

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

6 февраля 2020 г.

Ссылка на Github

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, разреженный 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. Проверить выполнение уравнения состояния идеального газа.
3. Проверить зависимость распределения скоростей от времени (сравнить с распределением Максвелла).
4. Оценить флуктуацию давления. Сравнить с теоретическими предположениями.
5. Просимулировать цикл тепловой машины. Проверить уравнения адиабаты и изотермы.

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 на

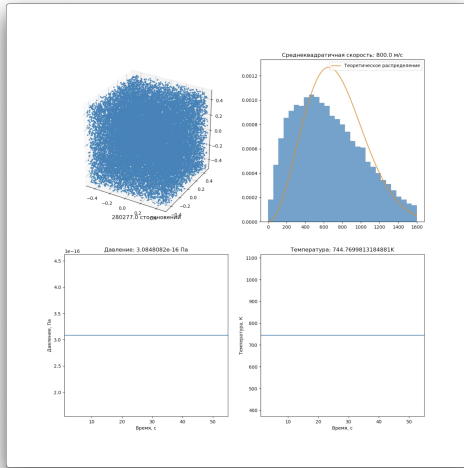


Рис. 1: Результат симуляции

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 $\vec{w} = |\vec{v}| \cdot \vec{u}$ — 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. Средняя суммарная сила будет задаваться формулой

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^n f_i(t) = \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt f_i(t). \end{aligned}$$

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

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

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

$$\Delta p = 2mv$$

где v - проекция на скорости перпендикулярная соответствующей стенки

Итого:

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

Мы можем найти число столкновений, зная характерный размер сосуда. В нашем случае это его высота L_z

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

Так как 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	$V, \frac{m}{s}$	N	$P, 10^{-17}$	$P, 10^{-17}$
104.69	1	$7 \cdot 10^3$	1.01	1.01
186.95	1	10^4	2.58	2.58
291.25	1	10^4	4.02	4.02
418.00	1	10^4	5.79	5.77
570.43	1	10^4	7.88	7.88
104.62	1	10^4	1.44	1.44
104.63	0.729	10^4	1.98	1.98
104.63	0.512	10^4	2.82	2.82
104.63	0.343	10^4	4.2	4.21
104.63	0.216	10^4	6.7	6.69
104.63	0.125	10^4	11.5	11.56
104.95	1	$2 \cdot 10^4$	2.9	2.90

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

iv. Графики полученные на основе вычислений.

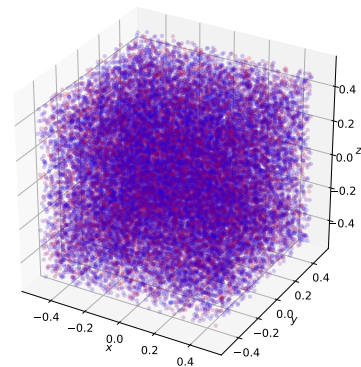


Рис. 2: Конечные положения частиц. Более красные частицы обладают большей скоростью, более синие — меньшей.

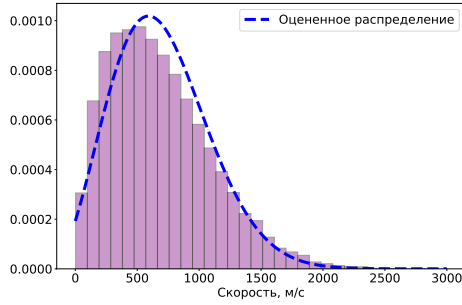


Рис. 3: Распределение доли молекул $\left(\frac{dn}{n}(v)\right)$ по скоростям. Пунктиром обозначено теоретическое распределение.

Теоретически распределение должно иметь такую зависимость:

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

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

То, что критерий Колмогорова 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.

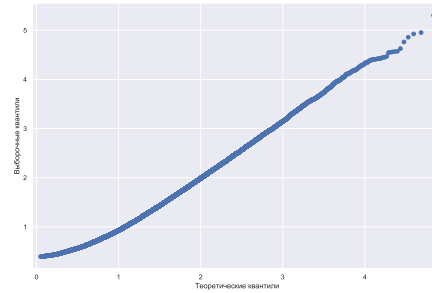


Рис. 4: Q-Q plot

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.

v. Флуктуации давления

Из курса общей физики известно, что флуктуации параметров термодинамической системы имеют вид нормального распределения. Зачастую рассматриваются флуктуации, например, объема или температуры. Флуктуации же дав-

ления рассматривают редко, так как на практике их практически невозможно измерить. При увеличении концентрации молекул дисперсия распределения давления в течение времени, согласно центральной предельной теореме, имеет корневую скорость сходимости к среднему. То есть на реально получаемых концентрациях флуктуации давления ничтожно малы. У нас же есть уникальный шанс рассмотреть эти флуктуации, так как мы просто знаем давление, а не пытаемся его измерить каким-либо прибором. По графику можно заметить,

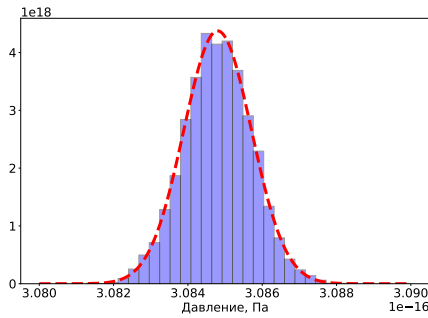


Рис. 5: Распределение давления газа на стенке сосуда в течение времени

что распределение точно имеет нормальный вид. Оценка по методу максимального правдоподобия дает среднее значение $\mu = 3.0848 \cdot 10^{-16}$ Па, дисперсия $\sigma = 9.1215 \cdot 10^{-20}$ Па. Проверим гипотезу о том, что полученная выборка действительно из этого распределения. Воспользуемся рассмотренным ранее критерием Колмогорова с уровнем значимости 0.05. Получаем $p - value = 0.5074 > \alpha = 0.05$, то есть гипотеза о том, что распределение давления является нормальным распределением с параметрами μ и σ^2 не отвергалась.

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 30000 частиц в кубе $1 \times 1 \times 1$ м при температуре 744.7 К, 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, что является подвидом экспоненциального. Проверим гипотезу о том, что полученные энергии имеют экспоненциальное распределение. Вычислим параметры этого распределения по методу максимального правдоподобия. Действительно, используя тест Андерсона — Дарлинга, получаем что с вероятностью 0.985 энергия распределена экспоненциально.

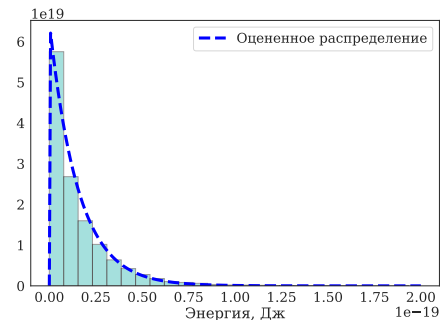


Рис. 6: Распределение доли молекул $\left(\frac{dn}{n}(v)\right)$ по энергиям, полученное через большой промежуток времени

vii. Цикл тепловой машины

Теперь, чтобы проверить выполнимость законов, описывающих изопроцессы, смоделируем следующий цикл тепловой машины: адиабатическое сжатие (изоэнтропийный процесс), изохорное охлаждение, изотермическое расширение и изохорное нагревание.

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

Уравнение изотермы легко получается из равенства

$$PV = \text{const} \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1}{V}.$$

Таким образом получили практически идеальное соответствие экспериментального и теоретического результатов, несмотря на то, что каждый процесс был проведен в течение 10 секунд.

Вывод 2. Наша модель с высокой точностью описывает одноатомный идеальный газ. Она позволяет проводить над ним процессы и симулировать тепловую машину.

IV. Заключение

Получили состоятельную модель идеального газа с помощью которой проверили основные законы термодинамики. Построили гипотезу о том, что скорости молекул распределены по Максвеллу. Подтвердили нормальность флуктуаций давления. Просимулировали цикл тепловой

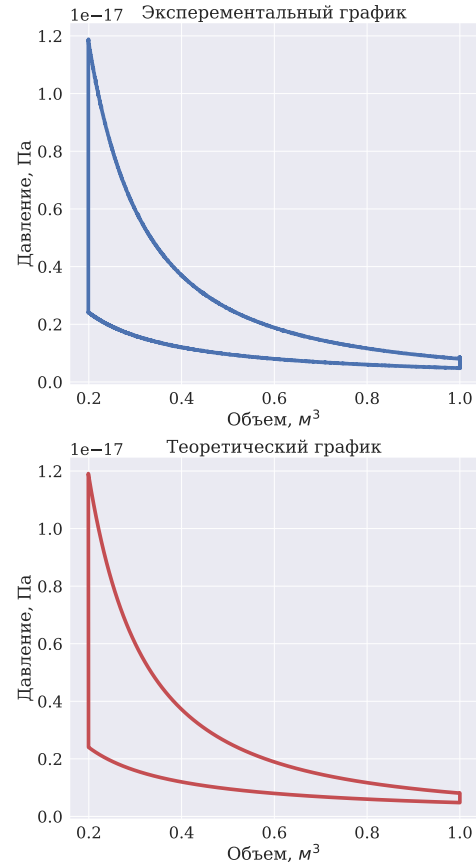


Рис. 7: Экспериментальный и теоретический графики цикла тепловой машины в PV координатах.

машины. Подводя итог, можно сказать, что действительно, симуляцией микросостояний были получены все законы, описывающие макросостояния идеального газа.

i. Планы

- Неидеальный газ. Используя потенциал Леннарда-Джонса $U(z) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right\}$, попро-

- бывали рассчитывать силу $F = \frac{dU}{dz}$.
- Увеличение числа молекул за счет обработки столкновений только близких молекул. Оптимизация алгоритма для достижения временной сложности меньше $O(n^2)$.
 - Симуляция более сложных сосудов, смешивание газов. Отслеживание изменения энтропии.
 - Весомые поршни для проведения изобарных процессов.

Список литературы

- [1] Термодинамика и статистическая физика Н.А.Кириченко, МФТИ
- [2] Термодинамика и Молекулярная физика Д.В Сивухин., МФТИ
- [3] Компьютерное моделирование и визуализация задач механики и геометрии. Авторы В.Л. Голо, Д.О. Синицын.
<http://dfgm.math.msu.su/files/golo/modelling.pdf>
- [4] Механика Д.В Сивухин., МФТИ
- [5] Механика Н.А.Кириченко, МФТИ
- [6] В.П. Корявов и Н.А.Кириченко. Механика Ссылка на выдержку