}^{(2)} = v_i v_j - \delta_{ij}, \\ K_{ijk}^{(3)} = v_i v_j v_k - (v_i \delta_{jk} + v_j \delta_{ik} + v_k \delta_{ij}), \\ K_{ijkl}^{(4)} = v_i v_j v_k v_l - (v_i v_j \delta_{kl} + v_i v_k \delta_{jl} + v_i v_l \delta_{jk} + v_j v_k \delta_{il} + \\ + v_j v_l \delta_{ik} + v_k v_l \delta_{ij}) + (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}). \end{array} \right.$$

Współczynniki rozwinięcia ze wzoru (7.2) $a_i^{(n)}(\mathbf{x}, t)$ są funkcjami miejsca i czasu. Są to także tensory n -tego rzędu, a mnożenie symboliczne $a_i^{(n)} K_i^{(n)}$ należy uważać jako n -krotną sumę po wszystkich wskaźnikach tensorowych. Ze względu na ortonormalność układu wielomianów $K_i^{(n)}$ otrzymujemy następujący wzór dla współczynników a_i :

$$(7.4) \quad a_i^{(n)} = \int g K_i^{(n)} d_3 v.$$

Współczynniki te są ściśle związane z momentami funkcji f określonymi przez wzory

$$(7.5) \quad Q_{ij\dots}^{(n)} = \int d_3 \xi \xi_i \xi_j \dots f.$$

Momenty te są wielkościami o określonym znaczeniu fizycznym. Mianowicie

$$Q^{(0)} = n, \quad \frac{1}{n} Q_i^{(1)} = u_i.$$

Przy obliczaniu dalszych momentów wygodniej jest zmienić definicję (7.4) w następujący sposób:

$$Q_{ij\dots}^{(n)} = \int d_3 \xi c_i c_j \dots f.$$

Wtedy

$$m Q_{ij}^{(2)} = p_{ij},$$

zweźnienie zaś momentu trzeciego rzędu

$$Q_{ijk}^{(3)} = \int d_3 \xi c_i c_j c_k f$$

daje

$$q_i = \frac{m}{2} Q_{ikk}^{(3)} = \frac{m}{2} \int d_3 \xi c^2 c_i f,$$

tj. wektor strumienia ciepła.

Z rozwinięcia (7.2) widać od razu, że zależność funkcji rozkładu f nie może się ograniczać do samych tylko pięciu funkcji hydrodynamicznych ρ, \mathbf{u}, T stanowiących zaledwie pierwsze jej momenty. Funkcja f zależy od nieskończenie wielu swych momentów, które są funkcjami miejsca i czasu. Dla tych nieskończenie wielu momentów [lub, co na jedno wychodzi, dla nieskończenie wielu współczynników $a_i^{(n)}$ rozwinięcia (7.2)] należy podać układ nieskończenie wielu równań różniczkowych. Ten układ równań uzyskuje się przez podstawienie rozwinięcia (7.1) do równania Boltzmana. Po rozłożeniu otrzymanych w ten sposób wyrażeń na szeregi wielomianów Hermite'a przyrównujemy współczynniki przy odpowiednich wielomianach do siebie. Nie wchodząc w ogólną teorię rozwinięcia (7.2) przedstawioną w pracy [11] zatrzymamy się nieco nad szcze-

gólnym jej przypadkiem, polegającym na zachowaniu w rozwinięciu trzech pierwszych wyrazów

$$(7.6) \quad f = f^{(0)} \left(1 + \frac{1}{2} a_{ij}^{(2)} K_{ij}^{(2)} + \frac{1}{6} a_{ijk}^{(3)} K_{ijk}^{(3)} \right).$$

W rozwinięciu tym występuje 20 momentów: $\rho, u_i, p_{ij}, Q_{ijk}$. Dalsze uproszczenie polegające na zwięzieniu ostatniego wielomianu

$$K_{ij}^{(3)} \equiv K_{ijj}^{(3)}$$

prowadzi również do zwięzienia trzeciego współczynnika we wzorze (7.6). Przy uwzględnieniu wzorów (7.3) otrzymujemy więc ostatecznie rozkład

$$(7.7) \quad f = f^{(0)} \left[1 + \frac{p_{ij}}{2 p R T} c_i c_j - \frac{q_i c_i}{p R T} \left(1 - \frac{c^2}{5 R T} \right) \right].$$

Jak widać z tego wzoru, funkcja f zależy od trzynastu wielkości

$$\rho, u_i, T, P_{ij}, q_i,$$

gdzie

$$p_{ij} = p_{ij} - \delta_{ij} p$$

daje pięć niezależnych wielkości, zaś ciśnienie $p = 1/3 p_{ii}$ związane jest z temperaturą T i gęstością ρ za pośrednictwem równania (2.12). Stąd pochodzi nazwa «metoda trzynastu momentów».

Metoda ta, jak widać, stanowi znacznie ogólniejszy schemat rachunkowy od klasycznej metody ECB, którą można by nazwać metodą pięciu momentów (ρ, u_i, T).

Dla trzynastu wymienionych wielkości — przez podstawienie do równania Boltzmana — otrzymuje się następujący układ równań różniczkowych:

$$(7.8) \quad \begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho u_i)_{,i} = 0, & \frac{D u_i}{D t} + \frac{1}{\rho} p_{ij,j} = 0, \\ \frac{D}{D t} \left(\frac{3}{2} \frac{k T}{m} \right) + \frac{1}{\rho} (\dot{p}_{ij} u_{i,j} + q_{i,i}) = 0, \\ \frac{\partial \dot{p}_{ij}}{\partial t} + (u_r \dot{p}_{ij})_{,r} + \frac{4}{5} \ddot{q}_{i,j} + 2 \ddot{p}_{ir} u_{j,r} + 2 p \ddot{u}_{i,j} + \frac{6}{m} B_1^{(2)} \rho \dot{p}_{ir} = 0, \\ \frac{\partial q_i}{\partial t} + (u_r q_i)_{,r} + \frac{7}{5} q_r u_{i,r} + \frac{2}{5} q_r u_{r,i} + \frac{2}{5} q_i u_{r,r} + \frac{k T}{m} \dot{p}_{ir,r} + \\ + \frac{7}{2} \frac{k}{m} \dot{p}_{ir} T_{,r} - \frac{\dot{p}_{ir}}{\rho} p_{rs,s} + \frac{5}{2} p \frac{k}{m} T_{,i} + \frac{4}{m} B_1^{(2)} \rho q_i = 0, \end{cases}$$

oraz dodatkowo $p/\rho = kT/m$.

We wzorach tych $B_1^{(2)}$ jest wielkością zależną od zderzeń; dla sił międzymolekularnych proporcjonalnych do $1/r^6$

$$B_1^{(2)} = \varphi(s) T^{2s-2},$$

zaś $\varphi(s)$ jest zależne od s i innych stałych molekularnych.

Najbardziej charakterystyczną cechą tego schematu jest występowanie w równaniach (7.8) wielkości p_{ij} oraz q_i zupełnie niezależnie od pozostałych funkcji ρ , u_i , T . Wymaga to jednocześnie określenia dodatkowych warunków początkowych na napięcia i strumień ciepła, co znacznie zwiększa ogólność rozwiązań w porównaniu z teorią ECB.

Grad wykazuje w dalszym ciągu, że dla niektórych wolno-zmiennych przepływów ogólny schemat (7.8) sprowadza się do równań Naviera - Stokesa. Przykładami takiego ruchu mogą być przedstawione w pracy [11] następujące przypadki szczególne:

- (1) przepływ ze stałymi funkcjami ρ , u , T oraz jednorodnymi p_{ij} , q_i ,
- (2) stacjonarny jednowymiarowy przepływ ciepła w gazie nieruchomym,
- (3) płaski stacjonarny przepływ Couette'a ($u_x \neq 0$, $u_y = u_z = 0$, $\partial u_x / \partial x = \partial u_x / \partial z = 0$, $\partial u_x / \partial y \neq 0$, $\mathbf{q} = 0$).

Wyrażenia otrzymane dla współczynników kinetycznych w tej teorii zgadzają się z wyrażeniami otrzymanymi z teorii ECB, są więc także zgodne z doświadczeniem.

Interesujące stanowisko zajmuje Grad w sprawie warunków brzegowych. Ustalając pewien warunek brzegowy dla funkcji rozkładu otrzymuje się nieskończenie wiele warunków brzegowych dla nieskończenie wielu momentów funkcji f .

Program zapowiedziany w pracy [11] przez Grada zawiera zastosowanie metody 13 momentów dla szczegółowego zbadania następujących zagadnień:

- (1) przepływu Poiseuille'a,
- (2) przepływu Couette'a,
- (3) dyspersji płaskich fal dźwiękowych,
- (4) stacjonarnej płaskiej fali uderzeniowej.

Z tego programu zostało już zrealizowane zagadnienie (4) (w pracy [12]), które omówione zostanie w następnym punkcie.

Pomimo poważnych trudności rachunkowych teorię rozwinięcia na szereg wielomianów Hermite'a można uważać za otwarcie przed teorią kinetyczną gazów nowych horyzontów.

8. Równanie Boltzmann'a a fala uderzeniowa

Badanie struktury uderzeniowej zapoczątkowane jeszcze w XIX wieku przez Rankine'a¹⁷⁾ i Rayleigha na gruncie hydrodynamiki oraz przez Beckera¹⁸⁾ na gruncie równań Naviera - Stokesa doprowadziły do wniosku, że grubość fali uderzeniowej jest rzędu kilku dróg swobodnych¹⁹⁾.

Prowadzi to do wniosku, że hydrodynamika klasyczna nie jest w stanie dostarczyć dokładnego opisu zjawisk związanych z istnieniem fali uderzeniowej.

Zajmiemy się tu krótko zagadnieniem ujęcia kwestii fali uderzeniowej z punktu widzenia rozszerzonej hydrodynamiki. Poprzestaniemy jedynie na przedstawieniu samych koncepcji nie wchodząc w szczegóły rachunkowe. Omówienie wyników poruszonych tu teorii będzie tematem oddzielnego referatu²⁰⁾.

Istnieją zasadniczo dwie możliwości rozszerzenia zagadnienia fali uderzeniowej poza hydrodynamikę Naviera - Stokesa. Jedną z nich polega na zastąpieniu równań Naviera - Stokesa przez inny, lepiej dostosowany do zagadnienia układ równań hydrodynamicznych, oparty o jedną z omówionych uprzednio teorii rozwinięcia funkcji rozkładu w szereg. Taką metodę ujęcia można by nazwać quasiklasyczną. Drugą możliwością badania fali uderzeniowej jest bezpośrednio poszukiwanie funkcji rozkładu, która by opisywała zjawisko. Tę metodę można by nazwać molekularną.

Quasiklasyczne ujęcie zjawiska fali uderzeniowej stało się tematem kilku prac, z których omówimy tu dwie: pracę Zöllera, [17], oraz pracę Grada, [12].

Metoda Zöllera opiera się na rozszerzeniu teorii Enskog-Chapmana dokonanej przez Burnetta. Zoller rozwija funkcję rozkładu f w szereg wielomianów Sonina i ustala za Burnettem równania przenoszenia wiążące gęstość ρ , temperaturę T prędkości oraz dwie dodatkowe wielkości B_{11} i B_{02} , odpowiadające zaburzeniu stanu równowagi (związane ściśle z istnieniem napięć i przepływu ciepła). W przypadku płaskiej fali uderzeniowej wszystkie te funkcje zależą od jednej tylko zmiennej x . Układ równań przenoszenia sprowadza się więc do układu (nieliniowego) równań różniczkowych zwyczajnych. Dla tego

¹⁷⁾ Por. [37].

¹⁸⁾ Por. [38].

¹⁹⁾ Dokładne omówienie tego zagadnienia na poziomie współczesnym z uwzględnieniem wyników otrzymanych w Związku Radzieckim znaleźć można w cytowanej książce Łojczyńskiego [31], str. 510.

²⁰⁾ Por. [38].

układu postawione jest następujące zagadnienie brzegowe: znaleźć takie rozwiązanie, przy którym

(1) dla $x = -\infty$ jest $\rho = \rho_0$, $T = T_0$, $u = u_0$, $B_{11} = B_{02} = 0$ (z dala od fali przepływ jest bowiem niezaburzony),

(2) dla $x = +\infty$ jest $\rho = \rho_1$, $T = T_1$, $u = u_1$, $B_{11} = B_{02} = 0$.

To zagadnienie brzegowe rozwiązane jest następnie metodami numerycznymi. Zoller ograniczył się w nowej pracy wyłącznie do maxwellowskiego modelu oddziaływania molekuł.

O ile praca Zollera oparta jest na schemacie ECB, o tyle praca Grada, [12], opiera się na ogólniejszej metodzie trzynastu momentów. Bieg rozumowania jest tu bardzo prosty. Ogólne równanie (7.8) hydrodynamiki 13 momentów pisze się w przypadku jednowymiarowego, stacjonarnego przepływu. Sprowadzają się one do układu 5 równań różniczkowych zwyczajnych z pięcioma niewiadomymi funkcjami ρ , u , T , p_{xx} , q_x .

Ten nieliniowy układ równań jest następnie całkowany numerycznie.

Molekularne ujęcie zjawiska fali uderzeniowej znalazło swe odbicie w jednej tylko pracy Motta - Smitha, [18]. Zasadniczym założeniem tej pracy jest przyjęcie funkcji rozkładu dla fali uderzeniowej w postaci superpozycji dwóch rozkładów maxwellowskich o stałych parametrach T oraz u , natomiast o zmiennych gęstościach. Fala uderzeniowa jest więc rozpatrywana z punktu widzenia tej teorii jako wynik wzajemnego oddziaływania (jak gdyby «reakcji chemicznej») dwóch gazów: poddźwiękowego i naddźwiękowego. Przyjęta za punkt wyjścia funkcja rozkładu ma postać

$$(8.1) \quad f = f_\alpha + f_\beta = n_\alpha(x) \left(\frac{m}{2\pi k T_\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\xi - i u_\alpha)^2}{2k T_\alpha}} + \\ + n_\beta(x) \left(\frac{m}{2\pi k T_\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\xi - i u_\beta)^2}{2k T_\beta}}$$

gdzie i oznacza jednostkowy wektor w kierunku osi x . W tym wzorze występują tylko dwie niewiadome funkcje: $n_\alpha(x)$ oraz $n_\beta(x)$. Wielkości T_α , T_β , u_α , u_β są natomiast przyjęte za stałe. Aby całkowicie określić funkcję f z równania (8.1), napiszemy oparte na równaniu Boltzma na równanie przenoszenia dowolnej wielkości molekularnej $\Phi(\xi)$:

$$(8.2) \quad \frac{\partial}{\partial t} \int d_3 \xi \Phi f + \frac{\partial}{\partial x} \left(\int d_3 \xi \Phi f_\alpha \xi_x + \int d_3 \xi \Phi f_\beta \xi_x \right) = I_{\alpha\beta} + I_{\beta\alpha};$$

w równaniu tym

$$I_{\alpha\beta} = \int d_3 \xi \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega (\Phi' - \Phi) f_\alpha f_{\beta 1}$$

oraz

$$I_{\beta\alpha} = \int d_3 \xi \int d_3 \xi_1 \int d_2 k \omega (\Phi' - \Phi) f_\beta f_{\alpha 1}.$$

Przyjmując kolejno $\Phi(\xi) = 1$, ξ_x oraz E (E oznacza tu energię molekuly) otrzymujemy po scałkowaniu układ trzech równań algebraicznych dla dwóch niewiadomych funkcji $n_\alpha(x)$, $n_\beta(x)$ oraz czterech stałych T_α , T_β , u_α , u_β . Z faktu, że równania te muszą być spełnione dla każdego x , wnosiśmy, że muszą one być równoważne jednemu równaniu. Prowadzi to do ustalenia związku pomiędzy stanem gazu w przepływie poddźwiękowym i naddźwiękowym. Związki te stanowią analogię do równań Rankine'a - Hugoniot'a znanych z dynamiki gazów doskonałych. Dla wyznaczenia gęstości $n_\alpha(x)$, $n_\beta(x)$ mamy zatem jedno równanie algebraiczne. Drugie równanie łączące te wielkości może być otrzymane z równania (8.2) przez przyjęcie dla $\Phi(\xi)$ dowolnej funkcji nie będącej niezmiennikiem zderzeń. Wykonane zostały obliczenia dla $\Phi = \xi_x^2$ oraz dla $\Phi = \xi_x^3$. Wyniki tych obliczeń dają niewielkie różnice. Wiąże się to z faktem, że funkcja (8.1) nie stanowi dokładnego rozwiązania równania Boltzmana. Różnice wyników otrzymanych przy przyjmowaniu dowolnych funkcji Φ mogą być miarą dokładności przybliżenia (8.1). Dla $\Phi = \xi_x^2$ otrzymuje się dla gęstości wyrażenia typu

$$n_\alpha = \frac{n_0}{1 + e^{Bx/l}}, \quad n_\beta = \frac{n_0}{1 + e^{-Bx/l}}$$

(gdzie l jest średnią drogą swobodną), znikające odpowiednio dla $x \rightarrow +\infty$ oraz dla $x \rightarrow -\infty$.

O ile quasiklasyczne ujęcie teorii fali uderzeniowej, oparte o zmodyfikowanie hydrodynamiki, wiąże się zawsze z założeniem niewielkich odstępstw od stanu równowagi, o tyle metoda Motta - Smitha wolna jest od tego założenia. Tak więc dwie pierwsze metody mogą być użyte jedynie do obliczania słabych fal uderzeniowych. Metoda Motta - Smitha zaś może się również nadawać do badania fal silnych.

Niezależnie od wyników teorii Motta - Smitha w dziedzinie fal uderzeniowych teoria ta stanowi odrębny i ciekawy sposób podejścia do równania Boltzmana. Można przypuszczać, że otworzy ona nowe możliwości dla szeregu różnych obliczeń teorii kinetycznej.

9. Granice stosowalności teorii kinetycznej oraz próby ich rozszerzenia

Zarys teorii kinetycznej przedstawiony w poprzednich rozdziałach w związku z równaniem Boltzmana jest oczywiście ograniczony w swej stosowalności. Głównym brakiem równania Boltzmana jest nieuwzględnienie wzajemnego przyciągania molekuł działającego na molekuly poza chwilami ich zderzeń. To uproszczenie ogranicza teorię opartą o równanie Boltzmana do gazów doskonałych, spełniających równanie stanu postaci (1.4) $p/e = RT$.

Jak wiadomo, gazy rzeczywiste nie spełniają dokładnie tego równania. Podaje się w związku z tym inne, poprawione równania stanu jak np. równanie Van der Waals'a

$$(9.1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

w którym $v = 1/\rho$ jest objętością właściwą, lub ogólniejsze równanie Ursell-Meyera

$$(9.2) \quad \frac{p}{\rho RT} = 1 - \frac{\rho \beta_1}{2} - \frac{2\rho^3 \beta_2}{3} - \dots$$

Równanie Boltzmann'a nie może więc opisywać ruchu gazów gęstych. Oczywiście tym bardziej będzie ono nieprzydatne do badań ruchów cieczy. Współczynniki kinetyczne lepkości i przewodnictwa cieplnego, obliczone na podstawie równania Boltzmann'a, uwzględniają zależność pochodzącą — jak o tym wspominaliśmy — z wymiany pędu i energii wewnętrznej molekuł gazu. Jednakże w przypadku gazów zgęszczonych lub w przypadku cieczy należy oczekiwać wpływu sił międzymolekularnych na te współczynniki. Jest dobrze znanym faktem, że współczynniki kinetyczne cieczy mają na ogół wartości wielokrotnie większe w porównaniu ze współczynnikami kinetycznymi gazów. Faktu tego nie da się oczywiście wyjaśnić na gruncie równania Boltzmann'a. Obok nieuwzględnienia przyciągania molekuł równanie Boltzmann'a oparte jest bowiem na drugim założeniu upraszczającym: na hipotezie zderzeń podwójnych.

Niewyjaśniona kwestia nieodwracalności zjawisk ujętych równaniem Boltzmann'a, o której mówiliśmy w p. 6, nasuwa konieczność zanalizowania związku tego równania z teorią ogólniejszą: mechaniką statystyczną.

Wreszcie odkrycie zjawiska nadciekłości helu II, dającego się wytłumaczyć przyjęciem kwantowej struktury równań hydrodynamiki, wymaga szczegółowego uporządkowania podstawowych założeń hydrodynamiki, co wiąże się z koniecznością poszukiwania możliwie najogólniejszych koncepcji.

Omówione tu sprawy są przyczyną powstania nowych teorii uogólniających równanie Boltzmann'a i rewidujących jego stosunek do mechaniki statystycznej.

W 1946 roku ogłoszone zostały niezależnie od siebie trzy nowe teorie kinetyczne oparte na twierdzeniu Liouville'a. Są to teorie:

- (1) Bogolubowa - Gurova, [19] - [21] i [23],
- (2) Born'a - Green'a, [2] i [24],
- (3) Kirkwood'a, [27] - [30].

Aby zrozumieć podstawowe założenia tych trzech teorii, wróćmy do wprowadzonej w p. 1 gęstości prawdopodobieństwa

$$P_N(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N, t)$$

rozkładu N różnych molekuł o położeniach \mathbf{x}^N i pędach \mathbf{p}^N . Przez częściowe całkowanie tej funkcji można otrzymać gęstości prawdopodobieństwa rozkładu określonych pędów i położen dowolnych podzespołów (np. podzespołu h) z zespołu N różnych molekuł. Otrzymamy w ten sposób nowe funkcje typu

$$(9.3) \quad P_h = \int d_{3(N-h)} x \cdot d_{3(N-h)} p \cdot P_N.$$

Jeżeli nie chcemy odróżniać poszczególnych molekuł, to możemy wprowadzić funkcje rozkładu dowolnych rzędów. Tak np. dla układu h molekuł funkcja rozkładu, którą oznaczają będziemy przez $f_h(\mathbf{x}^h, \mathbf{p}^h, t)$, wyrazi się wzorem

$$(9.4) \quad f_h(\mathbf{x}^h, \mathbf{p}^h, t) = \frac{N!}{(N-h)!} P_h(\mathbf{x}^h, \mathbf{p}^h, t).$$

O ile więc P_h daje gęstość prawdopodobieństwa rozkładu pędów i położen układu h różnych molekuł, o tyle f_h daje gęstość prawdopodobieństwa rozkładu pędów i położen h jakichkolwiek molekuł z podzespołu h (tj. daje gęstość prawdopodobieństwa tego, że jedna z dowolnych molekuł ma pęd i położenie $\mathbf{x}^1, \mathbf{p}^1$, druga dowolna molekuła ma położenie i pęd $\mathbf{x}^2, \mathbf{p}^2$ itd). Oczywiście

$$(9.5) \quad f_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = N P_1(\mathbf{x}^1, \mathbf{p}^1, t) = N \int d_{3(N-1)} x d_{3(N-1)} p P_N,$$

$$(9.6) \quad f_N = N! P_N.$$

Ze wzoru (9.6) widzimy natychmiast, że funkcja f_N spełnia także twierdzenie Liouville'a (1.12). Centralnym zagadnieniem uogólnionej teorii kinetycznej jest znalezienie równań wiążących z sobą funkcje rozkładu różnych stopni.

W teorii Born a - Green a uzyskuje się to z bezpośrednich rozważań dynamicznych. W myśl podstawowego założenia tej teorii siła działająca na grupę, należąca do podzespołu h , równa jest iloczynowi masy przez przyspieszenie molekuły średnie dla podzespołu h . To dość dowolne zresztą założenie modelowe prowadzi do związku pomiędzy funkcją f_{h+1} a funkcjami f_1, f_2, \dots, f_h . Szczególnym przypadkiem takiej zależności jest twierdzenie Liouville'a dla funkcji f_N . Kinetyczną funkcję rozkładu identyfikuje się z funkcją f_1 podaną wzorem (9.5). Równanie dla określenia tej funkcji ma postać

$$(9.7) \quad \frac{\partial f_1}{\partial t} + \xi^{(1)} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{x}^{(1)}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \xi^{(1)}} = \int d_{3} x^{(2)} \int d_{3} \xi^{(2)} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}^{(1)}} \frac{\partial f_2}{\partial \xi^{(1)}},$$

gdzie Φ oznacza potencjał sił międzymolekularnych, zaś $f_2(\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}, \xi^{(1)}, \xi^{(2)}, t)$ jest funkcją rozkładu par molekuł. Równanie Boltzmann'a otrzymuje się z równania (9.7) przy następujących założeniach:

(1) podwójnych zderzeń,

(2) przy $|\mathbf{r}_{12}| \rightarrow \infty$; $f_2 = f_{(1)} f_{(2)}$ oraz $f_2' = f_{(1)'} f_{(2)'}$.

Drugie z tych założeń nie jest właściwie zbyt jasne. Ma ono zastąpić założenie chaosu molekuł.

Teoria Born'a - Green'a użyta była do obliczenia współczynników kinetycznych cieczy, do otrzymania równań ruchu cieczy uwzględniających oddziaływanie molekuł oraz do obliczeń dotyczących nadciekłości.

Teoria Bogolubowa - Gurowa jest zasadniczo bardzo zbliżona do teorii Born'a - Green'a. W teorii tej dla ustalenia zależności pomiędzy funkcjami rozkładu dowolnych rzędów pominięte są jednak modelowe rozważania nad dynamiką molekuły. Zamiast tego wychodzi się bezpośrednio z twierdzenia Liouville'a, co stanowi pewniejszą podstawę teorii. Dla funkcji rozkładu rzędu h wprowadza się rozwinięcie na szereg

$$f_h = f_h^0 + \frac{1}{v} f_h^1 + \frac{1}{v^2} f_h^2 + \dots$$

względem parametru $1/v$ proporcjonalnego do gęstości gazu. To ujęcie zapewnia teorii Bogolubowa - Gurowa przewagę nad teorią Born'a - Green'a, gdyż pozwala na fizyczne oszacowanie błędów powstałych przy obcinaniu szeregow.

Teoria ta była stosowana do obliczeń rozkładu energii w gazach przy istnieniu reakcji chemicznych, [22], oraz do teorii nadciekłości, [21]. Gurow podał zastosowanie teorii do kwantowania równań hydrodynamiki, [23]. Teoria ta daje również poprawkę do równania Boltzmann'a uwzględniającą taki model oddziaływania molekuł, który prowadzi jednocześnie do zastąpienia równania stanu gazów doskonałych przez równanie (9.2), [19].

Nieco inny punkt widzenia przyjął w swych rozważaniach Kirkwood. Analizując proces pomiaru wielkości fizycznych na układzie złożonym z wielkiej ilości molekuł dochodzi on do wniosku, że mierzone wielkości makroskopowe są wynikiem wprowadzenia średniej nie tylko dla zespołu molekuł, lecz także wprowadzenia średniej w okresie czasu, co jest związane z bezwładnością każdego makroskopowego przyrządu pomiarowego. Prowadzi to bezpośrednio do wniosku, że funkcja f_1 podana wzorem (9.5) nie pokrywa się z kinetyczną funkcją rozkładu. Tę ostatnią uważać należy za wartość średnią funkcji f_1 w ciągu pewnego czasu τ :

$$f = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f_1(\mathbf{x}, \xi, t + s) ds.$$

To założenie Kirkwooda okazało się bardzo trafne. Pozwoliło ono przynajmniej częściowo wyjaśnić zagadnienie nieodwracalności zjawisk. Przy założeniu zderzeń jedynie podwójnych dla stanów mało różnych od stanu równowagi otrzymuje się z tej teorii równanie Boltzmannna dla kinetycznej funkcji rozkładu. Teoria Kirkwooda została również z powodzeniem zastosowana do badania ruchów Browna. Poza tym stworzyła ona realne możliwości obliczeń współczynników lepkości cieczy, [29], oraz uwzględnienia oddziaływań międzymolekularnych w równaniach hydrodynamiki, [30].

Poważnym sukcesem teorii Kirkwooda jest rzucenie światła na zagadnienie nieodwracalności. Uzyskanie nieodwracalnego równania Boltzmannna z odwracalnego równania Liouville'a wiąże się tu wyraźnie z przejściem od drobnoziarnistej funkcji rozkładu f_1 do gruboziarnistej kinetycznej funkcji rozkładu f . Teoria Borna - Greena, w której brak tego istotnego rozróżnienia, może więc budzić zastrzeżenia. Już de Boer, [16], wyraził wątpliwość, czy teoria Borna - Greena oparta wyłącznie na odwracalnym twierdzeniu Liouville'a jest w stanie opisać procesy nieodwracalne w gazach. G. Klein i J. Prigogine, [25] i [26], potwierdzili to przypuszczenie drogą rachunku wykonanego dla najprostszego układu molekuł rozłożonych wzdłuż linii prostej.

Wszystkie trzy omówione powyżej teorie podlegają jeszcze opracowaniu i dlatego nie mogą być uważane za ostateczne i wykończone.

Literatura cytowana w tekście

- [1] S. Chapman i T. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambr. Univ. Press, 1939.
- [2] H. S. Green, *The Molecular Theory of Fluids*, Amsterdam 1952.
- [3] E. Sztrauf, *Molekularnaja fizika*, GITTL, Moskwa-Leningrad 1949.
- [4] M. Łunc, *Recherches Aéronautiques*, 7 (1947), str. 17.
- [5] M. Łunc, *Pression d'un gaz raréfié*, nieopublikowane.
- [6] M. Łunc, *Mouvement d'un gaz normal et tangentiellment a la paroi*, nieopublikowane.
- [7] M. Łunc, *Techn. Lotn.* 5 (1950), str. 39.
- [8] Y. Roocard, *L'Hydrodynamique et la théorie cinétique des gaz*, Paryż 1932.
- [9] Tsien Heue-shen, *Journ. Aer. Sci.*, grudzień 1946.
- [10] H. Grad, *Comm. Pure Appl. Math.* 2 (1949), str. 325.
- [11] H. Grad, *Comm. Pure Appl. Math.* 2 (1949), str. 331.
- [12] H. Grad, *Comm. Pure Appl. Math.* 5 (1949), str. 257.
- [13] Lichnerowicz, *Marrot Comp. Rend.* 210 (1940), str. 391.
- [14] E. Wild, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 47 (1951), str. 602.
- [15] M. Klein, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 50 (1954), str. 293.
- [16] J. de Boer, *Rep. Progr. Phys.* 12 (1948-49), str. 305.
- [17] K. Zoller, *Zeitschr. Phys.* 130 (1945), str. 1.
- [18] H. Mott Smith, *Phys. Rev.* 82 (1951), str. 885.
- [19] N. Bogolubow, *ZETF* 16 (1946), str. 702.

- [20] N. Bogolubow, *ZETF* 16 (1948), str. 690.
 [21] N. Bogolubow, *ZETF* 18 (1948), str. 622.
 [22] E. Stupoczenko, *ZETF* 19 (1949), str. 493.
 [23] K. Gurow, *ZETF* 20 (1950), str. 279.
 [24] M. Born i H. Green, *Proc. Roy. Soc. A* 188 (1946), str. 10.
 [25] G. Klein i J. Prigogine, *Physica* 19 (1953), str. 74.
 [26] G. Klein i J. Prigogine, *Physica* 19 (1953), str. 89.
 [27] J. Kirkwood, *Journ. Chem. Phys.* 14 (1946), str. 180.
 [28] J. Kirkwood, *Journ. Chem. Phys.* 15 (1947), str. 72.
 [29] J. Kirkwood, R. Zwanzig i inni, *Journ. Chem. Phys.* 21 (1956), str. 2050.
 [30] J. Kirkwood i J. Irwing, *Journ. Chem. Phys.* 18 (1950), str. 817.
 [31] Ł. Łojcjanski, *Miechanika zidkosti i gaza*, GITTL, Moskwa-Leningrad 1950, str. 102.
 [32] L. Landau i E. Lifszic *Statisticzeskaja fizika*, GITTL, Moskwa-Leningrad 1951, str. 23.
 [33] S. Popow, *Niekotoryje zadaczi i metody eksperimentalnoj aeromechaniki*, GITTL, Moskwa 1952.
 [34] Courant i Hilbert, *Mietody matematycznej fiziki*, t. 1, GITTL, Moskwa-Leningrad 1951.
 [35] N. Koczin, J. Kibiel, N. Rose, *Tieorietycznejkaja gidrodinamika*, t. 2, GITTL, Moskwa-Leningrad 1948.
 [36] De Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Amsterdam 1952.
 [37] W. V. Rankine, *Trans. Roy. Soc.* 160 (1870), str. 277.
 [38] R. Becker, *Zeitschr. Phys.* 8 (1923), str. 321.
 [39] W. Prosnak, *Struktura plaskiej fali uderzeniowej*, *Rozpr. Inzyn.* 3 (1955).

Резюме

УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАННА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ В ТЕОРИИ ГАЗОВ

Рассматриваются три направления исследования явлений, происходящих в газах: феноменологическая гидродинамика, кинетическая теория и статистическая механика. Приводится взаимоотношение этих трех теорий. Представлены основные понятия и положения кинетической теории газов, опираясь на так называемую кинетическую функцию распределения. Приводится элементарный вывод уравнения Больцманна и обсуждение математического и физического смысла этого уравнения.

В следующей главе дается самое простое решение уравнения Больцманна: максвеллово распределение скорости. Опираясь на это решение, рассматриваются основы молекулярной аэродинамики. Далее приводятся расчеты теории Энскога-Чэпмена-Бэрнета, ведущие к определению кинетических коэффициентов и к так называемых уравнений третьего «приближения».

Следующая глава посвящена вопросам необратимости процессов в газах. Формулируется теорема «Н» Больцманна вместе с ее

кратким доказательством. Представлена основная проблема необратимости уравнений кинетической теории газов в связи с обратимостью уравнений механики и попытками истолкования этой проблемы.

Далее приводится метод Града решения уравнений Больцмана при помощи разложения в ряд трехмерных полиномов Эрмита.

Следующая глава занимается применением уравнения Больцмана для исследования ударных волн. Здесь рассматриваются кратко главные концепции формулировки явления ударных волн при помощи методов кинетической теории.

В последней главе рассматриваются попытки обобщения уравнения Больцмана и кинетической теории. Представлены проблемы взаимоотношения кинетической теории и статистической механики. Эти попытки сводятся, главным образом, к дальнейшему распространению формализма на сгущенные газы и жидкости. Рассматриваются три важнейших варианта теории: Борна - Грина, Боголюбова - Гурова и Кэрквуда.

Summary

BOLTZMANN'S EQUATION AND ITS ROLE IN THE THEORY OF GASES

Three ways of studying phenomena occurring in gases represented by phenomenological hydrodynamics, kinetic theory and statistical mechanics are discussed as well as the relations between them. Next, fundamental notions and assumptions of the kinetic theory of gases are represented on the basis of the so called kinetic distribution function. Boltzmann's equation is derived in an elementary way and its mathematical and physical sense is discussed.

The following section is devoted to the most simple solution of Boltzmann's equation represented by Maxwell's velocity distribution law. On the basis of this solution the principles of molecular aerodynamics are discussed. Next, the calculations of the theory of Enskog - Chapman - Burnett, leading to the determination of kinetic coefficients and to the so called equations of the third «approximation», are represented.

In the next section the problem of irreversibility of the processes in gases is discussed. Boltzmann's «H» theorem is shown in an abridged manner. The principal problem of irreversibility of equations of the kinetic theory of gases in connection with the reversibility of equations of mechanics is discussed. Further, Grad's method of solution of Boltzmann's equation by means of expansion in a series of Hermite's three-dimensional polynomials is represented.

The next section is concerned with the application of Boltzmann's equation to shock wave investigation. Principal ways of treating the phenomenon of shock wave by means of the methods of the kinetic theory are examined.

The last section is devoted to the efforts to generalize Boltzmann's equation and the kinetic theory. The problems of relations between the kinetic theory and statistical mechanics are also discussed. These efforts consist in a formal generalization extended to compressed gases and liquids. Three principal variants of the theory (due to Born-Green, Bogolubov-Gurov and Kirkwood) are discussed.

ZAKŁAD MECHANIKI OSRODKÓW CIĄGŁYCH
IPPT PAN

Praca została złożona w Redakcji dnia 13 stycznia 1955 r.