Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Pravděpodobnost, že molekulu nalezneme

- v krychličce o velikosti dxdydz se souřadnicemi v intervalu $[x, x+dx)$, $[y, y+dy)$ a $[z, z+dz)$ a zároveň
- s rychlostmi v intervalu $[v_x, v_x+dv_x)$, $[v_y, v_y+dv_y)$, $[v_z, v_z+dv_z)$,

je úměrná Boltmannovu faktoru

$$\exp\left(-\frac{E_{pot}+E_{kin}}{kT}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{-E_{pot}}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv_x^2}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv_y^2}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv_z^2}{kT}\right)$$

Pravděpodobnost, že molekulu nalezneme s rychlostmi v intervalu $[v_x, v_x+dv_x]$, $[v_y, v_y+dv_y]$, $[v_z, v_z+dv_z]$ (bez ohledu na E_{pot}) je úměrná

$$\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv_x^2}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv_y^2}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}mv_z^2}{kT}\right)$$

Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení rychlostí jinak

- Předpoklad: rychlost je součtem mnoha malých náhodných „šťouchanců“
  Centrální limitní věta ⇒ Gaussovo rozložení
- Předpoklad: souřadnice jsou nezávislé:

$$\pi(v_x, v_y, v_z) = \pi(v_x)\pi(v_y)\pi(v_z)$$

Jediná funkce, která tomu vyhovuje, je $\pi(v_x) = \exp(-\mathrm{const}\cdot v_x^2)$

Ukázky funkcí:

1. $\frac{x^2y^2}{30}$
2. $\frac{3}{(1+x^2)(1+y^2)}$
3. $2\exp(-x^2/2-y^2/2)$

Pseudoexperimentální ověření a důsledky

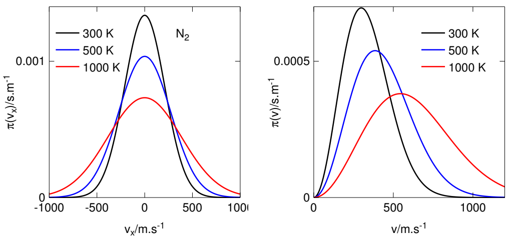
Normalizované rozdělení v jedné souřadnici:

$$\pi(v_x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[\frac{-v_x^2}{2\sigma^2}\right],\quad \sigma^2 = \langle v_x^2\rangle = \frac{kT}{m} = \frac{RT}{M}$$

Rozdělení rychlostí (tj. hustota pravděpodobnosti, že naleznu částici s rychlostí $v = |\vec{v}|$ v intervalu $[v, v+dv]$):

$$\pi(v) = 4\pi v^2\pi(v_x)\pi(v_y)\pi(v_z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{v^2}{\sigma^3}\exp\left[\frac{-v^2}{2\sigma^2}\right]$$

tchem/MBexp.sh:
přepni na NVE: e
záznam trajektorie: F
konec záznamu: F
konec: ESC ESC



Důsledky

Střední rychlost

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\,\pi(v)dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}}\sigma = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Střední kvadratická rychlost

$$\bar{v}_q = \sqrt{\int_0^\infty v^2\pi(v)dv} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Nejpravděpodobnější rychlost

$$\frac{d\pi}{dv} = 0 \quad\Rightarrow v_{max} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Souvislost: rychlost zvuku

$$v_{zvuk} = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}}$$

Vsuvka: rychlost zvuku

Mechanický model: ··· m m m m ···
Výchylka $= y_i$, vzdálenost závaží $= \Delta x$. Síla působící na hmotnost m v bodě i:

$$F_i = (y_{i+1}-y_i)K + (y_{i-1}-y_i)K = (y_{i+1}-2y_i+y_{i-1})K \approx \Delta x^2\frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2}K$$

Newtonova pohybová rovnice: $F_i = m\frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2}$ ⇒ vlnová rovnice $\boxed{\Delta x^2\frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2}K = m\frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2}}$

Kolik je tuhost pružiny K pro plyn?

Odečteme sílu v klidu (m m $= \Delta x$) a při výchylce $(\Delta x + dy)$ na plochu A: (NB: $p(x)$ je funkce výchylky)

$$f_i = A[p(\Delta x+dy) - p(\Delta x)] = A\frac{\partial p}{\partial y}dy = A\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial y}dy \stackrel{!}{=} Kdy$$

kde

$$pV^\kappa = \mathrm{konst} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{\kappa p}{V},\quad V = A(\Delta x + dy) \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial y} = A \quad\Rightarrow\quad K = \frac{A\kappa p}{\Delta x}$$

Dále $m = \rho V = \frac{pM}{RT}\Delta x A$, dohromady:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\frac{\kappa RT}{M} = \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad\Rightarrow\quad v_{zvuk} = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}},\quad y = y(x \pm v_{zvuk}t)$$

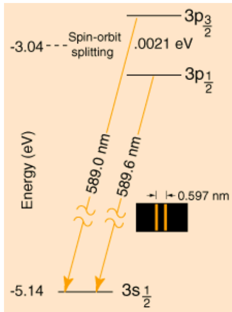
Příklady

Příklad
Vypočtěte nejpravděpodobnější rychlost molekuly N_2 za teploty 300 K.

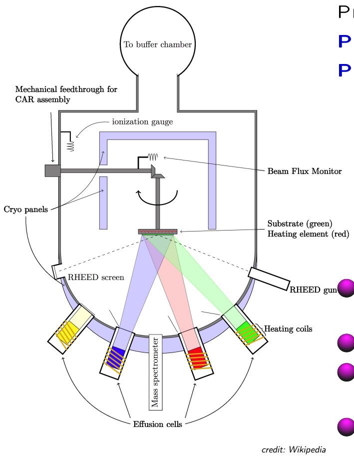
422 m s^{-1}

Příklad
Dublet sodíku ($M = 23\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$) má vlnové délky 588.9950 a 589.5924 nm. Jaké je rozšíření čar Dopplerovým efektem za teploty 3000 K? Při jaké teplotě bychom čáry dubletu nerozlišili?

± 0.0020 nm; 260 MK



Knudsenova efuze do vakua



Proudění plynu malým otvorem ($d \ll \bar{L}$).
Přibližně: $v \approx \bar{v}$, $J \approx N\bar{v} \approx p/\sqrt{mk_BT}$
Přesněji (stačí uvažovat složku v_x):

$$\boxed{J = N\int_0^\infty v_x\pi(v_x)}\quad \text{tok J je v částicích /plochu/čas}$$

$$= N\int_0^\infty v_x\sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}\exp\left(-\frac{v_x^2 m}{2k_BT}\right)$$

$$= N\sqrt{\frac{k_BT}{2\pi m}} = \boxed{\frac{N\bar{v}}{4}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_BT}}$$

- těžší molekuly unikají pomaleji (Graham)
- tlak nasyc. par málo těkavých látek
- molekulové paprsky; MBE (*Molecular Beam Epitaxy*)
- RHEED = *Reflection High Energy Electron Diffraction*

Příklad

Kolik (jaký zlomek) **a)** molekul H_2 při teplotě 300 K **b)** atomů H při teplotě 1000 K má na povrchu Země větší než únikovou rychlost? (Úniková rychlost je $v_ú = 11.2$ km/s).

a) $8\cdot10^{-22}$, b) 0.00165

„Ruční“ přibližné řešení
Integrál budeme aproximovat za předpokladu $v_ú \gg \sigma \approx \bar{v}$:

$$\int_{v_ú}^\infty \pi(v)dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\sigma^3}\int_{v_ú}^\infty v^2\exp\left(\frac{-v^2}{2\sigma^2}\right)dv$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\sigma^3}\int_{v_ú}^\infty\left[\exp\left(\frac{-v^2}{2\sigma^2}\right)\right]'\left(\frac{-\sigma^2}{v}\right)v^2dv$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\sigma^3}\left[\exp\left(\frac{-v^2}{2\sigma^2}\right)\left(-\frac{\sigma^2}{v}\right)v^2\right]_{v_ú}^\infty + \cancel{\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\sigma^3}\int_{v_ú}^\infty\exp\left(\frac{-v^2}{2\sigma^2}\right)\sigma^2dv} \approx 0$$

$$\approx \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\sigma^3}\exp\left(\frac{-v_ú^2}{2\sigma^2}\right)\sigma^2 v_ú = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\exp\left(\frac{-Mv_ú^2}{2RT}\right)\sqrt{\frac{Mv_ú^2}{RT}}$$