Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Pravděpodobnost, že molekulu nalezneme

- v krychličce o velikosti $dx dy dz$ 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:

$$\boldsymbol{\pi}(v_x, v_y, v_z) = \boldsymbol{\pi}(v_x)\boldsymbol{\pi}(v_y)\boldsymbol{\pi}(v_z)$$

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

Ukázky funkcí:

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

Pseudoexperimentální ověření a důsledky

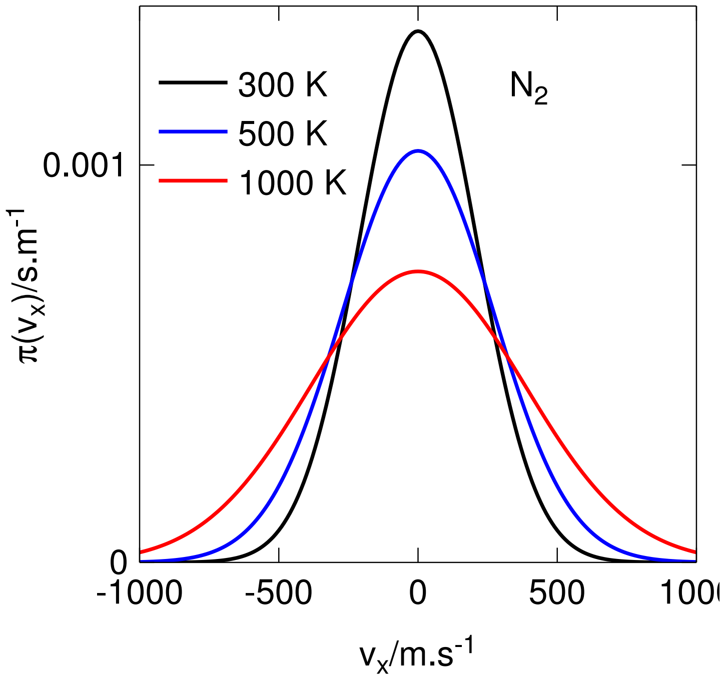
Normalizované rozdělení v jedné souřadnici:

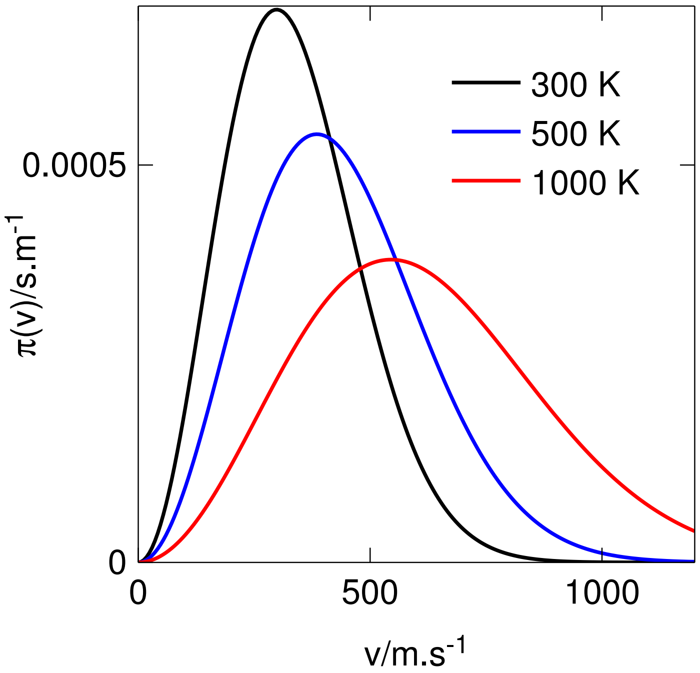
$$\pi(v_x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-v_x^2}{2\sigma^2}\right], \quad \sigma^2 = \langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m} = \frac{RT}{M}$$

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

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

Střední kvadratická rychlost

$$\bar{v}_\mathrm{q} = \sqrt{\int_0^\infty v^2\boldsymbol{\pi}(v)\,\mathrm{d}v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Nejpravděpodobnější rychlost

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

Souvislost: rychlost zvuku

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

Vsuvka: rychlost zvuku

Mechanický model: $\cdots\ \boxed{m}\!\sim\!\sim\!\sim\!\boxed{m}\!\sim\!\sim\!\sim\!\boxed{m}\!\sim\!\sim\!\sim\!\boxed{m}\ \cdots$

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: $F_i = m\dfrac{\partial^2 y_i}{\partial t^2} \Rightarrow$ vlnová rovnice $\Delta x^2 \dfrac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} K = m\dfrac{\partial^2 y_i}{\partial t^2}$

Kolik je tuhost pružiny K pro plyn?

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

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

kde

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

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

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

Příklady

Příklad

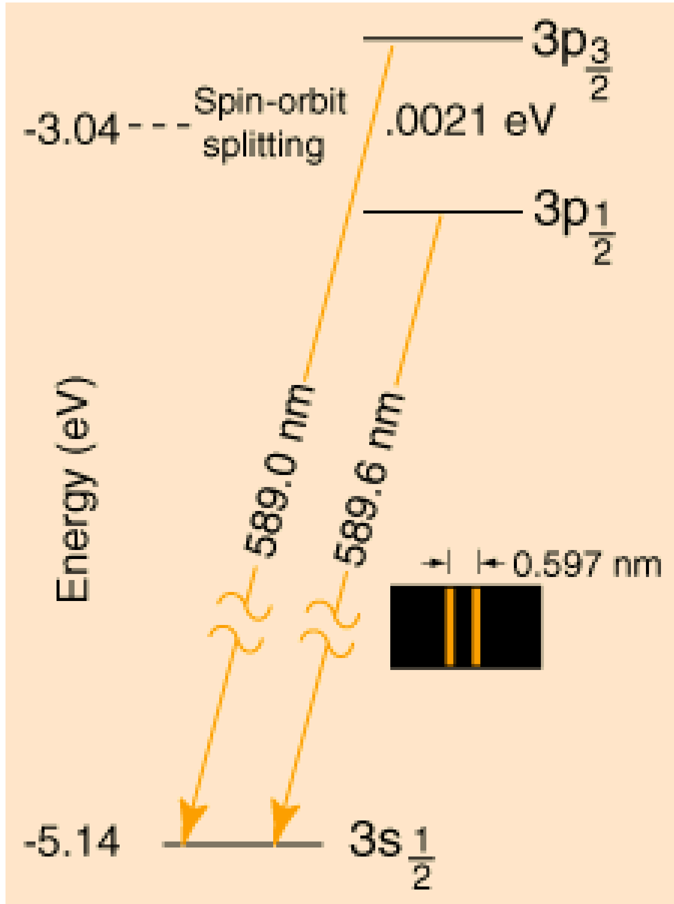
Vypočtěte nejpravděpodobnější rychlost molekuly N_2 za teploty 300 K.

$422\ \mathrm{m\,s^{-1}}$

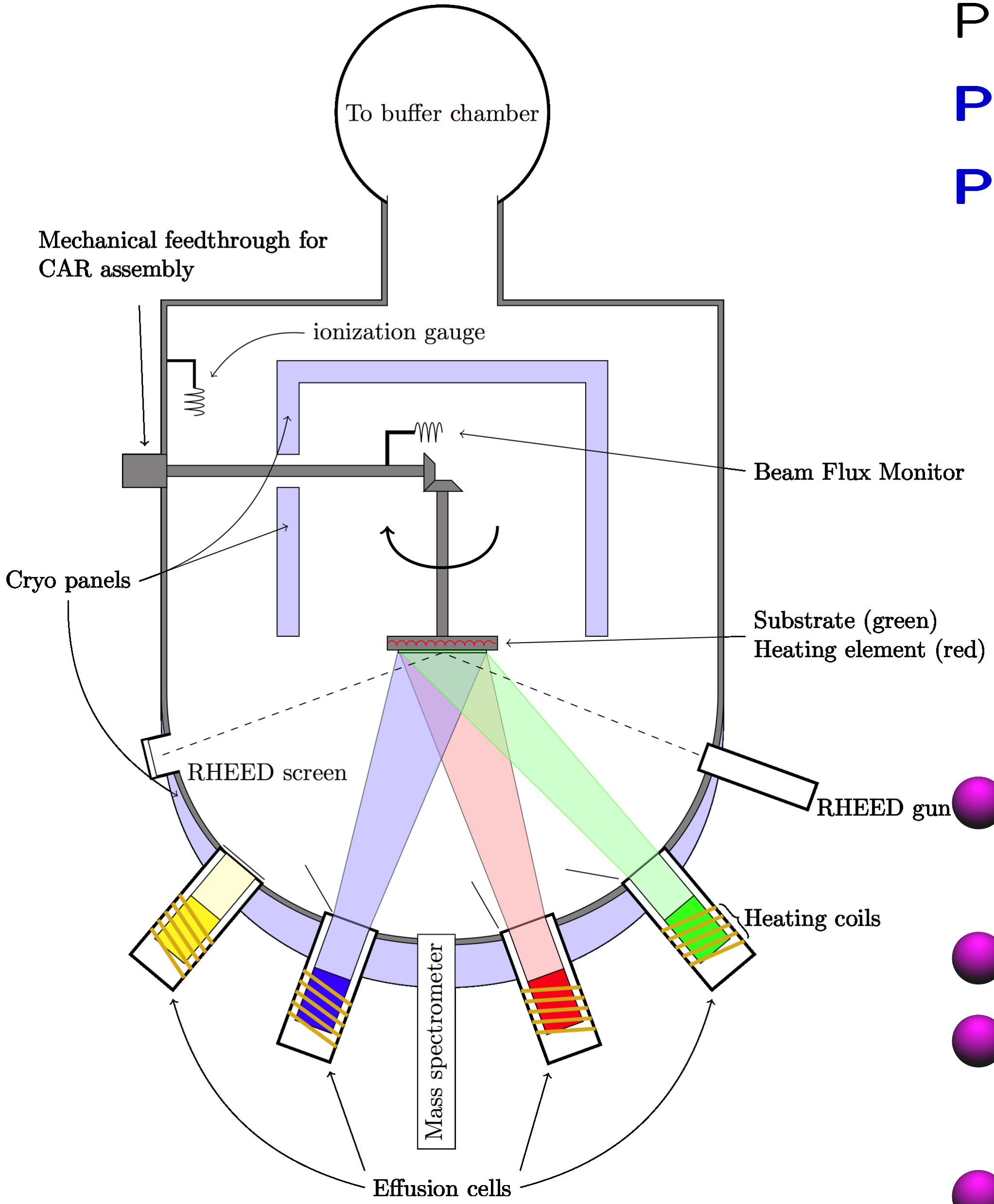
Příklad

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?

$\pm$ 0.0020 nm; 260 MK



Knudsenova efuze do vakua



credit: Wikipedia

Proudění plynu malým otvorem ($d \ll \overline{L}$).

Přibližně: $v \approx \bar{v}$, $J \approx \mathcal{N}\bar{v} \approx p/\sqrt{mk_BT}$

Přesněji (stačí uvažovat složku v_x):

$$\boxed{J =} \mathcal{N}\int_0^\infty v_x \boldsymbol{\pi}(v_x)$$

tok J je v částicích /plochu/čas

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

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

- 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 $v_{ú} = 11.2\,\mathrm{km/s}$).

a) $8 \cdot 10^{-22}$, b) 0.00165

„Ruční“ přibližné řešení

Integrál budeme aproximovat za předpokladu $v_{ú} \gg \sigma \approx \bar{v}$:

$$\int_{v_{ú}}^{\infty} \boldsymbol{\pi}(v)\mathrm{d}v = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\sigma^3}\int_{v_{ú}}^{\infty} v^2 \exp\left(\frac{-v^2}{2\sigma^2}\right)\mathrm{d}v$$

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

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

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