5. Распределение Больцмана

Если равновесный идеальный газ с температурой T находится во внешнем поле консервативной силы, его одночастичная функция распределения в координатном подпространстве фазового пространства имеет вид

$$g(x,y,z) = ce^{-\frac{\varepsilon_{nom}(x,y,z)}{kT}} .$$

Здесь $\varepsilon_{nom}(x,y,z)$ – потенциальная энергия частицы, связанная с внешней консервативной силой, k – постоянная Больцмана и c – постоянная, определяемая условием нормировки функции распределения

$$\iiint\limits_V g(x,y,z)dxdydz = c\iiint\limits_V e^{-\frac{\varepsilon_{nom}(x,y,z)}{kT}} dxdydz = 1 ,$$

где V – объем области, в которой находятся частицы.
Отсюда получаем, что

$$c = \frac{1}{\iiint\limits_V e^{-\frac{\varepsilon_{nom}(x,y,z)}{kT}} dxdydz} .$$

Данное распределение называется распределением Больцмана.

Изменения во времени координат и скоростей частиц при тепловом движении являются независимыми случайными процессами, поэтому полная одночастичная функция распределения по координатам и скоростям есть произведение функция распределения Больцмана и Максвелла

$$\Phi(x,y,z;\upsilon_x,\upsilon_y,\upsilon_z) = c_Б e^{-\frac{\varepsilon_{nom}(x,y,z)}{kT}} \cdot c_M e^{-\frac{\varepsilon_{кин}}{kT}} = ce^{-\frac{\varepsilon_{пол}}{kT}} ,$$

где $\varepsilon_{пол} = \varepsilon_{nom}(x,y,z) + \varepsilon_{кин}$ – полная энергия частицы, равная сумме её потенциальной и кинетической энергий, а нормальная постоянная $c = c_Б \cdot c_M$, $c_Б$ и c_M – нормировочные постоянные распределений Больцмана и Максвелла.

Задача №13

Определить среднюю тепловую энергию $\langle\varepsilon\rangle$ одномерного классического гармонического осциллятора в состоянии равновесия с температурой T.

Решение

Пусть осциллятор совершает гармонические колебания вдоль оси x и точка $x=0$ определяет его устойчивое положение равновесия. Средняя тепловая энергия гармонического осциллятора

$$\langle\varepsilon\rangle = \langle\varepsilon_{кин}\rangle + \langle\varepsilon_{nom}\rangle = \frac{m\langle\upsilon_x^2\rangle}{2} + \frac{\kappa\langle x^2\rangle}{2} , \qquad (13.1)$$

m – масса осциллятора и $\kappa>0$ – постоянная, определяющая возвращающую силу $F_{воз} = -\kappa x$. Частота колебаний осциллятора $\omega = \sqrt{\kappa/m}$.

В состоянии теплового равновесия распределение по скоростям υ_x даётся законом Максвелла

$$f(\upsilon_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\upsilon_x^2}{2kT}} , \qquad (13.2)$$

а распределение по координате x – законом Больцмана

$$g(x) = \left(\frac{\kappa}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{\kappa x^2}{2kT}} . \qquad (13.3)$$

Следовательно,

$$\left\langle \upsilon_ч^2 \right\rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \upsilon_ч^2 e^{-\frac{m\upsilon_ч^2}{2kT}} d\upsilon_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \frac{\pi^{3/4}}{2} = \frac{kT}{m} , \qquad (13.4)$$

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \left(\frac{\kappa}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{\kappa x^2}{2kT}} dx = \frac{kT}{\kappa} \qquad (13.5)$$

и средняя полная энергия (13.1) теплового движения гармонического осциллятора принимает вид

$$\left\langle \varepsilon \right\rangle = kT . \qquad (13.6)$$

Отметим, что в полном соответствии с законом о равнораспределении средней кинетической энергии теплового движения по всем степеням свободы

$$\left\langle \varepsilon_{кин} \right\rangle = \frac{1}{2} kT ,$$

причем для гармонического осциллятора

$$\left\langle \varepsilon_{кин} \right\rangle = \left\langle \varepsilon_{пот} \right\rangle .$$

Ответ: $\left\langle \varepsilon \right\rangle = kT$.

Задача №14

Определить среднюю потенциальную энергию $\left\langle \varepsilon_{пот} \right\rangle$ молекул азота N_2 в однородном ($\vec{g} = const$) поле силы тяжести Земли, если температура атмосферы T считается постоянной по всей высоте.

Решение

Распределение молекул азота по высоте во внешнем поле консервативной силы тяжести описывается законом Больцмана

$$g(z) = ce^{-\frac{mgz}{kT}} , \qquad (14.1)$$

где m – масса молекулы азота, g – ускорение свободного падения, ось z направлена вертикально вверх, mgz – потенциальная энергия молекулы азота на высоте z, $z = 0$ соответствует поверхности Земли и c – постоянная, определяемая из условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} g(z)dz = c\int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = c\frac{kT}{mg}\int_0^{\infty} e^{-u} du = c\frac{kT}{mg} = 1 \qquad (14.2)$$

и

$$c = \frac{mg}{kT} \quad . \tag{14.3}$$

С учетом (14.1) и (14.3) средняя потенциальная энергия молекулы азота

$$\langle \varepsilon_{пот} \rangle = \int_0^\infty mgz \cdot g(z)dz = mg\frac{mg}{kT}\int_0^\infty ze^{-\frac{mgz}{kT}}dz = mg\frac{mg}{kT}\left(\frac{kT}{mg}\right)^2\int_0^\infty ue^{-u}du =$$

$$= mg\frac{mg}{kT}\left(\frac{kT}{mg}\right)^2 = kT \quad . \tag{14.4}$$

Если температура атмосферы повышается, средняя кинетическая энергия теплового движения молекул азота увеличивается и соответственно увеличивается вероятность их нахождения на большей высоте, что приводит к росту средней потенциальной энергии.

Ответ: $\langle \varepsilon_{пот} \rangle = kT$.

Задача №15

Для определения числа Авогадро N_A Ф. Перрен измерял распределение по высоте одинаковых сферических частиц гуммигута, взвешенных в воде. Он нашел, что при радиусе частиц $r = 0{,}212$ мкм, плотности гуммигута $\rho = 1{,}194$ г/см^3, плотности воды $\rho_0 = 1$ г/см^3 и температуре воды $t = 18^o C$ отношение чисел частиц в слоях воды, отстоящих друг от друга по высоте на $l = 30 мкм$, равно $\alpha = 2{,}08$. На основании приведенных данных оцените число Авогадро.

Решение

В состоянии теплового равновесия распределение числа частиц гуммигута по высоте z описывается законом Больцмана

$$N(z) = N_0 e^{-\frac{\varepsilon_{пот}(z)}{kT}} \quad , \tag{15.1}$$

где $N_0 > 0$ – постоянная,

$$\varepsilon_{пот}(z) = \left(mg - \frac{\rho_0}{\rho}mg\right)z = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)mgz \tag{15.2}$$

– потенциальная энергия частиц с учетом как силы тяжести, так и выталкивающей силы, определяемой законом Архимеда, и

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \tag{15.3}$$

– масса одной сферической частицы.

Согласно условиям задачи и (15.1) - (15.3)

$$\alpha = \frac{N(z)}{N(z+l)} = e^{\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)\frac{mgl}{kT}} \quad , \tag{15.4}$$

что позволяет найти постоянную Больцмана

$$k = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)\frac{4}{3}\pi r^3 \rho \frac{gl}{\ln \alpha T} \approx 1{,}07 \cdot 10^{-23}\, Дж/К \quad . \tag{15.5}$$

Известная универсальная газовая постоянная

$$R = kN_A \ ,$$

поэтому число Авогадро N_A с учетом (15.5)

$$N_A = \frac{R}{k} = \frac{8{,}31}{1{,}07 \cdot 10^{-23}} \cong 7{,}76 \cdot 10^{23} \ 1/моль \ ,$$

что достаточно близко к современному значению $6{,}022 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

Ответ: $N_A \cong 7{,}76 \cdot 10^{23} \ 1/моль$.