

Компьютерное моделирование идеального газа, распределение Максвелла, флуктуации.

Н. В. Павличенко, А. С. Подкидышев

Московский физико-технический институт
pavlichenko.nv@phystech.edu podkidishev.as@phystech.edu

23 января 2020 г.

Аннотация

В данной статье рассматривается компьютерная модель идеального газа, проверяются некоторые основные законы термодинамики: уравнение Менделеева-Клайперона, распределение Максвелла, закон Бойля-Мариотта, нормальность флуктуаций. Особенности данной работы в том, что используется трехмерная модель газа, что уже редкость среди существующих проектов, а так же в том, что используются реальные параметры газов: масса молекулы и скорость.

I. Введение

Идеальным газом называют такой газ, у которого взаимодействием молекул между собой можно пренебречь. Иначе говоря, это газ, средняя кинетическая энергия которого много больше энергии их взаимодействия. Например, разряженный газ нейтральных частиц можно считать идеальным. В курсе общей физики основные законы были рассмотрены со статистической стороны, то есть не затрагивали конкретные микросостояния системы, а использовали различные усреднения и интуитивные предположения. С другой стороны интересно посмотреть действительно ли это верно, честно просимулировав все состояния системы с помощью классической механики.

II. Цель работы

1. Связь макро- и микропараметров.

2. Проверка выполнения уравнения состояния идеального газа.
3. Проверить зависимость распределения скоростей от времени (сравнить с Максвеллом).
4. Проверить уравнение адиабаты.
5. Оценить флуктуацию P , V , T . Сравнить с аналитическими формулами.

III. Описание построенной модели

Будем считать молекулы твердыми шариками, которые упруго сталкиваются друг с другом и с теплопроводящими стенками кубического сосуда $1 \times 1 \times 1$ м. В начале эксперимента будем запускать частицы с одинаковой скоростью и равномерно распределенными направлениями. После этого молекулы будут соударяться друг с другом и со стенками

сосуда. Будем параллельно строить распределение модулей их скоростей, давление и температуру. Расчеты проводим

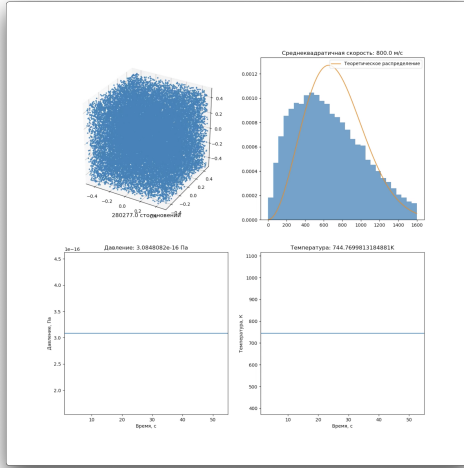


Рис. 1: Результат симуляции

на движке, написанном на C++, визуализируем с помощью анимации на Python.

i. Соударение молекул друг с другом

Критически важной выглядит задача обработки соударений частиц, так как именно от точности этого алгоритма будет зависеть установление распределений скоростей, энергий, и других параметров системы. Для этого воспользуемся задачей об угле рассеивания при налете одного шара на другой.

Сначала перейдем в систему отсчета второй молекулы (до удара). Тогда в ней вторая частица будет неподвижна и мы сможем свести задачу к обозначенной выше. Теперь перейдем к системе отсчета центра масс. Итоговый вектор перехода равен

$$\vec{W} = \vec{v}_2 + \frac{1}{2}\vec{v}_1. \quad (1)$$

Скорость первой молекулы в новой системе координат тогда \vec{v} . Теперь построим ортонормированный базис в плоскости соударения. Пусть $\vec{x} = \frac{\vec{v}}{|\vec{v}|}$, $\vec{z} = \frac{[\vec{v}_1, \vec{v}_2]}{||[\vec{v}_1, \vec{v}_2]||}$, $\vec{y} = \frac{[\vec{x}, \vec{z}]}{||[\vec{x}, \vec{z}]||}$. Затем возьмем случайный угол в плоскости XY, получится единичный вектор $\vec{u} = x \cdot \cos \alpha + y \cdot \sin \alpha$. Вспомним, что в СЦМ при налете одной частицы на другую, модуль скорости налетающей частицы остается неизменным. Тогда $w = |\vec{v}| \cdot \vec{u}$ — это вектор в СЦМ после столкновения. Тогда в лабораторной системе отсчета вектор $\vec{v}_1 = \vec{w} + \vec{W}$. Отсюда из закона сохранения импульса $\vec{v}_2 = \vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_1$.

Здесь стоит сказать, что скорости молекул слишком велики и мы не можем знать о промежуточных столкновениях частиц за время шага симуляции dt . Мы сталкиваем частицы только постфактум, зная их конечные положения.

ii. Соударение молекул о стенки сосуда

Рассмотрим задачу о вычислении давления идеального газа на стенку сосуда. Среднее суммарная сила будет даваться формулой

$$\vec{f} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^n f_i(t) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt f_i(t) \quad (2)$$

После соударения молекулы со стенкой её импульс(p) меняется:

$$p(T) - p(0) = \int_0^\tau f_i(t) dt$$

Поскольку $M_{\text{стенки}} \gg m_{\text{молекулы}}$:

$$\Delta p = 2mv$$

где v - проекция на скорости перпендикулярная соответствующей стенке

Итого:

$$\bar{f} = \frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^n 2m_j v_j \quad (3)$$

Число столкновений j -й частицы за интервал времени T равно:

$$K_j = \frac{T v_j}{2\tau}$$

$$\bar{f} = \sum_{j=1}^N \frac{m_j v_j^2}{L_z}$$

Т.к. объем сосуда $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$

$$P = \frac{\bar{f}}{L_x L_y} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N m_j v_j^2$$

С помощью полученной формулы найдем P и сравним его с уравнением Клапейрона-Менделеева:

$$PV = \nu RT$$

iii. Распределение Максвелла

Одной из самых важных частей работы было проверить установление распределения Максвелла модуля скоростей молекул. Для этого начальными параметрами симуляции были выбраны 30000 молекул одноатомного газа с массой молекулы $4.82 \cdot 10^{-26}$ кг, в сосуде, имеющим форму куба со стороной $1v$, которым были даны изначально одинаковые по модулю скорости, равные 800 м/с. Через, приблизительно, минуту установилось максвелловское распределение по модулям скоростей молекул, которое изображено на графике.

T, K	V, m/s	N	P, 10^{-17}	P, 10^{-17}
104,69	1	7000	1,01	1,01
186,95	1	10000	2,58	2,58
291,25	1	10000	4,02	4,02
418,00	1	10000	5,79	5,77
570,43	1	10000	7,88	7,88
104,62	1	10000	1,44	1,44
104,63	0,729	10000	1,98	1,98
104,63	0,512	10000	2,82	2,82
104,63	0,343	10000	4,2	4,21
104,63	0,216	10000	6,7	6,69
104,63	0,125	10000	11,5	11,56
104,95	1	20000	2,9	2,90

Таблица 1: Сравнение давления полученного из уравнения Менделеева-Клапейрона и с помощью нашей модели

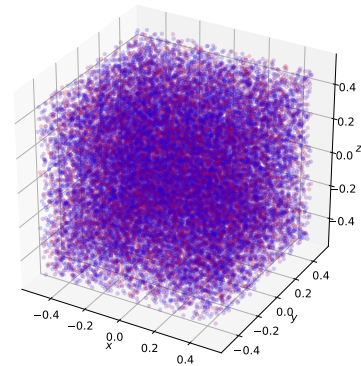


Рис. 2: Конечные положения частиц. Более красные частицы обладают большей скоростью, более синие — меньшей.

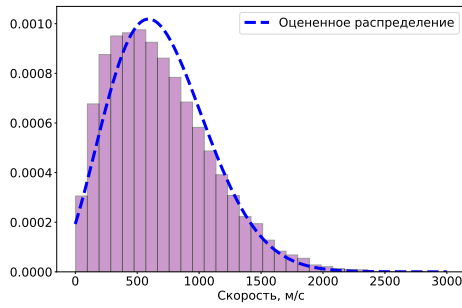


Рис. 3: Распределение доли молекул $\left(\frac{dn}{n}(v)\right)$ по скоростям. Пунктиром обозначено теоретическое распределение.

iv. Графики полученные на основе вычислений.

Теоретически распределение должно иметь такую зависимость:

$$F(v) = \int_0^\infty 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (4)$$

iv.1 Проверка гипотез. Q-Q plot

Проверим, действительно ли полученная выборка из абсолютных скоростей молекул является выборкой из распределения Максвелла. Для начала воспользуемся критерием согласия, а именно критерием Колмогорова, критическое множество которого:

$$\sqrt{n} \cdot \sup_{x \in R} |\hat{F}_n(x) - F_0(x)| > K_{1-\alpha}.$$

Будем проверять гипотезу, что полученное распределение является распределением Максвелла с параметрами, полученными методом максимального правдоподобия. p – value получившегося критерия практически равен нулю, то есть модель все таки имеет погрешность и нельзя сказать, что полученное распре-

деление в точности совпадает с распределением Максвелла. Получили статистически значимый результат, но что можно сказать о его практической значимости?

То, что критерий Колмагорова отверг нашу гипотезу справедливо, мы видим различие наших распределений на графиках, а с учетом размера выборки, мощность критерия практически равна единице. Однако кажется, что распределение все равно очень близко к максвелловскому, то есть различие практически не значимо. Чтобы в этом убедиться построим часто использующийся в статистике график Q-Q plot. Чем больше он похож на прямую, тем больше похожи друг на друга выборочное и теоретическое распределения.

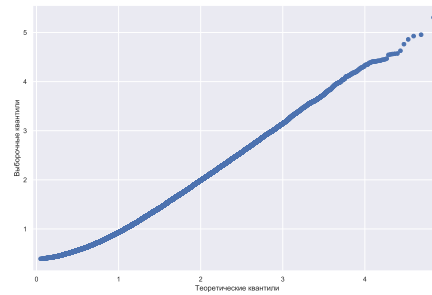


Рис. 4: Q-Q plot

Вывод 1. По графику наблюдаем, что он очень похож на прямую. Есть небольшое смещение в районе нуля, то есть по сути распределение имеет определенно максвелловский вид, незначительно завышенный в нуле. Таким образом, с помощью Q-Q plot мы убедились, что распределение очень близко к Максвеллу.

Также были построены графики скоростей молекул и распределение проекций скоростей на ось OX. Заметим небольшое смещение гистограммы отно-

сительно аналитически полученного распределения влево. Это может быть связано с тем, что распределение направлений при столкновении молекул на самом деле не является равномерным. Такая неточность дает небольшую ошибку, но это можно будет учесть в последующих версиях программы.

v. Распределение давления

Построим график распределения....

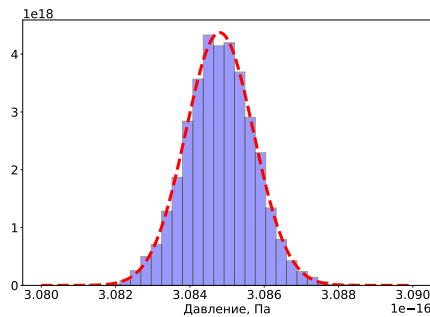


Рис. 5: Распределение давления на стенки сосуда

vi. Распределение по энергиям в поле силы тяжести

Дополнительно рассмотрим распределение энергий в поле потенциальных сил. Для примера рассмотрим систему, в которой установилось максвелловское распределение по скоростям, состоящую из 1000 частиц в кубе $0.15 \times 0.15 \times 0.15$ м при температуре 104K, в поле силы тяжести.

На рисунке изображена гистограмма, распределения по энергиям после 30 секунд симуляционного времени. Как можно заметить, зависимость доли частиц от энергии является экспоненциальной, и можно предположить, что она представляет из себя распределение Больцмана.

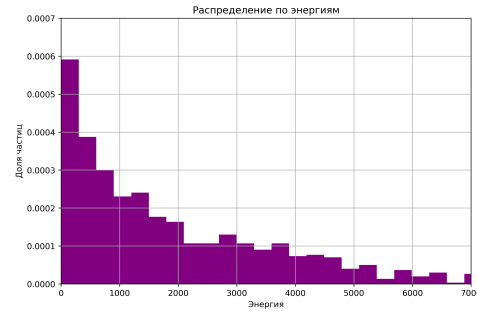


Рис. 6: Распределение доли молекул $\left(\frac{dn}{n}(v)\right)$ по энергиям, полученное через большой промежуток времени

vii. Уравнение адиабаты

"Сожмем" наш газ под поршнем и измерим зависимость $P(V)$: Уравнение адиабаты для идеального газа:

$$PV^\gamma = \text{const}$$

Тогда зная начальную точку P_0, V_0 не трудно построить график $P(V)$:

$$P = \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma}$$

Т.к мы моделируем одноатомный газ, то $\gamma = \frac{5}{3}$

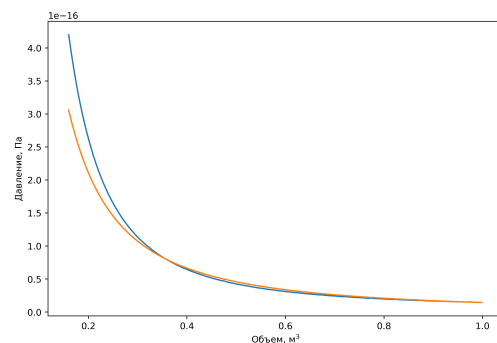


Рис. 7

Где — — наша, — — уравнение адиабаты

Вывод 2. Адиабатический процесс над газом чувствителен к числу молекул в сосуде и шагу времени симуляции, поэтому заметна некоторая ошибка между аналитической формулой и полученной зависимостью. Однако, ясно видно, что степенная зависимость похожа на действительную (то есть $\gamma \approx \frac{5}{3}$).

IV. Заключение

Получили состоятельную модель идеального газа с помощью которой проверили основные законы термодинамики. Построили гипотезу о том, что скорости молекул распределены по Максвеллу.

i. Ожидается в будущем:

- Неидеальный газ. Используя потенциал Леннарда-Джонса $U(z) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^6 \right\}$, попробовали рассчитывать силу $F = \frac{dU}{dz}$
- Увеличение числа молекул.

Список литературы

- [Shawe-Taylor, J., Cristianini, N., 2004]
 Shawe-Taylor, J., Cristianini, N. (2004). Kernel Methods for Pattern Analysis. Cambridge University Press
- [S. Boyd, L. Vandenberghe, 2009] S. Boyd, L. Vandenberghe (2009). Convex Optimization. Cambridge University Press