

6.11. Energia jaotus vabadusastmete järgi.

Vabadusastmete arv tähendab keha asendi fikseerimiseks vajalike koordinaatide arvu. Punkti asend ruumis on fikseeritav kolme koordinaadiga ja punkt-molekulil (see on mudeli element) on kolm vabadusastet. Kindla koordinaattelje suunalisele

liikumisele vastab keskmine kineetiline energia $\bar{\epsilon}_x = \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{\bar{\epsilon}}{3}$. Et $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$, siis

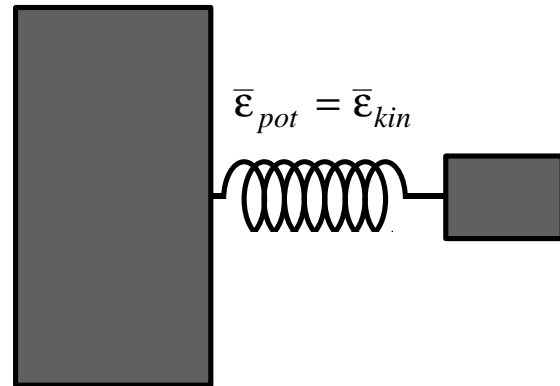
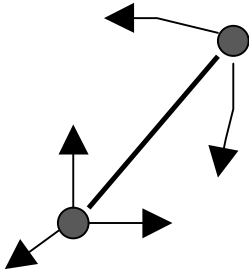
ühele vabadusastmele vastav energia on

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{1}{2}kT$$

Sügavamas klassikalise molekulaarkineetika kursuses tõestatakse, et keskmine soojusliikumise energia jaguneb vabadusastmete vahel võrdselt olenemata sellest, kuidas liikumist piiratakse, ja iga vabadusastme kohta on alati kineetilist energiat keskmiselt $kT/2$. Seda printsiipi saab rikkuda ainult energianivoode kvantiseerimine.

n punkt-aatomist koosneval süsteemil oleks seoste puudumise korral $3n$ vabadusastet. Iga jäik seos vähendab vabadusastmete arvu ühe võrra.

Näide: Kahel punkt-aatomil on seoste puudumise korral 6 vabadusastet ja $3kT$ kineetilist energiat. Kui need kaks aatomit ühendatakse jäiga varda abil kaheaatomiliseks mitte-punkt-molekuliks, siis jääb vabadusastmeid 5 ja energiat $5kT/2$. Sellest energiast $3kT/2$ on molekuli kui terviku kulgliikumise energia ja ülejäänud kT pöörlemise kineetiline energia. Kui jäik varras asendada vedruga, siis lisandub kuues vabadusaste ja võnkumise kineetiline energia $kT/2$. Vedrul on aga võnkumise käigus ka muutlik potentsiaalne energia. Kuna võnkumise kineetiline energia muutub perioodiliselt täielikult potentsiaalseks energiaks ja vastupidi, siis on ka keskmine potentsiaalne energia $kT/2$ ja kaheaatomilise võnkumisvõimelise molekuli koguenergia $7kT/2$.



6.12. Molekulide vabadusastmete arv.

Aatomeid	Kineetilised v.a.			Energeetilised v.a.	
	f_{kulg}	$f_{pöörd}$	$f_{võnk}$	$i_{kulg+pöörd}$	$i_{kulg+pöörd+võnk}$
1	3	0	0	3	3
2	3	2	1	5	7
3	3	3	3	6	12
4	3	3	6	6	18
5	3	3	9	6	24
...
x	3	3	$3(x-2)$	6	$6(x-1)$

Kui suur võib olla molekul? Ka $x = 10^{20}$ kristalli võib modelleerida nagu hiigelmolekuli ja saada mõne ülesande lahendamisel isegi enam-vähem õigeid tulemusi.

6.13. Gaasi siseenergia ja soojusmahtuvused.

Molekuli keskmine energia on $\bar{\epsilon} = \frac{i}{2} kT$,

n molekuli keskmine energia on $U = \frac{i}{2} nkT$,

ühe kilomooli keskmine energia on $U = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} RT$.

Siit saab leida $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R$, $C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R$

ja $\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$

Ülesanded:

- Arvutage õhu erisoojus.
- Arvutage κ väärtused ühe-, kahe- ja kolmeatomilise gaasi jaoks.

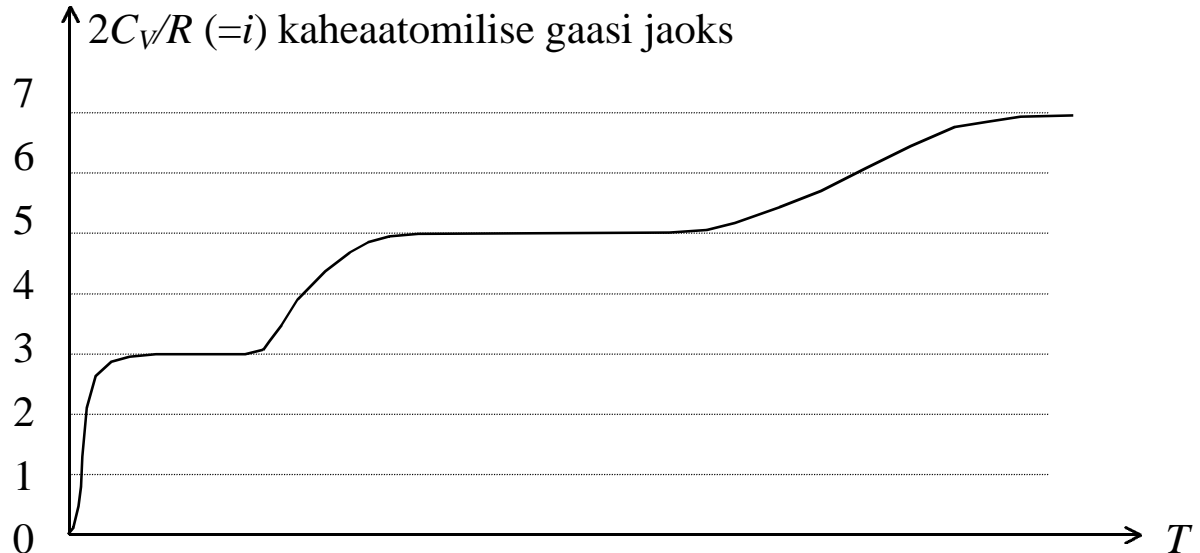
6.14. Soojusmahtuvuste teooria katseline kontroll.

Teooria ja toatemperatuuril teostatud mõõtmiste tulemuste võrdlus:

Gaas	n	$C_V: \frac{J}{\text{kmool K}}$		κ	
		eksp.	teooria	eksp.	teooria
He	1	1.25×10^4	1.25×10^4	1.67	1.67
O ₂	2'	2.09×10^4	2.08×10^4	1.40	1.40
	2''		2.94×10^4		1.29
H ₂ O	3'	2.78×10^4	2.50×10^4	1.31	1.33
	3''		4.98×10^4		1.16

') teooria võnkumise vabadusastmeid arvestamata,

'') teooria võnkumise vabadusastmeid arvestades.



6.15. Eksperimentaalsete soojusmahtuvuste seletus kvantühüpoteesi abil.

$$\Delta E = h\nu$$

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

NB! Ka kvantteooria on vaid mudel, see mudel on klassikalisest mudelist vaid adekvaatsem.

6.16. Skalaarse juhusliku suuruse tõenäosusjaotus.

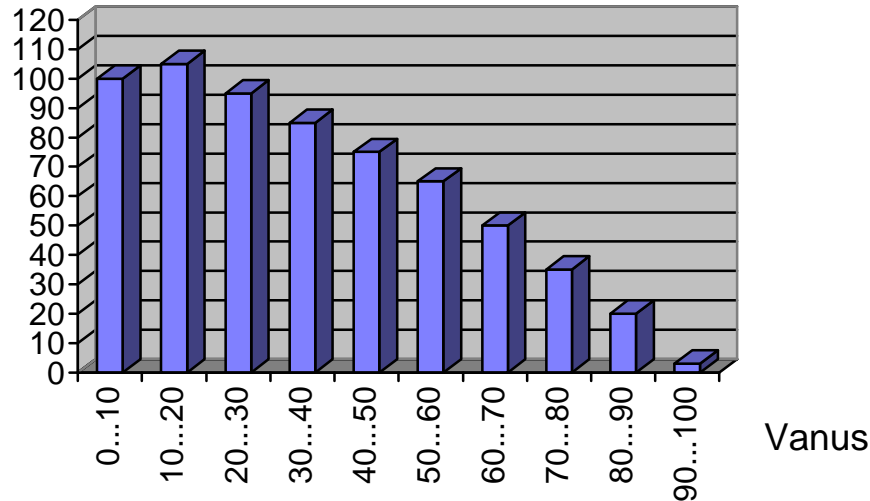
Juhuslik sündmus ja tõenäosus P .

Näited: Kull või kiri, 6 silma täringu veeretamisel.

Skaala $\{x\}$ ja juhuslik suurus X .

Näited: Silmade arv täringu veeretamisel, juhusliku inimese vanus.

Vanuste histogramm:



Vahemikku sattumise sagedus ja tõenäosus ΔP .

Tõenäosustihedus: $f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P}{\Delta x}$, $dP = f(x)dx$.

Normeerimisomadus $\int f(x) dx = 1$.

Keskväärtus $\bar{x} = \int xf(x) dx$.

6.17. Boltzmanni jaotus.

Boltzmanni jaotus kirjeldab isotermilise gaasi molekulide potentsiaalse energia jaotust jõuväljas $f(E_p) = dP / dE_p$.

Üks jõuväljadest on raskusväli ja seal kirjeldab molekulide jaotust tuntud isotermiline baromeetriline valem

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right) \Rightarrow \rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right)$$

See valem ei olene molekulide mõõtmetest ega sellest, kas nad omavahel põrkuvad või mitte. Kui molekulid oleksid geomeetrilised punktid, siis ei põrkuks nad kunagi. Gaasi tihedus on võrdeline molekulide vastavasse ruumiossa sattumise tõenäosustihedusega.

Seepärast

$$\frac{dP}{dh} = \text{const} \times \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right)$$

Kõrgus ja potentsiaalne energia on omavahel seotud

$$E_p = mgh, \quad dh = \text{const} \times dE_p.$$

mis lubab argumendi h asendada uue argumendiga E_p :

$$\frac{dP}{\text{const} \times dE_p} = \text{const} \times \exp\left(-\frac{\mu g(E_p/mg)}{RT}\right) \quad \text{NB! const / const} = \text{const} \neq 1$$

Saame

$$f(E_p) = \frac{dP}{dE_p} = \text{const} \times \exp\left(-\frac{\mu E_p}{mRT}\right) = \text{const} \times \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)$$

Konstant leitakse normeerimistingimusest: $\text{const} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) dE_p = 1$

Integreerimisel on kasulik muutuja vahetus $E_p/kT = x$, $dE_p = kT dx$

Kuna $\int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1$, saame viimase konstandi väärtuseks $\text{const} = 1/(kT)$.

Lõpptulemus:
$$f(E_p) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{E_p}{\theta}\right)$$

6.18. Perrin'i katse.

Jean Perrin 1909. Nobeli preemia 1926.

Molekulide liikumise seadused ei olene molekulide suuruselt ja peavad kehtima ka Browni osakeste kohta. Öeldu kehtib ka Boltzmanni jaotuse ja sellega samaväärse isotermilise baromeetrilise valemi kohta.

Atmosfääri võib moodustada tolmut õhus või emulsiooniosakestest vedelikus. Kui üleslükke jõudu ei ole, siis on “atmosfääri” kõrgusskaala:

$$H = \frac{RT}{\mu g} = \frac{kT}{mg} .$$

Emulsiooni puhul kompenseerib üleslükke osa raskusjõust ja “atmosfäär” tuleb kõrgem. Lähtume Boltzmanni jaotuse võrrandist. Potentsiaalne energia on

$$E_p = Fh = V(\rho - \rho_0)gh ,$$

kus V on osakese ruumala. Boltzmanni jaotus on

$$f(h) \sim \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{V(\rho - \rho_0)gh}{kT}\right)$$

kus kõrgusskaala kohal on

$$H = \frac{kT}{V(\rho - \rho_0)g} .$$

Perrini idee oli mõõta H ja arvutada siit k ning edasi Avogadro arv

$$N = \frac{R}{k} .$$

H mõõtmise tehnika.

Perrini tulemused olid $N = 6.5 \dots 7.2 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Kaasaegne väärtus on $N = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Ülesanne: Olgu $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$ ja $\rho = 1.1 \rho_0$. Kui väikesed peaks olema osakesed, et saavutada H väärtusi 1 mm ja 10 mm?

6.19. Molekuli kiiruse tõenäosusjaotus.

Punkti kiiruse kirjendamiseks kasutatakse viit erinevat suurust:

$$v_x \quad v_y \quad v_z \quad \mathbf{v} \text{ ehk } \vec{v} \quad \text{ja} \quad v = \sqrt{\mathbf{v}\mathbf{v}} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

Ruumi isotroopsuse tõttu on kolme vektorikomponendi tõenäosusjaotused ühesugused. Seetõttu on tarvis uurida eraldi vaid kolme jaotust: kiiruse komponendi tõenäosusjaotus, kiirusvektori tõenäosusjaotus ja kiiruse mooduli tõenäosusjaotus. Kiiruse komponent ja kiiruse moodul on skalaarid ja nende jaotuse kirjeldatamise matemaatiline vorm on ühesugune.

Vajalikud mõisted:

- Üldine numberkontsentratsioon n (mitu osakest ruumiühikus).
- Osakontsentratsioon kiirusvahemiku jaoks $n(v_a \dots v_b)$.
- Kontsentratsiooni keskmine kiirustihedus $\frac{n(v_a \dots v_b)}{v_b - v_a}$.
- Kontsentratsiooni kiirustihedus $n(v) = \frac{n(v \dots v + dv)}{dv}$.
- Kiiruse tõenäosustihedus $f(v) = n(v)/n$.

NB! Viimane võrrand tuleneb asjaolust, et $\int_0^\infty n(v)dv = n$, integraal tõenäosustihedusest peab aga olema 1.

Kõik ülaloeldu (v.a. integreerimisrajad) sobib ka kiiruse iga üksiku komponendi kirjeldamisel.

Vektori \mathbf{v} tõenäosustihedus $f(\mathbf{v})$ kirjeldab tõenäosust, et vektor sattuks risttahukasse, mille küljed on dv_x , dv_y ja dv_z :

$$f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z$$

Tõenäosuslikult sõltumatute komponentide puhul on

$$f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z = (f(v_x)dv_x)(f(v_y)dv_y)(f(v_z)dv_z)$$

ja vektori tõenäosustihedus on komponentide tõenäosustiheduste korrutis.

6.20. Maxwelli jaotus kiiruse komponendi jaoks.

NB! Üldisem ja rangem käsitlus jääb teoreetilise füüsika kursusesse.

Homogeenses raskusväljas asuvate punktmolekulide kõrgusjaotust kirjeldab Boltzmanni jaotus ehk isotermiline baromeetriline valem:

$$f(h) \sim \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right).$$

(Märk “~” tähendab sama kui kolm märki “= const ×”)

Vaatleme mittepõrkuvaid molekule ja maapinna elementi pindalaga dS . Arvutame, kui palju kukub ajavahemikus dt selle pinnale molekule, mille vertikaalkiirus on vahemikus $v_z \dots v_z + dv_z$. Ühelt poolt on need kõik vastava kiirusega molekulid pinna dS kohalt kõrgustelt $0 \dots v_z dt$ ehk risttahukast mille ruumala on $v_z dS dt$:

$$x = n f(v_z) dv_z \times v_z dS dt,$$

teiselt poolt on need kõik molekulid, mis alustavad kukumist kõrgustelt $h \dots h + dh$ ehk

$$y \sim \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) dh \times dS dt.$$

Vaba langemise lõppkiirus on seotud kukumise algkõrgusega:

$$h = \frac{v_z^2}{2g} \quad \text{ja} \quad dh = \frac{1}{g} v_z dv_z$$

Asendame nüüd y avaldises kõrguse maapinnalähedase kiiruse kaudu (kuna tegu on võrdelisusega, jätame konstandi g kirjutamata):

$$y \sim \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) v_z dv_z \times dSdt$$

Et $y = x$, peab

$$f(v_z) \sim \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \quad \text{ehk} \quad f(v_z) = c \times \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)$$

kus c on esialgu tundmatu konstant.

Maapinnalt elastselt pörkivate ja ülespoole lendavate molekulide kiirusjaotus on ilmselt samasugune, ainult suund on teine.

Konstandi võib leida tõenäosustiheduse normeerimise tingimusest:

$$\int_{-\infty}^{\infty} c \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) du = 1 \quad \Rightarrow \quad c = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) du}$$

Integraali lihtsustamiseks asendame

$$\frac{mu^2}{2kT} = x^2 \quad u = \sqrt{\frac{2kT}{m}}x \quad du = \sqrt{\frac{2kT}{m}}dx$$

ja saame

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) du = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} .$$

Siin on kasutatud integraalide tabelit, milles on antud Poissoni integraal

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} .$$

Lõpptulemus on

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right).$$

Võrrand on täpselt sama kujuga, kui mõõtmisvigade Gaussi jaotuse võrrand ja sama kujuga peab olema ka jaotuskõver.

6.21. Maxwelli jaotus kiirusvektori jaoks.

Meenutame kahte varasemat tulemust:

1. Tõenäosuslikult sõltumatute komponentidega vektori tõenäosustihedus on komponentide tõenäosustiheduste korrutis.

$$2. \quad f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right).$$

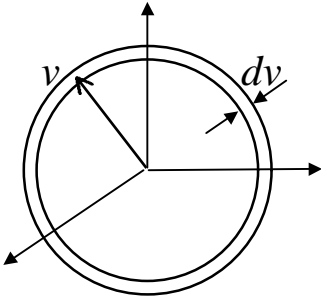
$f(v_x)$ saamiseks on tarvis vaid ülaltoodud valemis indeks vahetada.

$$f(\mathbf{v}) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right)$$

ehk

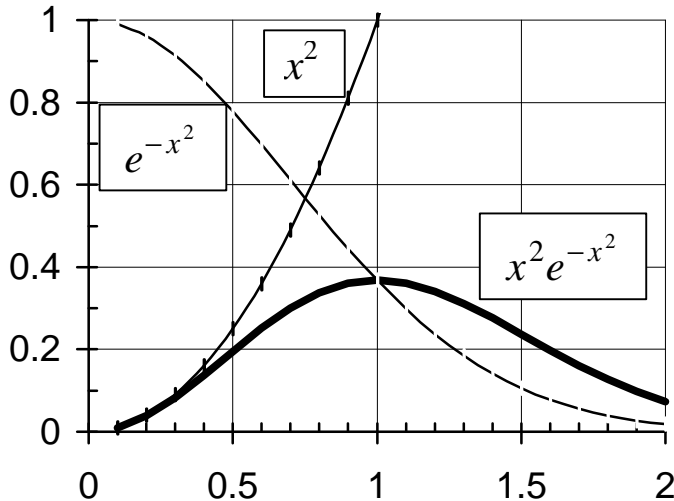
$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

6.22. Maxwelli jaotus kiiruse mooduli jaoks.



Kiirusvektori tõenäosustihedus sõltub kiiruse moodulist ja on kiiruse kerapinnal kõikjal ühesugune. Kerakihi ruumala on $4\pi v^2 dv$ ja sellesse sattumise tõenäosus

$$f(v)dv = (4\pi v^2 dv)f(v)$$



Siit saame $f(v) = 4\pi v^2 f(v)$
ja lõpptulemusena:

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