

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 модель идеального газа, проверяются некоторые основные законы термодинамики.

I. Введение

Идеальный газ - 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, разреженный газ нейтральных частиц можно считать идеальным.

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

То, чем мы руководствуемся при моделировании микроскопических параметров. И как с помощью них измеряем макропараметры.

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 постро-

им 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 $\vec{v}_2 = \vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_1$.

ii. Соударение молекул о стенки сосуда

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

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

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:

$$K_j = \frac{Tv_j}{2\tau}$$

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

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:

$$PV = \nu RT$$

| 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

iii. Распределение Максвелла

Одной из самых важных частей работы было проверить установление распределения Максвелла модуля скоростей молекул. Для этого начальными параметрами симуляции были выбраны 1000 молекул одноатомного газа с массой молекулы

$4.82 \cdot 10^{-26}$ кг, в сосуде, имеющем форму куба со стороной 15 см, которым были даны изначально одинаковые по модулю скорости, равные 284 м/с. Уже после 3 секунд симуляционного времени, установилось максвелловское распределение по модулям скоростей молекул, которое изображено на рисунке.

iv. Графики полученные на основе вычислений.

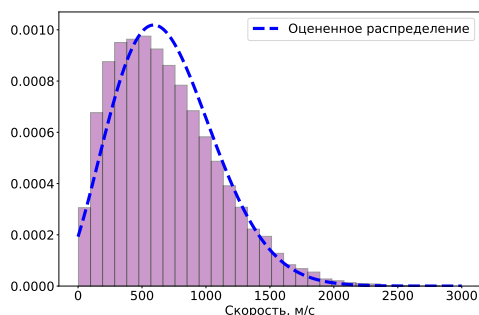


Рис. 1: Распределение доли молекул $\left(\frac{dn}{n}(v)\right)$ по скоростям. Пунктиром обозначено теоретическое распределение.

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

Получили статистическое распределение частиц по абсолютным значениям скорости. Математически покажем, что полученная нами выборка скоростей молекул из распределения Максвелла. Для этого воспользуемся критериям согласия, а именно критерием Колмагорова, критическое множество которого:

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

Фотка или какой-то пруф отвержения.

То, что критерий Колмагорова отверг нашу гипотезу справедливо, мы видим различие наших распределений на графиках, для того чтобы убедиться в статической значимости критерия воспользуемся Q-Q plot:

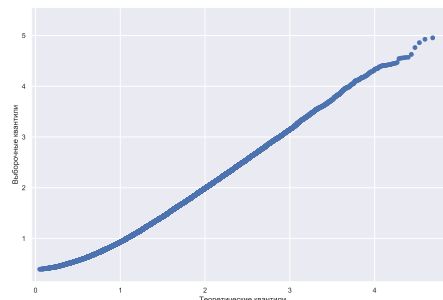


Рис. 2: Q-Q plot

Вывод 1. Из графика заметим, что распределение "немного" смещено относительно теоретического, да и критерий Колмагорова отверг нашу гипотезу. Но 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 относительно 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....

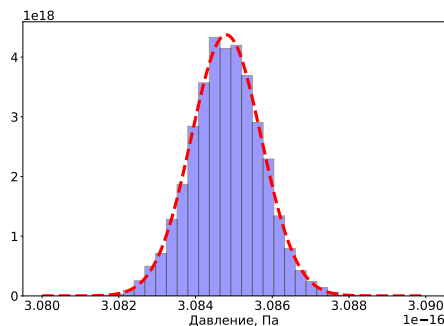


Рис. 3: Распределение давления на стенки сосуда

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.

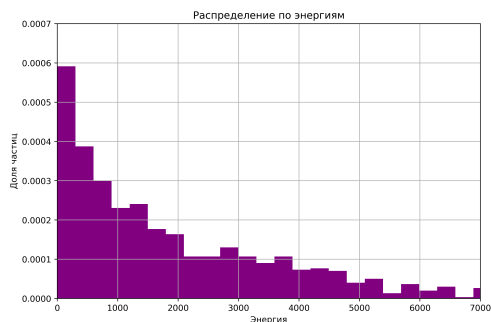


Рис. 4: Распределение доли молекул $\left(\frac{dn}{n}(v)\right)$ по энергиям, полученное через большой промежуток времени

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 $\gamma = \frac{5}{3}$

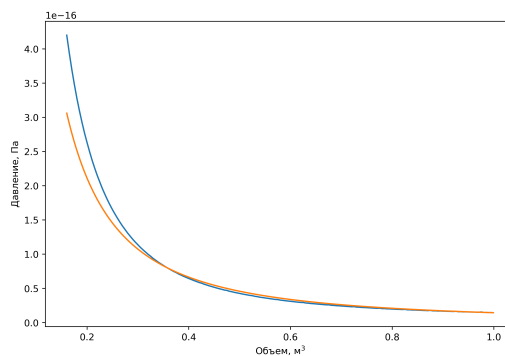


Рис. 5

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 $U(z) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^6 \right\}$, попробуйте 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