Termodynamika

Część 10

Elementy fizyki statystycznej – klasyczny gaz doskonały

Janusz Brzychczyk, Instytut Fizyki UJ

Użyteczne całki

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad (a > 0)$$

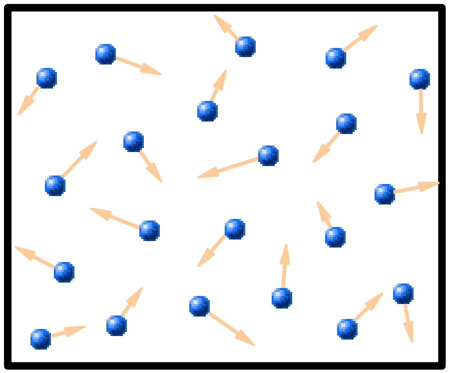
$$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Klasyczny opis gazu doskonałego



T – temperatura gazu
V – objętość
m – masa cząstki
N – liczba cząstek
$n = N/V$ – średnia liczba cząstek na jednostkę objętości

Warunek stosowalności przybliżenia klasycznego:

(termiczna długość fali de Broglie'a) << (średnia odległość pomiędzy cząstkami)

$$\lambda = h\left(2\pi m k T\right)^{-1/2} \ll n^{-1/3}$$

Rozkład Maxwella

Rozważamy rozkład prędkości cząstek gazu doskonałego w przybliżeniu klasycznym.
Temperatura gazu T, masa cząstki m, średnia liczba cząstek w jednostce objętości n.

Gęstość prawdopodobieństwa, że dana cząstka ma pęd $\vec{p}$ jest określona przez rozkład kanoniczny

$$f(\vec{p}) \propto \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

Ponieważ $\vec{p} = m\vec{v}$

$$f(\vec{v}) = C\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Wartość stałej C otrzymujemy z warunku normalizacji. W rezultacie

$$\boxed{f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}}$$

Prawdopodobieństwo, że cząstka ma prędkość zawartą w przedziale $[\vec{v}, \vec{v}+d\vec{v}]$ jest równe $f(\vec{v})d^3\vec{v}$.

Średnia liczba cząstek na jednostkę objętości, które mają prędkość zawartą w przedziale $[\vec{v}, \vec{v}+d\vec{v}]$

$$n(\vec{v})d^3\vec{v} = n f(\vec{v})d^3\vec{v}$$

Rozkład Maxwella

Rozkład jednej ze składowych prędkości

Gęstość prawdopodobieństwa, że cząstka ma składową prędkości v_x

$$g(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z)\, dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_y dv_z$$

$$\boxed{g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}$$

Jest to rozkład Gaussa o wartości średniej $\bar{v}_x = 0$ oraz odchyleniu standardowym $\sigma = \sqrt{\frac{kT}{m}}$.

Rozkład Maxwella

Rozkład szybkości cząstek

Gęstość prawdopodobieństwa, że cząstka porusza się z szybkością $v = |\vec{v}|$ w dowolnym kierunku otrzymamy całkując $f(\vec{v})$ po wszystkich kierunkach wektora prędkości. Ponieważ $f(\vec{v})$ nie zależy od kierunku, wystarczy pomnożyć $f(\vec{v})$ przez pole powierzchni sfery o promieniu v

$$f(v) = 4\pi v^2 f(\vec{v})$$

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

Prawdopodobieństwo, że cząstka ma szybkość w przedziale $[v_1, v_2]$

$$P(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v)\, dv$$

Gęstość prawdopodobieństwa, że cząstka ma energię kinetyczną E

$$f(E) = f(v)\left(\frac{dv}{dE}\right) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{E}\, \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}}$$

Własności rozkładu szybkości cząstek

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

Wartość średnia

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Wartość najbardziej prawdopodobna

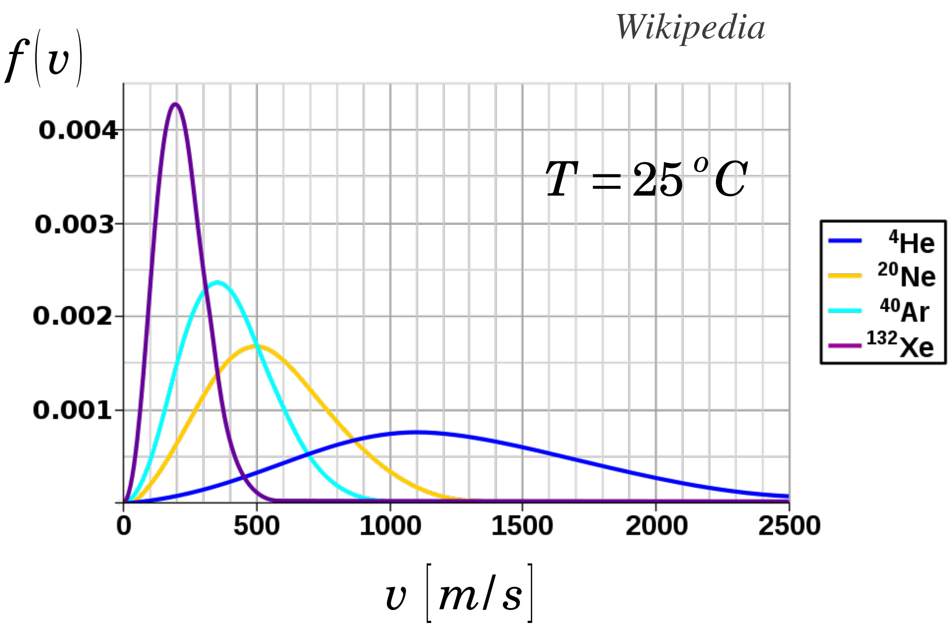
$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \bar{v}$$

Średnia wartość kwadratu prędkości

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

Średnia energia kinetyczna cząstki

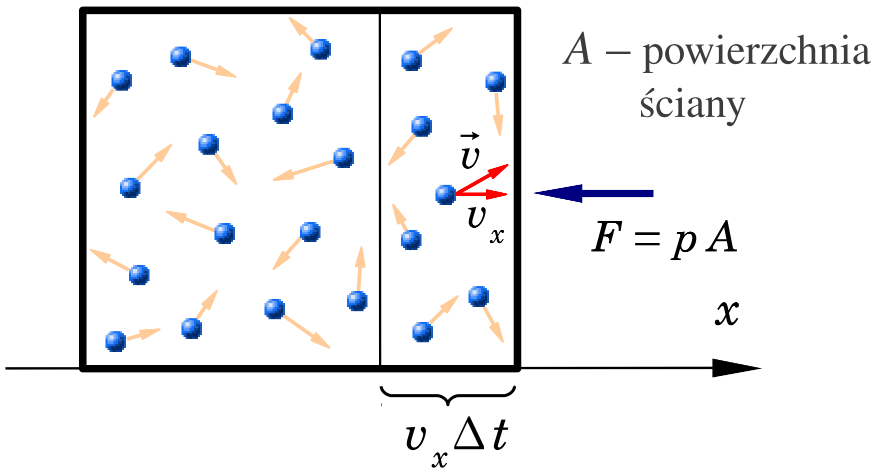
$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$



Ciśnienie

Średnia liczba cząstek, których składowa x prędkości, v_x, ma wartość zawartą w przedziale $[v_x, v_x+dv_x]$

$$N(v_x)dv_x = N\,g(v_x)dv_x$$



Z tej liczby, tylko te cząstki uderzą w ścianę w przeciągu czasu Δt, których odległość od ściany jest mniejsza niż $v_x \Delta t$, czyli cząstki znajdujące się w objętości $A v_x \Delta t$. Liczba ta wynosi

$$\frac{A v_x \Delta t}{V} N\,g(v_x)dv_x$$

Po zderzeniu ze ścianą zmiana pędu cząstki wynosi $2mv_x$, zatem całkowita zmiana pędu wszystkich cząstek zderzających się ze ścianą w przedziale czasu Δt, równa zgodnie z III zasadą dynamiki Newtona wartości $F\Delta t$, wynosi

$$F\Delta t = 2m\,A\,\Delta t\frac{N}{V}\int_0^\infty v_x^2\, g(v_x)dv_x$$

stąd ciśnienie gazu

$$p = \frac{F}{A} = 2m\frac{N}{V}\int_0^\infty v_x^2\, g(v_x)dv_x = \frac{NkT}{V} \qquad \text{(równanie stanu)}$$

Termodynamika gazu doskonałego

Kanoniczna funkcja rozdziału dla jednej cząstki

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \iiint dx\,dy\,dz \iiint \mathrm{e}^{-\frac{\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{2\pi mkT}\right)^3$$

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$$

Funkcja rozdziału dla *N* cząstek rozróżnialnych: $Z_N = Z_1^N$.

Dla cząstek nierozróżnialnych

$$\boxed{Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}}$$

Termodynamika gazu doskonałego

$$\ln Z_N = N\ln V + \frac{3N}{2}\ln(kT) - \ln N! + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)$$

Ciśnienie gazu

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \qquad (\text{równanie stanu}).$$

Używając przybliżenia Stirlinga: $\ln N! \simeq N\ln N - N$ otrzymujemy

$$F = -kT\ln Z_N = -NkT\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + 1\right]$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{5}{2}\right]$$

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}NkT$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

Gaz doskonały w polu sił zewnętrznych

Całkowita energia cząstki

$$E(\vec{r},\vec{p}) = E_{kin}(\vec{p}) + E_{pot}(\vec{r})$$

Gęstość prawdopodobieństwa, że cząstka ma dany pęd i położenie

$$q(\vec{r},\vec{p}) \propto \mathrm{e}^{-\frac{E_{kin}(\vec{p})}{kT}}\,\mathrm{e}^{-\frac{E_{pot}(\vec{r})}{kT}}$$

Rozkłady gęstości prawdopodobieństwa dla pędu i położenia są niezależne.

Dla pędu

$$f(\vec{p}) \propto \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$ – rozkład Maxwella

Dla położeń

$$f(\vec{r}) \propto \mathrm{e}^{-\frac{E_{pot}(\vec{r})}{kT}}$$

Zatem koncentracja cząstek (średnia liczba cząstek na jednostkę objętości) zależy od położenia według zależności

$$n(\vec{r}) \propto \mathrm{e}^{-\frac{E_{pot}(\vec{r})}{kT}}$$

Gaz doskonały w jednorodnym polu grawitacyjnym

Rozważamy gaz w pobliżu powierzchni Ziemi

$$E_{pot}(x, y, z) = mgz$$

gdzie z oznacza wysokość na której znajduje się cząstka, a g jest przyspieszeniem ziemskim.

Koncentracja cząstek na wysokości z

$$n(z) \propto \mathrm{e}^{-\frac{mgz}{kT}}$$

Z równania stanu gazu doskonałego

$$p(z) = n(z)kT$$

zatem zależność ciśnienia gazu od wysokości

$$\boxed{p(z) = p_0 \mathrm{e}^{-\frac{mgz}{kT}}}$$

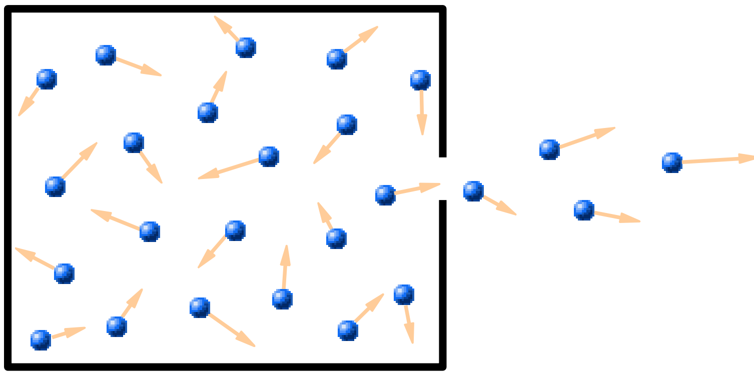
wzór barometryczny

gdzie p_0 oznacza ciśnienie na wysokości $z = 0$.

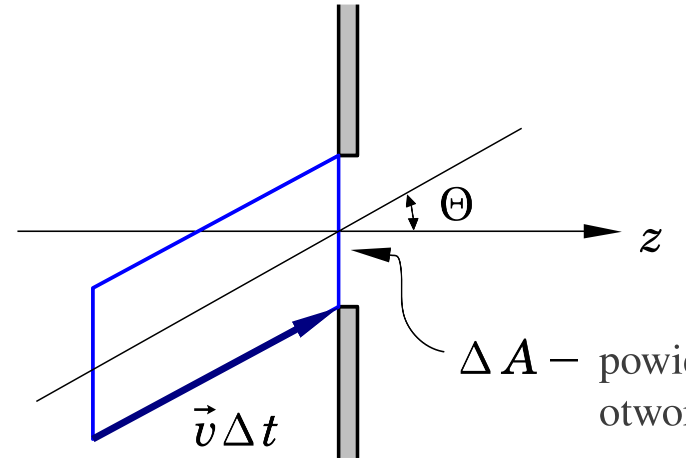
Dla małych wysokości

$$p(z) = p_0 \mathrm{e}^{-\frac{mgz}{kT}} \simeq p_0 \left(1 - \frac{mg}{kT} z\right)$$

Efuzja



T – temperatura gazu
n – średnia liczba cząstek
na jednostkę objętości



ΔA – powierzchnia otworu

Cząsteczki o prędkościach z przedziału $(\vec{v}, \vec{v}+d\vec{v})$ trafią na otwór w ciągu czasu Δt jeżeli będą się znajdować w „pochyłym" walcu o podstawie ΔA i wysokości $v\,\Delta t\cos\Theta$.

Liczba tych cząstek wynosi

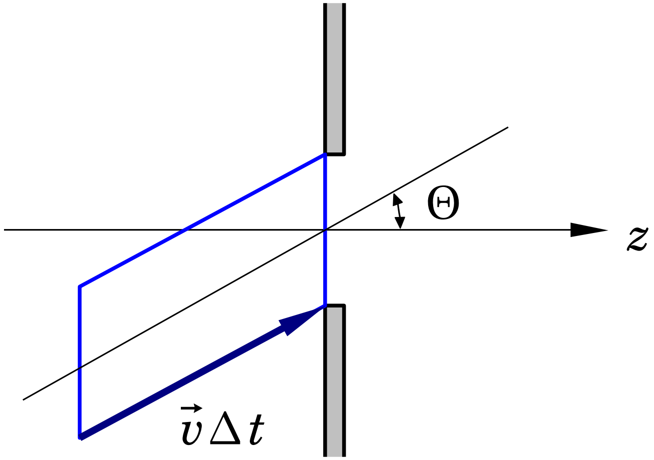
$$J(\vec{v})\,d^3\vec{v} = n\,\Delta A\,v\,\Delta t\cos\Theta\,f(\vec{v})d^3\vec{v}$$

gdzie $f(\vec{v})$ jest rozkładem prędkości Maxwella.

Dla jednostkowej powierzchni ΔA i jednostkowego czasu Δt

$$J(\vec{v})\,d^3\vec{v} = n\,f(\vec{v})\,v\cos\Theta\,d^3\vec{v}$$

Efuzja



Przechodzimy ze współrzędnych kartezjańskich do sferycznych

$$J(\vec{v})\, d^3\vec{v} = n\, f(\vec{v})\, v \cos\Theta\, d^3\vec{v} = n\, f(\vec{v})\, v \cos\Theta\, v^2 \sin\Theta\, dv\, d\Theta\, d\phi$$

Całkując po wszystkich możliwych kierunkach wektora prędkości otrzymujemy rozkład szybkości cząstek w wiązce

$$J(v)\, dv = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin\Theta \cos\Theta\, d\Theta\; n v^3 f(\vec{v}) dv$$

$$J(v)\, dv = 2\pi \int_0^1 \sin\Theta\, d(\sin\Theta)\; n v^3 f(\vec{v}) dv = \pi n v^3 f(\vec{v}) dv$$

$$J(v)\, dv = \frac{1}{4} n v f(v) dv$$

$$J(v)\, dv = n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Średnia liczba cząstek gazu wydostających się przez otwór o jednostkowej powierzchni w ciągu jednostki czasu wynosi

$$J = \int_0^\infty J(v)\, dv = \frac{1}{4} n \int_0^\infty v f(v) dv$$

$$J = \frac{1}{4} n \bar{v} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$