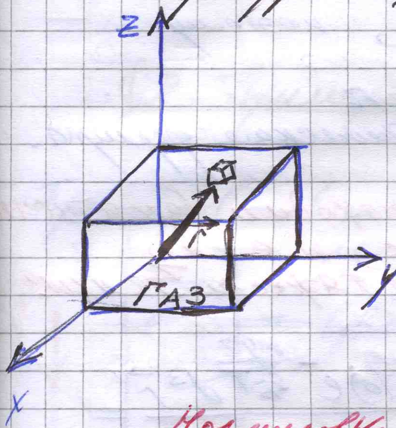
Лекция 29 Барометрическая формула. Распределение Больцмана.

§1. Барометрическая формула. Распределение Больцмана микрочастиц газа по координатам.

Наряду с распределениями микрочастиц макроскопических систем по скоростям (импульсам) в физике широко используются и распределения микрочастиц по координатам.

Например, в отсутствие силовых полей, все положения микрочастиц в некотором объёме, где находится газ этих частиц в состоянии термодинамического равновесия при температуре T, равновероятны:



$$dw(\vec r) = \frac{dx\,dy\,dz}{V} = \frac{d^3\vec r}{V}$$ – вероятность найти частицу в объеме $d^3\vec r = dx\,dy\,dz$,

т.е.

$$dw(\vec r) = f(\vec r)\, d^3\vec r \Longrightarrow f(\vec r) = \frac{1}{V} = \text{const}$$

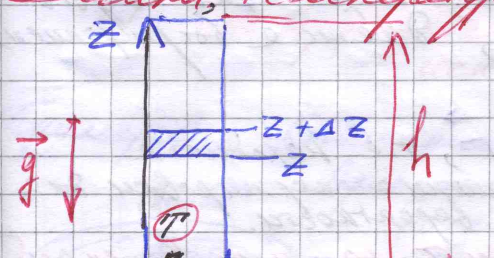
Нормировка вер-ти:

$$\int_V dw(\vec r) = \frac{1}{V}\int_V d^3\vec r = \frac{V}{V} = 1.$$

плотность вероятности постоянна.

Если же газ поместить в потенциальное силовое поле, например, в поле тяжести Земли, то положения микрочастиц в различных частях объема не будут уже равновероятными. В поле тяжести Земли вероятность найти частицу в объеме $d^3\vec r = dx\,dy\,dz$ будет уменьшаться с высотой.

Получим так называемую барометрическую формулу, описывающую изменение концентрации частиц газа с высотой в сосуде с газом, помещенном в однородное поле тяжести Земли, температура газа – T.



Выпишем условие равновесия тонкого слоя Δz газа сечением S, расположенного на высоте z:

$$-n(\vec r)S\Delta z\cdot mg + P(z)\cdot S - P(z+\Delta z)S = 0$$

$$\Longrightarrow (P(z+\Delta z) - P(z))S = -n(z)S\Delta z\cdot mg,$$

т.е., при малых Δz

$$\Longrightarrow \frac{dP}{dz}\cancel{\Delta z}\cancel{S} = -n(z)\cancel{S}\cancel{\Delta z}\cdot mg$$

$$\frac{dP}{dz} = -n(z)mg$$

Будем считать, что локально газ находится в термодинамическом равновесии так, что локально (на каждом уровне с координатой z) справедливо ур-е Менделеева-Клапейрона:

$$P(z) = \frac{N}{V}(z)k_Б T = n(z)k_Б T$$ NB

Подставляя последнее выражение для $P(z)$ в предыдущее уравнение, получим:

$$\Rightarrow \frac{dn(z)}{dz} = -n(z)\frac{mg}{k_Б T}$$

Интегрируем последнее уравнение, разделяя переменные n и z:

$$\int \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_Б T}\int dz,$$ получаем

$$\Rightarrow \ln n(z) = -\frac{mgz}{k_Б T} + \ln A,$$ A – const, потенцируем

$$\Rightarrow n(z) = A e^{-\frac{mgz}{k_Б T}}, \quad n(0) = A,$$ поэтому

$$\boxed{n(z) = n(0) e^{-\frac{mgz}{k_Б T}}}$$ — это и есть барометрическая формула.

Используя полученную формулу легко находим вероятностное распределение частиц газа по высоте, т.е. по координате z, в однородном поле тяжести Земли:

$$dw(\vec r) = dw(z) = \frac{n(z)\, d^3\vec r}{N} = \frac{n(0) e^{-\frac{mgz}{k_Б T}} d^3\vec r}{N} = $$

$$\stackrel{def}{=} \frac{1}{Z_{\vec r}} e^{-\frac{mgz}{k_Б T}} d^3\vec r,$$ $Z_{\vec r}$ – статистическая сумма.

Полученное вероятностное распределение должно удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^h dw(z) = 1 = \frac{1}{Z_{\vec r}} \int_0^h e^{-mgz} d^3\vec r,$$

Здесь h – высота столба газа в сосуде; $Z_{\vec r}$ – так называемая пространственная статсумма, дается выражением

$$Z_{\vec r} = \int_0^h e^{-\frac{mgz}{k_Б T}} d^3\vec r,$$ т.е. находится из соотношения нормировки для вероятности.

Полученную формулу можно обобщить на произвольный случай любого потенциального силового поля:

$$\boxed{\begin{gathered} dw(x,y,z) = \frac{1}{Z_{\vec r}} e^{-\frac{U(x,y,z)}{k_Б T}} d^3\vec r = \frac{1}{Z_{\vec r}} e^{-\frac{U(\vec r)}{k_Б T}} d^3\vec r = dw(\vec r), \\ Z_{\vec r} = \int_V e^{-\frac{U(\vec r)}{k_Б T}} d^3\vec r. \end{gathered}}$$

Распределение Больцмана по координатам микрочастиц газа в силовом поле $U(\vec r)$.

Считая, что измерения координат частиц не влияют на измерение их скоростей (импульсов), можно выписать шестимерное распределение Максвелла–Больцмана по координатам и скоростям микрочас газа в состоянии термодинамического равновесия при температуре T:

$$dw(\vec r, \vec v) = dw_r(\vec r)\, dw_v(\vec v) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_{кин}+\varepsilon_{пот}}{k_Б T}} d^3\vec r\, d^3\vec v,$$

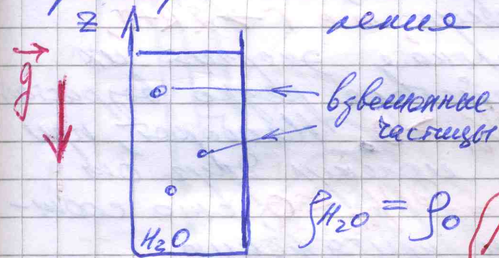
где $Z = Z_r \cdot Z_v$ — полная статистическая сумма.

$$Z_r = \iiint\limits_V e^{-\frac{U(\vec r)}{k_Б T}} d^3\vec r, \quad Z_v = \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}} d^3\vec v = \left(\frac{2\pi k_Б T}{m}\right)^{3/2}.$$

Распределение Максвелла-Больцмана по координатам и скоростям микрочастиц газа в сост. т. равновесия при температуре T.

§2. Примеры использования распределения Больцмана микрочастиц газа по координатам.

Пример 1° Описание опытов Перрена по проверке распределения взвешенных частиц в растворе с водой.



$\rho_{H_2O} = \rho_0$ Учет силы Архимеда

Сила, действ. на частицы

$$F_{рез} = \rho V g - \rho_{H_2O} V g = \rho g V\left(1 - \frac{\rho_{H_2O}}{\rho}\right)$$

$$= mg\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) = -\frac{\partial U}{\partial z} = F_z$$

$$U_{эфф}(z) = -mgz\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)$$

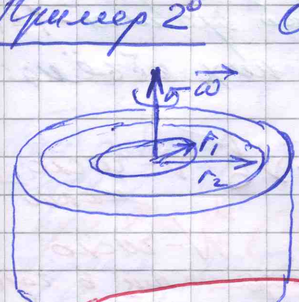
$$\Rightarrow dw(x,y,z) = dw(z) = \frac{1}{Z_r} e^{-\frac{mgz}{k_Б T}\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)} dx\,dy\,dz$$

$\Rightarrow$ Отношение концентраций взвеш. частиц

$$\frac{n(z_2)}{n(z_1)} = \frac{e^{-\frac{mg}{k_Б T}\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)z_2}}{e^{-\frac{mg}{k_Б T}\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)z_1}} = e^{-\frac{mg}{k_Б T}\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)(z_2 - z_1)}$$

Полученные на опыте данные $\Rightarrow$ подтверждаются теорией, использующей распределение Больцмана.

Пример 2° Описание принципа разделения изотопов урана во вращающейся центрифуге. На взвешенные в жидком растворе частицы изотопов действует (в системе центрифуги, как инерц. системе) центробежная сила:



NB

$$\vec F_{ц.б} = m_{эфф}\omega^2 \vec r_{\perp}, \quad F_{ц.б} = m_{эфф}\omega^2 r = -\frac{dU}{dr},$$

$$m_{эфф} = m\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \Rightarrow U_{эфф}(r) = -\int m_{эфф}\omega^2 r\,dr = -\frac{m_{эфф}\omega^2(r^2 - r_0^2)}{2},$$

NB учет в примере 1°

$$\Rightarrow dw(\vec r) = \frac{1}{Z_r} e^{+\frac{m_{эфф}\omega^2(r^2 - r_0^2)}{2k_Б T}} dx\,dy\,dz = \frac{n(r)\,d^3\vec r}{N}.$$

$$\Rightarrow n(r) = \frac{N}{Z_r} e^{\frac{m_{эфф}\omega^2(r^2 - r_0^2)}{k_Б T}},$$ пусть в центрифуге имеются изотопы с $m' > m''$

тогда отношение концентраций $n'(r)/n''(r)$ этих частиц на заданном радиусе дается формулой:

$$n'(r)/n''(r) = e^{\frac{(m' - m'')(r^2 - r_0^2)}{k_Б T}} > 1 \quad \text{при } m' > m''$$

Сначала из центрифуги выходят тяжелые частицы, затем легкие.