

Studiul microscopic al echilibrului termic al unui gaz bidimensional in contact cu un termostat

1. Scopul lucrării

Descrierea statistica a starilor de echilibru termodinamic se poate face, in principiu, folosind doua puncte de vedere distincte. Este vorba, in primul rand, de punctul de vedere practic conform caruia, in conditii externe date, o stare microscopica de echilibru este determinata de un maxim de probabilitate. Pe de alta parte, exista punctul de vedere fundamentat de Boltzmann prin care obtinerea starii (unice) de echilibru a unui sistem, in conditii externe date, este imaginata ca rezultat al unui proces de evolutie (de relaxare) a sa, pornind de la o stare initiala data. Starea de echilibru va fi astfel atinsa asimptotic, dupa intervale de timp determinate de intensitatea interactiunilor reciproce ale moleculelor (teorema H). Evolutia sistemului trebuie deci descrisa de o ecuatie care sa includa si cauzele relaxarii sistemului. Boltzmann a postulat o astfel de ecuatie pentru gaze si, in ipoteza existentei si unicitatii solutiei, a obtinut, la $t = \infty$, starea de echilibru a unui gaz (distributia Maxwell-Boltzmann). Punctul de vedere boltzmannian constituie baza unor teorii actuale in fizica statistica a fenomenelor de neechilibru. Cu toate acestea, demonstrarea existentei si unicitatii solutiei ecuatiei Boltzmann s-a dovedit a fi o problema extrem de dificila, chiar si pentru sisteme simple, cum sunt cele in stare gazoasa. Studiul acestei probleme implica analiza interactiei dintre molecule. Existenta si unicitatea solutiei a fost demonstrata riguros numai pentru modelul in care moleculele sunt privite ca sfere rigide, netede, de raza finita (R), astfel incat energia potentiala de interactie biparticula are forma:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & \text{pentru } r > R \\ \infty, & \text{pentru } r \leq R \end{cases} \quad (1)$$

In anumite cazuri, existenta si unicitatea solutiei asimptotice (la $t = \infty$) a ecuatiei Boltzmann este asigurata de proprietatea de ergodicitate a sistemului (aceasta consta, in esenta, in echivalenta medierilor pe ansamblul statistic cu medierile temporale ale parametrilor microscopici ai sistemului). Singurul model a carui ergodicitate a fost riguros demonstrata pana in prezent este cel de sfere rigide aratat mai sus. Rezultatele actuale ale cercetarilor in domeniu arata deci ca acest punct de vedere, desi foarte natural si accesibil intuitiei, conduce la dificultati matematice extrem de mari. Din acest motiv, problemele legate de statistica

stărilor de echilibru se tratează în mod curent folosind primul punct de vedere care este mult mai practic.

Din perspectiva didactică, abordarea boltzmanniană a problemei are marea valoare a conservării conținutului fizic al fenomenelor. Din acest motiv lucrarea de față își propune studiul microscopic al echilibrului termic al unui gaz, atins ca urmare a unei relaxări boltzmanniene. Este folosit modelul de sfere rigide pentru un număr de molecule monoatomice care se pot mișca numai într-un plan (pentru comoditatea vizualizării). Atragem deci atenția ca **sistemul este bidimensional** și ca, astfel, majoritatea valorilor parametrilor statistici calculate pentru gazul ideal tridimensional trebuie modificate în consecință. Locul recipientului tridimensional este luat de un dreptunghi în planul mișcării. Latura de sus și cea de jos a dreptunghiului se consideră ca frontiere diaterme cu un termostat a cărui temperatură poate fi aleasă de utilizator. Partile laterale ale dreptunghiului sunt considerate pereți adiabatici (din acest motiv sunt figurate grafic prin linii dublate). Moleculele sunt lansate din poziții răspândite omogen în recipientul dreptunghiular și având componentele vitezelor distribuite aleator, după o funcție omogenă, într-un anumit interval. Pornind din această stare de neechilibru, datorită ciocnirilor moleculelor între ele și cu pereții diatermi, se atinge o stare unică de echilibru compatibilă cu condițiile prestabilite: "volum" constant, contact termic cu un termostat și masă totală fixată.

2. Descrierea generală a programului

Programul care modelează sistemul bidimensional de molecule este intitulat GAZTERM. Numărul de molecule folosit în program este 400. Acesta reprezintă un compromis între necesitatea unei statistici cât mai realiste și posibilitatea efectuării unor analize directe, pe ecran, de către utilizator. Ciocnirile moleculelor între ele și cu pereții laterali "cutiei" sunt considerate ***perfect elastice***. La fiecare ciocnire între două molecule, unghiul dintre vitezele finale și cele inițiale în sistemul centrului de masă este considerat parametru aleator, cu o distribuție uniformă între 0 și 2π . Ciocnirea unei molecule cu pereții orizontali (diatermi) returnează o moleculă identică a cărei viteză are componentele distribuite normal, cu o abatere standard dată de temperatura termostatului.

Evoluția a gazului este analizată cu un pas de timp convenabil ales. La fiecare cinci pași de timp, programul desenează pe monitor o "fotografie" a gazului, în "recipientul" sau, la momentul respectiv. Moleculele apar sub formă unor mici săgeți care indică orientarea vitezelor în acel moment.

Aceasta figura este urmata la cateva secunde de imaginea gazului in spatiul vitezelor, unde se foloseste o grila formata din 10 cercuri concentrice in jurul originii ($\vec{v} = \vec{0}$). In coltul din dreapta-sus al ecranului este afisata viteza corespunzatoare ultimului cerc. Diferenta de viteza dintre oricare doua cercuri succesive ale grilei este aceeasi.

Urmeaza apoi un mixaj grafic format dintr-o histograma reprezentand distributia moleculelor dupa modulul vitezei, la momentul respectiv si curba teoretica corespunzatoare (distributia Maxwell; a se vedea relatia (4) de mai jos) trasata pentru valoarea momentana a temperaturii gazului. Pe acest ecran se prezinta si un set de date asupra starii gazului la momentul respectiv: timpul, numarul de pasi de timp executati pana in momentul respectiv, curentul de molecule (adica numarul de molecule care ciocnesc, in medie, unitatea de lungime a frontierei "recipientului" in unitatea de timp), curentul de energie catre exterior (adica energia transportata de molecule in unitatea de timp pe unitatea de lungime a frontierei) si energia cinetica medie a moleculelor in unitati relative. Fiecare ecran ramane vizibil un timp de cateva secunde, dar pentru a suspenda executia programului si pentru a pastra astfel o anumita imagine pentru studiu, se va apasa tasta "PAUSE-BREAK". Reluarea executiei programului se face apoi apasand orice tasta. Pentru oprirea definitiva a programului se apasa "CONTROL" + "PAUSE-BREAK".

3. Relatiile de lucru

La echilibru termodinamic, distributia moleculelor dupa viteze este descrisa de "factorul Maxwell" in configuratie bidimensionala:

$$f(\vec{v}) = \frac{m_0}{2\pi k_B T} e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}}, \quad (2)$$

unde m_0 este masa unei molecule, iar k_B este constanta lui Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K). Se poate verifica usor ca distributia (2) verifica relatia de normare:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) dv_y = \frac{m_0}{2\pi k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2k_B T}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m_0 v_y^2}{2k_B T}} dv_y = 1$$

Distributia dupa modulul vitezelor se obtine imediat integrand relatia (2) dupa toate directiile posibile, adica integrand in coordonate polare dupa unghiul polar al vitezei moleculare, de la 0 la 2π :

$$F(v) = \int_0^{2\pi} f(\vec{v}) v dv d\varphi = \frac{m_0}{2\pi k_B T} e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}} v dv \int_0^{2\pi} d\varphi,$$

adica

$$F(v) = \frac{m_0 v}{k_B T} e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}}. \quad (3)$$

In acest fel, *la echilibru termodinamic*, energia cinetica medie a unei molecule se poate calcula dupa relatia:

$$\langle Ec_0 \rangle = \int_0^{\infty} \frac{m_0 v^2}{2} F(v) dv,$$

din care se obtine imediat:

$$\langle Ec_0 \rangle = k_B T. \quad (4)$$

Asemnator se poate calcula si media modulelor vitezelor moleculare *la echilibru termodinamic*:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv$$

si se obtine:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2 m_0}} \quad (5)$$

Viteza cea mai probabila, in starea de *echilibru termodinamic*, este cea pentru care distributia (3) ia valoarea maxima, adica:

$$v_p = \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}. \quad (6)$$

Ca si celelalte medii de parametri microscopici, calculul curentului mediu de particule, J , care lovesc frontiera "recipientului" (adica numarul mediu de particule care ciocnesc unitatea de lungime de frontiera in unitatea de timp) se poate face pentru orice distributie $\pi(\vec{v})$ a moleculelor dupa viteze (nu numai pentru distributia de echilibru). Avem astfel:

$$dJ(\vec{v}) = n(v \sin \varphi) \pi(\vec{v}) v dv d\varphi,$$

unde n este concentratia medie de particule, adica numarul mediu de molecule pe unitatea de *suprafata* a "recipientului". Curentul total va fi deci rezultatul unei integrari dupa toate vitezele dirijate catre peretele respectiv:

$$J = n \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^{\infty} \pi(\bar{v}) v^2 dv \quad (7)$$

Similar se poate calcula si curentul mediu de energie orientat catre exterior:

$$J_w^{(ex)} = \frac{n m_0}{2} \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^{\infty} \pi(\bar{v}) v^4 dv . \quad (8)$$

In ceea ce priveste curentul mediu de energie orientat catre interior, acesta va fi egal cu cel orientat catre exterior daca peretele respectiv este adiabatic (adica ciocnirile corespunzatoare sunt perfect elastice). Daca insa peretele este diaterm, ciocnirile moleculare corespunzatoare vor fi neelastice. Considerand ca moleculele emergente dupa astfel de ciocniri au vitezele aleatoare cu o distributie normala data de temperatura termostatului respectiv, curentul de molecule care, venind catre perete cu viteze apropiate de \bar{v} si plecand cu viteze apropiate de \bar{v}' se scrie astfel:

$$dJ_w^{(in)}(\bar{v}, \bar{v}') = dJ(\bar{v}) \frac{m_0 v'^2}{2} \frac{m_0}{2\pi k_B T_0} \exp\left(\frac{m_0 v'^2}{2k_B T_0}\right) v' dv' d\varphi' .$$

Rezulta deci, pentru curentul mediu de energie orientat catre interior, urmatoarea expresie generala:

$$J_w^{(in)} = \frac{1}{2} k_B T_0 J = \frac{1}{2} k_B T_0 n \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^{\infty} \pi(\bar{v}) v^2 dv . \quad (9)$$

Aici trebuie specificat faptul ca nu orice coliziune moleculara cu frontiera termostatului este neelastica. Vom nota cu $\eta(T_0)$ probabilitatea ca o astfel de ciocnire sa fie neelastica. Aceasta probabilitatea depinde in general de energia particulei incidente si de temperatura suprafetei cu care se ciocneste, dar, pentru simplitate va fi considerata constanta in cele ce urmeaza. Astfel, curentul net de energie la frontiera cu termostatul va fi:

$$J_w = J_w^{(in)} - \eta J_w^{(ex)} . \quad (10)$$

Pentru cazul echilibrului termic trebuie sa avem, evident, $J_w = 0$, in timp ce distributia moleculelor dupa viteze va fi descrisa de relatia (2). In aceste conditii, modelul simplificat considerat mai sus da urmatoarele rezultate:

$$J = n \sqrt{\frac{k_B T_0}{2\pi m_0}}, \quad (11)$$

$$J_w^{(ex)} = \frac{3}{2} n k_B T_0 \sqrt{\frac{k_B T_0}{2\pi m_0}} \quad (12)$$

si

$$J_w^{(in)} = \frac{1}{2} n k_B T_0 \sqrt{\frac{k_B T_0}{2\pi m_0}}. \quad (13)$$

Inlocuind (12) si (13) in conditia de echilibru (10), obtinem:

$$\eta = \frac{1}{3}, \quad (14)$$

ceea ce inseamna ca, in acest model, la echilibru termic, aproximativ una din trei ciocniri cu peretele termostatului este neelastica. Este insa clar ca acest rezultat simplu nu poate fi aplicat in starile premergatoare echilibrului si ca probabilitatea ca o ciocnire cu peretele termostatului sa fie neelastica ramane un parametru al modelului ce trebuie ajustat convenabil.

Programul calculeaza la fiecare pas de timp valorile medii ale unor parametri microscopici, ca *medii aritmetice* ale valorilor corespunzatoare fiecarei molecule. Valorile obtinute fluctueaza in jurul unor valori de echilibru, iar amplitudinile acestor fluctuatii se micsoreaza treptat pe masura instalarii starii de echilibru termodinamic. Instalarea starii de echilibru termodinamic se face insa treptat, ***prin redistribuirea parametrilor microscopici in urma interactiunilor moleculare*** si aceasta ***nu duce la absentia fluctuatiilor valorilor medii***. Fluctuatiile continua sa persiste la nesfarsit (ca manifestare a miscarii moleculare permanente), dar se vor incadra in amplitudini care pot fi calculate, prin aplicarea distributiilor moleculare de echilibru, in cadrul ***teoriei fluctuatiilor***. De exemplu, un rezultat cunoscut al acestei teorii este ca, la echilibrul termodinamic al unui gaz monoatomic, ***fluctuatia relativa a energiei cinetice medii*** a moleculelor este $\Delta E_{c0}/\langle E_{c0} \rangle = 1/\sqrt{N}$, unde cu N s-a notat numarul de molecule al gazului. Determinand acest parametru prin calcul direct, in functie de timp, se poate deci estima momentul cand are loc instalarea starii de echilibru termodinamic al gazului (adica asa-numita ***durata de relaxare*** al sistemului).

4. Modul de lucru si prelucrarea rezultatelor

In conditii obisnuite, datorita frecventei extrem de reduse a interactiunilor dintre molecule, timpul de relaxare al unui gaz poate fi foarte mare. Pentru construirea unei demonstratii eficiente este deci necesar sa se foloseasca in program conditii exagerate de densitate a gazului.

La pornirea lucrarii apare pe ecran un mesaj prin care se cere valoarea temperaturii termostatului. Aceasta valoare a temperaturii este data de cadrul didactic si determinarea ei prin masuratorile ulterioare constituie unul din obiectivele lucrarii. Pentru o functionare corecta a programului se recomanda valori ale temperaturii termostatului cuprinse intre 1000 K si 2000 K.

1) Prima etapa a lucrului este realizarea unui tabel cu valorile parametrilor afisati de program la fiecare cinci pasi de timp: timpul si numarul de pasi, curentul de molecule, curentul de energie catre exterior si energia cinetica medie a moleculelor in unitati relative. Se face inregistrarea acestor date pentru aproximativ 250 de pasi de timp.

2) La una din **ultimele imagini** in **spatiul vitezelor**, se suspenda executia programului si se numara moleculele aflate in fiecare din cele 10 coroane circulare ale grilei desenate pe ecran. Se obtin astfel numerele N_k , $k = 1, 2, \dots, 10$ si se calculeaza frecventele relative N_k/N , $k = 1, 2, \dots, 10$. Daca $F(v)$ este distributia moleculelor dupa modulul vitezei si daca Δv este intervalul de viteza dintre doua cercuri ale grilei, atunci avem aproximativ:

$$\frac{N_k}{N} \cong F(v_k) \Delta v \Rightarrow F(v_k) \cong \frac{N_k}{N} \frac{1}{\Delta v}. \quad (15)$$

3) Se face o medie temporala a valorilor energiei cinetice medii $\langle Ec_0 \rangle$ care se asimileaza cu valoarea medie statistica a acestui parametru. Se calculeaza abaterea relativa $|\Delta Ec_0 / \langle Ec_0 \rangle| = |Ec_0 / \langle Ec_0 \rangle - 1|$ pentru fiecare determinare a acestui parametru si se verifica faptul ca, dupa ultimii pasi de timp, $\Delta Ec_0 / \langle Ec_0 \rangle$, este apropiata de valoarea $1/\sqrt{N} = 1/\sqrt{400} = 0,05 = 5\%$.

Atentie: energia cinetica medie este afisata intentionat in unitati relative pentru a nu permite calculul direct al temperaturii termostatului.

4) Se face reprezentarea grafica a distributiei $F(v_k)$ sub forma unei histograme. Cu ajutorul acesteia se estimeaza viteza cea mai probabila, v_p , a moleculelor (corespunzator maximului histogramei) si media modulului vitezelor cu relatia aproximativa:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} F(v) dv \cong \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{10} N_k v_k. \quad (16)$$

Folosind valorile obtinute in relatiile (5) si (6) unde $m_0 = 2 \cdot 10^{-27}$ kg (valoarea maselor moleculare folosita in program) se obtine temperatura de echilibru, adica temperatura termostatului T_0 . Se va considera ca rezultat final media aritmetica a valorilor obtinute prin cele doua metode.

5) Se fac medii temporale ale valorilor curentului de molecule, J , si a celui de energie catre exterior, $J_w^{(ex)}$, si se asimileaza aceste medii cu valorile medii statistice corespunzatoare. Se calculeaza factorul η cu valorile obtinute pentru J si $J_w^{(ex)}$ dupa expresia (a se vedea relatia generala (9)):

$$\eta = \frac{J_w^{(in)}}{J_w^{(ex)}} = \frac{1}{2} \frac{k_B T}{e_0} \frac{J}{J_w^{(ex)}}, \quad (17)$$

unde factorul e reprezinta sarcina elementara ($e = 1.6019 \cdot 10^{-19}$ C) si apare datorita faptului ca $J_w^{(ex)}$ se este afisat de program in electronvolti.