

TEORIA CINETICĂ TIMPURIE A GAZELOR RAREFIATE

Ion CERNICA

Universitatea Tehnică a Moldovei

Rezumat: Se prezintă un studiu analitic al evoluției teoriei cinetico-moleculare a gazelor rarefiate de la origini până în anii 20 ai secolului al XX-lea. O atenție deosebită se acordă contribuțiilor lui Maxwell, Langevin, Knudsen și Smoluchowski la dezvoltarea teoriei fenomenelor de transport în gazele rarefiate și ale lui Knudsen la evoluția și statornicirea dinamicii gazelor rarefiate. Sunt evidențiate regimurile de mișcare ale gazelor rarefiate. Se descriu metodele generale de soluționare a ecuației cinetice a lui Boltzmann și metodele de calcul ale unor fenomene de transport, ca viscozitatea, conducția termică și difuzia. Se arată calea grea și anevoioasă, uneori chiar dramatică, străbătută de teoria cinetică a gazelor rarefiate.

Cuvinte cheie: teorie, gaz, cinetic, rarefiat, fenomen, transport, viscozitate, conducție, difuzie.

1. Introducere

Fenomenele cinetice în gazele rarefiate au constituit obiectul unor cercetări de pionerat încă pe timpul lui Maxwell și Boltzmann. Comportarea gazelor rarefiate s-a studiat, în mare parte, din necesitatea cunoașterii naturii fizice a particulelor elementare și fenomenelor ce însoțesc descărcările electrice în gazele aflate la presiune joasă. Dinamica gazelor rarefiate, apărută la începutul secolului al XX-lea odată cu studierea fizicii curgerii în conducte și ajutaje din perspectiva creării și perfecționării pompelor de vid înalt, îndeosebi a pompelor moleculare și de difuzie, a renăscut în anii 50 ai secolului trecut, când s-a pus problema dezvoltării aviației supersonice, tehnicii cosmice și elaborării unor noi tehnologii chimice [1]. De atunci interesul față de teoria cinetică a gazelor rarefiate a cunoscut o creștere continuă [1, 2].

2. Formularea problemei

Pentru a înțelege dezvoltarea ideilor și principiilor teoriei cinetico-moleculare a gazelor rarefiate, trebuie să ne întoarcem în trecut, la origini, și să considerăm atitudinea și poziția științei fizice la acel moment. Numai reproducând pas cu pas mersul gândurilor celor care au făurit această teorie se poate ajunge la o înțelegere completă a fizicii fenomenelor cinetice la presiune joasă și dinamicii gazelor rarefiate.

Evoluției teoriei cinetice a gazelor rarefiate i-au fost consacrate numeroase publicații. Unul dintre primele studii analitice a fenomenelor cinetice ale gazelor aflate la presiuni joase a fost efectuat, probabil, de cercetătorul Harold Grad [3]. Printre cele mai valoroase publicații contemporane de acest gen se regăsesc lucrările fizicienilor americani Clifford Ambrose Truesdell (1919-2000) [4] și Stephen G. Bruch (1935) [5, 6].

Deși în istoriografia fizicii gazelor rarefiate s-au făcut progrese importante, totuși până în prezent nu s-a impus un mod unitar de tratare, iar unele aspecte ale subiectului continuă și astăzi să frământă comunitățile științifice și tehnice de la noi. Având în vedere cele relatate mai sus, dar și multiplele aplicații ale teoriei cinetico-moleculare a gazelor rarefiate în știința și tehnica modernă, s-a considerat necesar ca, în cele ce urmează, să se prezinte un studiu analitic al evoluției teoriei cinetice timpurii a gazelor rarefiate, ținând seama de problemele apărute.

3. Aportul lui Maxwell la dezvoltarea teoriei cinetice a gazelor rarefiate

Teoria cinetică a gazelor obișnuite s-a născut în anul 1859, când marele fizician britanic de origine scoțiană James Clerk Maxwell (1831-1879) a prezentat Asociației Britanice pentru Dezvoltarea Științei un raport, intitulat „*Illustrations of the dynamical theory of gases*”, adică „*Ilustrațiile teoriei dinamice a gazelor*” (așa numea el teoria cinetico-moleculară a gazelor), pe care-l publică tot în același an în materialele asociației și în revista „*Philosophical Magazine*” [7-9]. În această primă lucrare fundamentală a sa în domeniul teoriei cinetice a gazelor, Maxwell a folosit pentru prima dată metoda statistică de cercetare. Plecând de la modelul cinetico-molecular „*de existență a unui număr nedeterminat de bile mici, solide și absolut elastice, care interacționează între ele numai pe durata ciocnirii lor*”, adoptat de el [8, 9], Maxwell ajunge la concluzia că, după un număr mare de ciocniri, vitezele bilelor se distribuie după o lege asemănătoare cu cea a lui Gauss pentru repartiția normală a erorilor întâmplătoare. După Maxwell, funcția de distribuție după valorile absolute ale vitezelor moleculelor gazului ideal, aflat în stare de echilibru termodinamic și asupra căruia nu acționează câmpuri de forțe exterioare, are forma

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2, \quad (1)$$

unde m este masa atomilor, T – temperatura mediului și k – constanta lui Boltzmann. Din această relație rezultă că probabilitatea de a găsi o moleculă plasată în caseta cu viteza cuprinsă în intervalul v și $v + dv$ din spațiul fazelor crește cu temperatura gazului și scade cu energia necesară moleculelor pentru a realiza viteza v . Pentru condiții care variază cu temperatura gazului există o viteză probabilă a moleculelor, celelalte viteze grupându-se în conformitate cu legea de repartiție.

Tot el stabilește legea distribuției egale a energiei moleculelor într-un amestec de gaze. Rezultatele obținute în 1859 și publicate peste un an au fost precizate și perfecționate mai târziu în lucrarea [10], în care deduce, ce-i drept în formă generală, și ecuațiile fenomenelor de transport în gazele obișnuite.

În ultimul an de viață, Maxwell aplică teoria generală a fenomenelor de transport la gazele rarefiate fără să bănuiască că lucrarea sa „*On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature*” („*Cu privire la solicitările din gazele rarefiate generate de inegalitățile de temperatură*”) va sta la baza unei noi teorii, numită *teoria gazelor neomogene* [11]. Deoarece o analiză detaliată a lucrării menționate ar fi condus la un articol de proporții, ne-am limitat la o caracterizare generală a acestei lucrări extrem de interesantă. La începutul lucrării Maxwell scrie: „*În acest articol am aplicat aceeași metodă dezvoltată de mine în lucrarea „Cu privire la teoria dinamică a gazelor (Phil. Trans., 1867, p. 49)”. Eu am arătat, dacă într-un gaz există inegalități de temperatură, atunci presiunea într-un punct dat nu este aceeași pe toate direcțiile și că diferența dintre presiunea maximă și cea minimă poate fi o valoare esențială atunci când densitatea gazului este suficient de mică și când inegalitățile de temperatură sunt cauzate de corpurile solide (*) mici cu temperatura mai mare sau mai mică decât a vasului în care se conține gazul*”, prin remarcă (*) specificându-se „*dimensiunile corpului trebuie să aibă aceeași ordine de mărime ca și lungimea oarecare λ , care poate fi determinată ca distanța parcursă de o moleculă cu viteza ei medie în timpul de relaxare al mediului*”. Definind timpul de relaxare ca „*timpul în care inegalitățile de temperatură dispar, dacă viteza de variație a lor continuă să rămână constantă*”, prezintă relația de calcul $\lambda = 2\mu(2/\pi\rho)^{1/2}$. În ipoteza că ciocnirea moleculelor este similară cu ciocnirea unor bile solide elastice, Maxwell obține pentru lungimea drumului liber mediu relația $\bar{l} = (3\pi/8)\lambda = 1,178\lambda$. La sfârșitul remarcii Maxwell subliniază: „*dacă forța dintre molecule se presupune o funcție continuă de distanță, atunci parcursul mediu al moleculei nu mai are un sens concret și ar trebui să revenim la mărimea λ determinată mai sus*”, adică $\lambda^3 = V/n = 1/N$, unde V este volumul ocupat de gaz, n – numărul de molecule, iar N – numărul de molecule în unitatea de volum.

Examinează, totodată, variațiile în timp ale valorilor medii ale funcției de distribuție de componentele vitezelor moleculelor. Determină valorile medii cu ajutorul funcției de distribuție, care ține seama de devierea de la forma sferică. În continuare, ia în considerare forțele exterioare și introduce componentele mișcării macroscopice, obținând ecuațiile acestei mișcări. Stabilește ecuația pentru presiunile suplimentare pe axele x, y, z în raport cu „*presiunea hidrostatică medie p* ”. Presiunile suplimentare s-au dovedit a fi funcții de coeficientul de viscozitate dinamică μ și conțin derivate de ordinul doi ale temperaturii θ în raport cu coordonatele. Tensiunea normală pe axa x are forma

$$p\alpha^2 = -2\mu \frac{du}{dx} + \frac{2}{3}\mu \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right) + 3\frac{\mu^2}{\rho\theta} \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{3}{2}\frac{\mu^2}{\rho\theta} \left(\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{d^2\theta}{dy^2} + \frac{d^2\theta}{dz^2} \right), \quad (2)$$

iar tensiunea tangențială în planul x, y este

$$p\alpha\beta = -\mu \left(\frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx} \right) + 3\frac{\mu^2}{\rho\theta} \cdot \frac{d^2\theta}{dxdy} \quad (3)$$

(aici α și β sunt coeficienți care pun în evidență faptul că funcția de distribuție nu este o funcție simetrică).

Textul de bază al lucrării [11] este întregit cu anexe, în care Maxwell argumentează aplicarea funcțiilor sferice la fizica gazelor, metodă folosită ulterior de Boltzmann [12]. Un deosebit interes prezintă anexa dedicată efectelor de interacțiune a gazului rarefiat cu o suprafață solidă [13], problemă studiată inițial de Reynolds [14]. Maxwell a elaborat teoria acestor efecte legate de alunecarea gazului în lungul unei suprafețe și de absorbția fracției de molecule f . După Maxwell, fracția de molecule $1-f$ se reflectă, iar fracția absorbită f se evaporă, preluând căldura suprafeței. Coeficientul f introdus de Maxwell a primit ulterior

denumirea de *coeficient de acomodare*. Mai obține ecuațiile care descriu interacțiunea gazului rarefiat cu o suprafață solidă și face analiza lor.

4. Fenomenele cinetice de transport în gazele rarefiate

Una dintre primele realizări ale teoriei cinetice a gazelor a fost analiza fenomenului de frecare internă în gazele aflate la presiuni joase. În anul 1875, fizicienii germani *August Adolph Kundt* (1839-1894) și *Emil Gabriel Warburg* (1846-1931) descoperă pe cale experimentală că atenuarea oscilațiilor unei plăci elastice, cauzate de frecarea internă a gazului, își modifică caracterul atunci când se trece la vidul suficient de înalt [15, 16]. Ei au presupus că la presiuni foarte joase viscozitatea gazului este funcție și de presiune. Concluzia trasată de cei doi cercetători germani venea în contradicție cu unul dintre rezultatele de bază ale teoriei cinetice a gazelor și anume: la presiuni obișnuite, lungimea parcursului liber mediu al moleculelor \bar{l} este invers proporțională cu numărul de molecule din unitatea de volum, iar viteza medie a moleculelor \bar{v} depinde de temperatura gazului și de masa lui molară. Calculele efectuate au demonstrat că vizcozitatea gazelor este o mărime dependentă doar de natura gazului și de temperatură. Această afirmație confirmată experimental a constituit la vremea aceea una dintre cele mai mari realizări ale teoriei cinetice a gazelor. Dar trebuie de menționat faptul că concluzia trasată se referă la frecarea internă a gazelor la presiuni obișnuite, în timp ce cercetările experimentale ale lui Kundt și Warburg au fost efectuate în condițiile vidului înalt. Potrivit modelului propus de ei, la presiuni joase se produce alunecarea longitudinală a gazului. Forța tangențială B , exercitată asupra plăcii datorită frecării interne a gazului, trebuie calculată cu relația

$$B = \frac{\mu a}{d} + 2\xi, \quad (4)$$

în care ξ este coeficientul de alunecare.

Pentru vidul înalt, când $\bar{l} \gg d$, cercetările lui Kundt și Warburg conduc la relația

$$B = \frac{u}{\beta} P_{\sigma} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (5)$$

Prin urmare, la presiuni foarte joase, viteza de transport a cantității de mișcare de la o suprafață mobilă la una fixă este direct proporțională cu presiunea gazului și cu viteza plăcii mobile. Această concluzie a fost aplicată mai târziu de fizicianul american *Irving Langmuir* (1881-1957) la crearea vacuummetrului molecular [17].

În anul 1905 fizicianul francez *Paul Langevin* (1872-1946) publică lucrarea „*Sur une formule fondamentale de la theorie cinetique*” („*Asupra unei relații fundamentale a teoriei cinetice*”) [18], în care aplică metoda lui Maxwell [10] la rezolvarea „*problemei cu privire la difuzia unui gaz în altul, pentru orice tip de interacțiune dintre aceste gaze*”. Rezultatul obținut de Langevin pentru cazul particular al moleculelor maxwelliene coincide cu cel al lui Maxwell. În ipoteza ciocnirilor elastice, Langevin stabilește relația coeficientului de difuzie, despre care scria: „*Aceeași relație poate fi obținută și pe baza rezultatelor lui Maxwell*”. Langevin face trimitere la lucrarea din 1859, în care Maxwell „*prima dată introduce condițiile dinamice de ciocnire dintre bile, ca supliment pentru argumentarea statistică a metodei parcurșurilor libere*” [10].

Prima explicație științifică a mecanismului conducției termice în gazele aflate la presiuni joase datează din a doua jumătate a secolului al XIX-lea și era bazată în exclusivitate pe teoria cinetică a gazelor. În conformitate cu această teorie, conducția termică în gaze s-ar produce prin transferul unor surplusuri de cantități de mișcare de la moleculele cu temperatură mai ridicată spre moleculele cu temperatură mai joasă. Cantitățile de mișcare se recepționează și se cedează datorită ciocnirilor reciproce. Această teorie, relativ simplistă, s-a menținut și la începutul secolului al XX-lea.

Începutul secolului al XX-lea este marcat de apariția lucrărilor lui Martin Knudsen și Marian Smoluchowski din domeniul conductivității termice a gazelor rarefiate [19, 20]. Teoria lui Knudsen era bazată pe analiza mecanismului transferului de energie al unor molecule singulare [19]. Când moleculele de gaz cu temperatura inițială T_i se ciocnesc cu o suprafață încălzită până la temperatura T_w , transferul complet de energie poate avea loc numai după mai multe ciocniri. Knudsen a introdus chiar și un coeficient de acomodare α , care arată cât de complet preiau moleculele în timpul ciocnirii lor energia medie corespunzătoare temperaturii suprafeței încălzite. El a ajuns la următoarea relație pentru energia E_0 , transferată de molecule de pe 1 cm² de suprafață fierbinte spre suprafața rece:

$$E_0 = \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{p_v}{T_i} \cdot (T_w - T_i). \quad (6)$$

Coeficientul de acomodare s-a dovedit a fi funcție de natura gazului și de modul de prelucrare a suprafeței. Astfel, pentru suprafețe neprelucrate sau rugoase, acest coeficient are valoarea $\alpha = 1$, în timp ce pentru aer și metale șlefuite sau frezate $\alpha = 0,87...0,97$ [21].

Pentru analiza fenomenului de propagare a căldurii prin conducție, fizicianul polonez *Marian Smoluchowski* (1872-1917) a apelat la efectul de alunecare, observat de Kundt și Warburg la presiuni joase [20]. Dacă se ia în considerare transferul căldurii între două plăci plane paralele, aflate într-o atmosferă rarefiată, se obține relația

$$E_0 = \frac{\lambda_m (T_w - T_i)}{d + 2g}, \quad (7)$$

în care d este distanța dintre plăci, iar λ_m – conductivitatea termică medie a gazului în intervalul de temperatură $(T_w + T_i)/2$.

Coeficientul dimensional g este exprimat prin relația

unde ΔT este saltul de temperatură pe una dintre cele două suprafețe, iar dT/dx – gradientul de temperatură pe normala la suprafață.

În cazul unor presiuni foarte joase, cercetările lui Smoluchowski sunt concretizate în relația

$$E_0 = \frac{\lambda_m (T_1 - T_0)}{2\beta'c}, \quad (9)$$

care arată că energia medie a moleculelor nu depinde de distanța dintre plăci, ci variază liniar cu presiunea. Acest rezultat poate fi obținut și prin metoda moleculelor libere a lui Knudsen [22].

În lumina teoriei cinetice moderne, conductivitatea termică λ a gazelor începe să depindă de presiunea p , atunci când lungimea drumului liber mediu al moleculelor \bar{l} depășește distanța d dintre două plăci plane paralele, adică $\bar{l} \geq d$. Acum, molecula de gaz, lovindu-se de placa fierbinte A_1 și preluând de la ea energia cinetică \bar{w}_1 , corespunzătoare temperaturii T_1 , ajunge fără ciocnire pe placa A_2 , cedând acesteia o parte din energia sa \bar{w}_1 . Între timp, molecula respinsă de placa mai rece A_2 , posedând o rezervă de energie \bar{w}_2 mai mică, ajunge fără ciocnire pe placa A_1 și preia o parte din energia ei. Dacă presiunea gazului scade, numărul de molecule n , care participă la transferul energiei între plăci, se reduce astfel încât parcurerile lor rămân fără modificare, moleculele deplasându-se liber de la o placă spre alta. În așa fel se micșorează conductivitatea termică cu reducerea presiunii. În mod asemănător se explică influența presiunii p asupra viscozității dinamice μ a gazelor puternic rarefiate.

Am urmărit astfel cum teoria cinetică aplicată fenomenelor de viscozitate, conducție termică și difuzie în gazele rarefiate a condus la crearea bazelor științifice ale fizicii fenomenelor cinetice de transport.

5. Dinamica gazelor rarefiate

Un alt domeniu al fizicii moderne, care s-a născut și s-a dezvoltat tot sub influența teoriei cinetice, este dinamica gazelor rarefiate. În anul 1909 profesorul de fizică *Martin Hans Christian Knudsen* (1871-1949) de la Universitatea Tehnică din Copenhaga măsoară debitul de gaz transportat printr-un tub de secțiune circulară și semnalează abateri de la relația lui Poiseuille, pe care le pune pe seama devierii proprietăților gazului rarefiat de la caracteristicile mediului continuu [23]. Tot atunci publică în revista germană „*Annalen der Physik*” un vast studiu experimental intitulat „*Die gesetze der molekularströmung und der inneren reibungsströmung der gase durch röhren*” („*Legile curgerii moleculare și de frecare internă ale fluxului de gaze prin tuburi*”), care avea să marcheze dezvoltarea dinamicii gazelor rarefiate și a fizicii și tehnicii vidului [24]. Knudsen evidențiază trei regimuri principale de mișcare a fluxului de gaz rarefiat: 1) *regimul molecular*, când la presiuni corespunzătoare vidului înalt particulele de gaz interacționează numai cu pereții din jur; 2) *regimul vâscos*, când la presiuni ale vidului slab mișcarea particulelor este determinată în mare măsură de ciocnirea reciprocă între ele; 3) *regimul intermediar*, când la presiuni ale vidului mediu particulele de gaz se ciocnesc mai des cu pereții vasului decât între ele. Succesul experiențelor lui Knudsen s-a datorat, în mare parte, folosirii pompelor rotative ale lui Gaede.

În mod obișnuit, astăzi, starea gazului rarefiat se apreciază cu numărul Knudsen, definit prin relația [1, 2]

$$\text{Kn} = \frac{\bar{l}}{L}, \quad (10)$$

unde \bar{l} este lungimea drumului liber mediu al moleculelor de gaz, iar L – lungimea caracteristică a curgerii.

Deoarece parcursul liber mediu al moleculelor este [2]

$$\bar{l} = \frac{\mu}{p} \cdot \left(\frac{2kT}{M} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

rezultă

$$\text{Kn} = \frac{\mu}{pL} \cdot \left(\frac{2kT}{M} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

Se constată astfel că gradul de rarefiere al gazului, apreciat cu numărul Knudsen, crește pe măsură ce presiunea scade.

De obicei, în locul numărului Knudsen se aplică mărimea [1, 2]

$$\delta = \frac{L}{\bar{l}} = \frac{1}{\text{Kn}}, \quad (13)$$

numită *grad de rarefiere* sau *grad de rarefacție*. Valorile mari ale parametrului δ corespund regimului hidrodinamic, iar valorile mici – regimului molecular.

Studiile teoretice și experimentale efectuate mai încoace arată că pentru numere Knudsen mai mici decât 0,01, adică $\text{Kn} < 0,01$, gazul poate fi considerat drept mediu continuu, în care nu se face simțită ciocnirea moleculelor între ele [1, 2]. Altfel spus, condiția de continuitate se îndeplinește dacă lungimea drumului liber mediu al moleculelor este cu mult mai mică decât dimensiunea caracteristică a vasului în care se află gazul, adică $\bar{l} \ll L$. În acest caz, starea gazului se numește *vid slab* și acoperă un interval de variație a presiunilor cuprins între $10^{13} \dots 10^2$ Pa. Deoarece gazul rarefiat se comportă ca un mediu vâscos sau continuu, mișcarea lui este o *mișcare vâscoasă* sau *continuă*. Starea de rarefiere a gazului în care $0,01 < \text{Kn} < 0,5$ se numește *vid mediu*. Este cazul în care lungimea drumului liber mediu al moleculelor este comparabilă cu dimensiunile liniare ale vasului, adică $\bar{l} \approx L$. Dat fiind faptul că moleculele de gaz se ciocnesc mai des cu pereții vasului decât între ele, mișcarea gazului rarefiat se numește *mișcare Knudsen*. Vidul mediu corespunde unor presiuni cuprinse între $10^2 \dots 10^{-1}$ Pa. Starea gazului rarefiat caracterizată prin $\text{Kn} > 0,5$ se numește *vid înalt* sau *înaintat*, iar mișcarea gazului în aceste condiții *mișcare moleculară*. În acest caz, lungimea drumului liber mediu al moleculelor este cu mult mai mare decât dimensiunile liniare ale vasului, adică $\bar{l} \gg L$. Vidul înalt acoperă o plajă de variație a presiunilor cuprinse între $10^{-1} \dots 10^{-5}$ Pa și poate fi produs în porii unor cristale chiar la presiunea atmosferică, deoarece diametrul porilor ($L \approx 5 \cdot 10^{-6}$ mm) este mult mai mic decât lungimea parcursului liber mediu al moleculelor de gaz. Și, în sfârșit, starea gazului caracterizată prin $\text{Kn} > 1$ se numește *vid ultraînalt* sau *supraînalt*, iar mișcarea gazului în astfel de condiții *mișcare moleculară*. Vidul ultra înalt corespunde unor presiuni cuprinse între $10^{-5} \dots 10^{-12}$ Pa. Însă unele surse bibliografice, cum ar fi [25], evidențiază și al cincilea tip de vid, numit *vid extrem de ultraînalt*. Acest tip de vid se produce atunci când presiunea vacuumetrică este mai mică de 10^{-12} Pa. Pentru comparație, presiunea în regiunile îndepărtate ale cosmosului poate atinge valori 10^{-14} Pa și chiar mai mici [26].

6. Ecuația cinetică a lui Boltzmann

O problemă importantă a fizicii secolului al XIX-lea și care și-a găsit rezolvarea în cadrul teoriei cinetice a fost cea a echilibrului termic al gazelor. În 1866, ilustrul fizician austriac *Ludwig Eduard Boltzmann* (1844-1906) a făcut prima încercare de a elucida problema echilibrului termic. El a văzut în fundamentul molecular al celui de-al doilea principiu al termodinamicii implicațiile macroscopice și numai datorită tratării mișcării termice a moleculelor cu ajutorul metodelor mecanicii clasice, al cărui adept era la începuturi, nu a explicat căruia fapt se datorează echilibrul termic dintr-un gaz. Ceva mai târziu, mai exact în anul 1872, deduce ecuația distribuției statistice a particulelor de gaz [27]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + w \frac{\partial f}{\partial z} + F_x \frac{\partial f}{\partial u} + F_y \frac{\partial f}{\partial v} + F_z \frac{\partial f}{\partial w} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (14)$$

sau

$$\frac{Df}{Dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}, \quad (15)$$

care avea să devină una dintre cele mai importante ecuații ale fizicii cinetice (un domeniu al fizicii statistice preocupat de descrierea sistemelor aflate departe de echilibrul termodinamic sub acțiunea unor gradienti de temperatură și câmpului electric). Aici f este funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann, u, v, w – proiecțiile vitezei în lungul axelor de coordonate, F_x, F_y, F_z – proiecțiile forței exterioare $\vec{F}(x, y, z, t)$ aplicată particulelor de gaz. Membrul din dreapta pune în evidență efectul coliziunilor dintre particule și de aceea se numește *integrala coliziunilor*. Dacă această integrală este nulă, înseamnă că particulele nu se ciocnesc între ele. Aplicată transferului de căldură în fluide, ecuația permite obținerea unor importante proprietăți fizice ale fluidelor, cum sunt viscozitatea dinamică, conductivitatea termică și coeficientul de difuzie. Ecuația lui Boltzmann este aplicabilă, în egală măsură, și gazelor rarefiate, la care timpul de interacțiune dintre particule este mic [1, 2].

După cum se observă, ecuația cinetică a lui Boltzmann este o ecuație integralo-diferențială în derivate parțiale, în care integrala coliziunilor s-a dovedit a fi funcție de sistemul avut în vedere, de tipul interacțiunii dintre particule, precum și de alți factori. Determinarea caracteristicilor generale ale proceselor ireversibile este o problemă nu atât de simplă cum ar părea la prima vedere. Pentru rezolvarea ecuației cinetice a lui Boltzmann, chiar la începutul secolului al XX-lea au fost elaborate câteva metode de rezolvare. De exemplu, în 1912 marele matematician german *David Hilbert* (1862-1943) a propus metoda aproximațiilor multiple, datorită căreia soluționarea ecuației cinetice s-a redus la rezolvarea unui sistem de ecuații integrale liniare neomogene [28]. El a arătat că ecuația lui Boltzmann este echivalentă cu ecuația integrală de ordinul al doilea a lui Fredholm

$$\varphi(s) = \lambda \int_a^b K(s, t)\varphi(t) + f(t), \quad (16)$$

pentru care a devenit posibilă crearea unei teorii matematice exacte.

Între timp, fizicianul suedez *David Enskog* (1884-1947) stabilește soluția generală a ecuației de transport a lui Boltzmann [29, 30], iar geofizicianul englez *Sydney Chapman* (1880-1970) obține soluția generală a ecuațiilor de transport ale lui Maxwell [31]. Enskog și Chapman obțin apoi relații pentru coeficienții de transport, pentru o mare varietate de legi de forță [30, 32, 33], și stabilesc, independent unul de altul, ecuația cinetică a gazelor rarefiate, cunoscută astăzi sub numele de ecuația Chapman-Enskog [34]. În cele din urmă, Chapman adoptă punctul de vedere al lui Enskog și împreună cu Cowling publică, în 1939, monografia „*Mathematical theory of non-uniform gases*” („*Teoria matematică a gazelor neomogene*”), în care sunt reflectate realizările lui Chapman și Enskog [34]. Teoria Chapman-Enskog prezintă formule exacte pentru un amestec de gaze aflat în echilibru termic și chimic. În cazul gazelor elastice, deviația de la distribuția Maxwell-Boltzmann este mică și poate fi tratată ca o simplă perturbație. Această metodă permite obținerea unor ecuații de transport mai generale decât ecuațiile lui Euler din dinamica fluidelor perfecte [34].

Bazați pe lucrarea lui Maxwell [11], E. Ikkenberry și C. Truesdell dezvoltă, în 1956, o metodă mai efektivă (metoda *iterației diferențiale*) de rezolvare a problemelor de transport în gazele rarefiate [35, 36]. Prin această metodă rezolvarea problemelor devine mai simplă decât prin metodele lui Chapman [31] și Enskog [29, 30]. La sfârșitul lucrării [36, p.120.] Truesdell scria: „*Este binevenit faptul ca exprimarea mulțumirilor să se finalizeze cu o apreciere a geniului lui Maxwell. Acele idei din articolul dat, care nu sunt absolut noi, vin din lectura repetată a două mari studii analitice a lui Maxwell (anii 1867 și 1879). Strict vorbind, acest articol ignoră de fapt întreaga dezvoltare a teoriei cinetice de la 1879 încoace și se adresează în trecut, ca la o sursă din care Maxwell s-a inspirat cu ardoare*”.

Noi soluții ale ecuației lui Boltzmann au fost stabilite mai târziu de matematicienii și fizicienii Nicolai Nicolaevici Bogoliubov (1909-1992) în Rusia [37], Carlo Cercignani (1939-2010) în Italia [38], Seiji Ukai în Japonia [39] și Cédric Villani (1973) în Franța [40].

În 1916 Chapman și Dootson descoperă pe cale experimentală un nou proces de transport în gaze, numit *difuzie termică*, care reprezintă o mișcare relativă a componentelor unui amestec de gaze atunci când există un gradient de temperatură [41]. Difuzia termică în gaze a fost prezisă teoretic de Enskog în 1912 pe baza teoriei cinetice [42]. În 1938 Clusius și Dickel elaborează o nouă metodă de separare a gazelor, bazată pe difuzia termică și folosită ulterior la separarea izotopilor din bomba atomică [34, 43]. Trebuie de precizat că dacă molecula de gaz posedă cinci grade de libertate (așa numita moleculă maxwelleană), atunci gradientul de temperatură nu conduce la difuzia termică și de aceea Maxwell nu a putut prezice existența acestui proces.

Concluzii

Reproducând pas cu pas mersul ideilor de bază ale unor mari fizicieni și matematicieni, s-a studiat evoluția teoriei cinetice a gazelor rarefiate de la origini până în anii 20 ai secolului al XX-lea. S-a stabilit că primele studii în domeniu au fost inițiate de Maxwell, în anul 1879, când a aplicat teoria generală a fenomenelor de

transport, dezvoltată pe baza teoriei cinetice, la gazele rarefiate. Succesele lui Langevin, Knudsen și Smoluchowski în studiul fenomenelor cinetice de transport în gazele aflate la presiune joasă și ale lui Knudsen în domeniul dinamicii gazelor rarefiate s-au datorat, în mare parte, realizărilor lui Maxwell. Au fost evidențiate regimurile de mișcare ale gazelor rarefiate. S-au descris metodele generale de soluționare a ecuației cinetice de transport a lui Boltzmann și metodele de calcul ale viscozității dinamice, conductivității termice și coeficientului de difuzie.

Bibliografie

1. Cercignani, C. Rarefied gas dynamics. Cambridge, Cambridge University Press, 2000.
2. Sharipov, F. Rarefied gas dynamics: fundamentals for research and practice. Wiley-VCH, 2016.
3. Grad, H. On the kinetic theory of rarefied gases. In Communications on pure and applied mathematics, 2 (4), 1949, p.331-407.
4. Truesdell, C. A. Early kinetic theories of gases. In Essays in the history of mechanics (Truesdell, C. A. editor). New York-Berlin, Springer, 1968, p.272-304.
5. Brush, S. G. The kind of motion we call heat. A history of the kinetic theory of gases in the 19th century, 2 v. Amsterdam, North Holland, 1976.
6. Brush, S. G. The kinetic theory of gases: an anthology of classic papers with historical commentary. Imperial College Press, London, 2003.
7. Maxwell, J. C. Illustrations of the dynamical theory of gases. Rept. Brit. Assoc. Adv. Sci., 29, 1859, p.9.
8. Maxwell, J. C. Illustrations of the dynamical theory of gases. Part I, On the motions and collisions of perfectly elastic spheres. Philosophical Magazine, 19, 1860, p.19-32.
9. Maxwell, J. C. Illustrations of the dynamical theory of gases. Part II, On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another. Philosophical Magazine, 20, 1860, p.21-37.
10. Maxwell, J. C. On the dynamical theory of gases. Philosophical Transactions of the Royal Society, 157, 1867, p.49; also Philosophical Magazine, 32, 1866, p.390; 35, 1868, p.129, 185.
11. Maxwell, J. C. On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature. Philosophical Transactions of the Royal Society London Ser. A, 170, 1879, p.231-256.
12. Boltzmann, L. Vorlesungen über gastheorie. Leipzig, J. A. Barth, I Theil, 1896; II Theil, 1898, p. 210.
13. Maxwell, J. C. On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature (abstract). Philosophical Magazine, 27, 1878, p.304; also Nature, 18, 1878, p.54.
14. Reynolds, O. On certain dimensional properties of matter in the gaseous state. Philosophical Transactions of the Royal Society, 170, 1880, p.727.; also Nature, 19, 1879, p.435.
15. Kundt, A., Warburg, E. Über reibung und wärmeleitung verdünner gase. Annalen der Physik, 232 (10), 1875, S.177-211.; also Poggendorff's Annalen der Physik, 155, 1875, S.337, 525.
16. Warburg, E. Über die gleitung der gase an glaswänden. Poggendorff's Annalen der Physik, 159, 1876, S.399.
17. Langmuir, I. The condensation pump: An improved form of high vacuum pump. General Electric Review, 19, 1916, p.1060-1071.
18. Langevin, P. Sur une formule fondamentale de la theorie cinetique. Ann. de chimie et physique, 5, 1905, p.299.
19. Knudsen, M. Annalen der Physik, 31, 1910, S.205; 32, 1910, S.809.
20. Smoluchowski, M. Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen. Annalen der Physik, 21 (14), 1906, S.756-780.
21. Дэшман, С. Научные основы вакуумной техники. Москва, 1950, с.47.
22. Knudsen, M. Annalen der Physik, 33, 1910, S.1435; 34, 1911, S.593.
23. Knudsen, M. Die molekularstromung der gase durch offnungen und die effusion. Annalen der Physik, 28, 1909, S.999.
24. Knudsen, M. Die gesetze der molekularströmung und der inneren reibungsströmung der gase durch röhren. Annalen der Physik, 28, 1909, S.75-130.
25. Chambers, A. Modern vacuum physics. Chapman & Hall/CRC, A CRC Press Company Boca Raton, London, New York, Washington D. C., 2005, p.7.

26. Todokoro, M. A study of the local group by use of the virial theorem. Publications of the Astronomical Society of Japan, 1968.
27. Boltzmann, L. Weitere studien über das wärmeleichgewicht unter gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, 66, 1872, 275–370. Translated in Brush, S. G. The kinetic theory of gases: an anthology of classical papers with historical commentary. Imperial College Press, London, 2003, p.262-349.
28. Hilbert, D. Grundzüge einer allgemeinen theorie der linearen integralgleichungen. Teubner, Leipzig, 1912, S.269.
29. Enskog, D. Bemerkungen zu einer fundamentalgleichung in der kinetischen gastheorie. Physikalische Zeitschrift, 12, 1911, S.533-539.
30. Enskog, D. The kinetic theory of phenomena in fairly rare gases. Dissertation, Upsala, 1917.
31. Chapman, S. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 211, 1912, p.433.
32. Chapman, S. On the law of distribution of molecular velocities, and on the theory of viscosity and thermal conduction, in a non-uniform simple monoatomic gas. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 216, 1916, p.279–341.
33. Chapman, S. On the kinetic theory of a gas. Part II, A composite monoatomic gas, diffusion, viscosity and thermal conduction. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 217, 1917, p.115.
34. Chapman, S., Cowling, T. G. Mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge, Cambridge University Press, 1991.
35. Ikkenberry, E., Truesdell, C. On the pressures and the flux of energy in a gas according to Maxwell's kinetic theory. Part I. Journal of Rational Mechanics and Analysis, 5, 1956, p.1.
36. Truesdell, C. On the pressures and the flux of energy in a gas according to Maxwell's kinetic theory. Part II. Journal of Rational Mechanics and Analysis, 5, 1956, p.55.
37. Боголюбов, Н. Н. Математика и нелинейная механика. Наука, Москва, 1, 2005.
38. Cercignani, C. The Boltzmann equation and its applications. Springer, Berlin, 1988.
39. Ukai, S. On the existence of global solutions of mixed problem for non-linear Boltzmann equation. Proceedings of the Japan Academy, Series B, 50, 1974, p.179–184.
40. Villani, C. Limites hydrodynamiques de l'équation de Boltzmann. In Séminaire Bourbaki, June 2001; Astérisque, 282, 2002.
41. Chapman, S., Dootson F. W. A note of thermal diffusion. Philosophical Magazine, 33, 1917, p.248--253.
42. Enskog, D. Annalen der Physik, 38, 1912, S.731.
43. Clusius, K., Dickel, G. Das trennröhr. i. grundlagen eines neuen verfahrens zur gasentmischung und isotropentrennung durch thermodiffusion. Zeitschrift für Physikalische Chemie, B44, 1939, p.397.