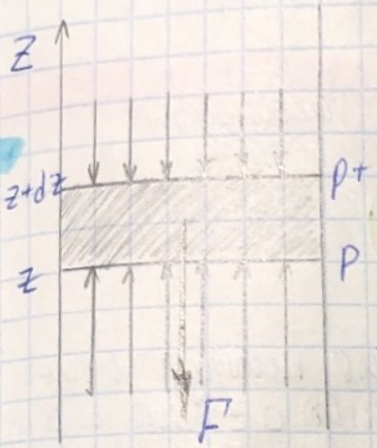
23.04.2020

Распределение Больцмана



Пусть газ находится во внешнем поле потенциальных (консервативных) сил, действующих для простоты в одном направлении и зависящих только от координаты x. При тепловом равновесии температура T должна быть одинакова по всей толщине газа, иначе бы возникли потоки тепла, и состояние газа не было бы равновесным.

Для определенности будем считать, что силы внешнего поля направлены вниз, а ось Z - вверх. Выделим мысленно бесконечно узкий слой газа толщиной dz с площадью основания столба, равной единице ($S = 1$).

Запишем условие равновесия этого слоя, используя гидростатический подход.

На слой dz действует сила, направленная вверх, обусловленная разностью давлений dp ($dp<0$), и сила, действующая вниз со стороны внешнего поля.

Условие для равновесия:

$$\boxed{dp = n\,dz \cdot F_z} \quad (2.32)$$

где F_z - проекция внешней силы, действующей на каждую молекулу

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z},$$

где U - потенциальная энергия молекулы во внешнем поле

из (2.32)

$$\boxed{dp = -n\,dU} \quad (2.33)$$

Считая газ идеальным: $dp = dn \cdot kT$

из (2.33)

$$dn \cdot kT = -n\,dU$$

$$\boxed{\frac{dn}{n} = -\frac{dU}{kT}} \quad (2.34)$$

Интегрируем: $$\ln\frac{n}{n_0} = -\frac{U-U_0}{kT} \qquad (2.35)$$

Будем считать, что $U_0 = 0$, где $n = n_0$, тогда:

$$\boxed{n = n_0 e^{-U/kT}} \qquad (2.36)$$ — распределение Больцмана

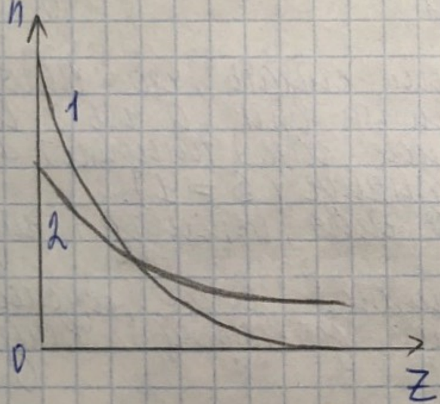
из (2.36) $\boxed{dN = n\,dV}$ (2.37) — число молекул в элементарном объёме dV

! Во всех точках dV концентрация n должна быть одинаковой !

Рассмотрим подробнее случай изотермической атмосферы в однородном поле сил тяжести:

$U = mgz$, где m — масса молекулы

$$\boxed{n = n_0 e^{-mgz/kT}} \qquad (2.38)$$



$T_2 > T_1$

$n(z)dz$ — число молекул в слое толщиной dz на высоте z в вертикальном столбе с площадью 1

$S_{1\text{ под графиком}} = S_{2\text{ под графиком}}$ = числу молекул в таком бесконечном столбе

$m_1 > m_2$

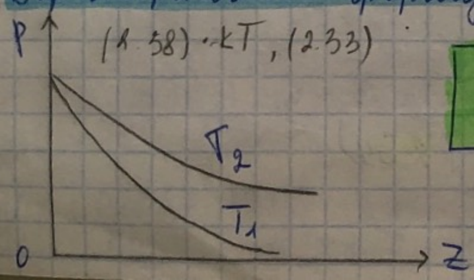
Определение Перреном постоянной Авогадро

Чтобы измерить массу молекулы, Перрен изготовил из гуммигута (особая смола) маленькие шарики одинакового размера ($d < 0{,}5$ мкм). Из эмульсий из таких частиц Перрен наблюдал их распределение через микроскоп. Выделял число частиц в видимом объёме, ему приходилось заглядывать в микроскоп через определённый интервал времени несколько тысяч раз.

Таким образом он сосчитал 13000 частиц (на четырёх уровнях)

Барометрическая формула

(2.38) $\cdot kT$, (2.33)



$$\boxed{p = p_0 e^{-Mgz/RT}} \qquad (2.39)$$ — барометрическая формула

1) Поведение центра масс газа в поле тяжести

При повышении температуры от T_1 до T_2 центр масс перемещается вверх

Причиной этому служит то, что в процессе нагревания газа равновесие нарушается сила реакции со стороны поверхности Земли оказывается больше по модулю, чем сила тяжести. Она направлена вверх, она-то и вызывает перемещение ц.м.

2) О толщине земной атмосферы

$$p = p_0 e^{-z/h} \qquad h = RT/Mg$$ – это высота, на которой давление убывает в e раз

h играет роль характерной толщины атмосферы

При $M = 30$ г/моль и $T \approx 280$ K $\rightarrow h \approx 8$ км $\Rightarrow$

$\Rightarrow$ По сравнению с радиусом Земли, атмосфера – тонкая пленочка

3) Масса атмосферы Земли

Возьмем на поверхности Земли площадку $S = 1$ и рассмотрим столб воздуха над этой площадкой

$$dN = n_0 e^{-mgz/kT} dz$$ – число молекул в слое толщиной dz на высоте z

Интегрируем по z от 0 до ∞:

$$N = n_0 kT / mg$$ – полное число молекул в столбе

$$M = N \cdot \underset{\text{масса молекулы}}{m} \cdot \underbrace{4\pi R^2}_{S_{\text{пов. Земли}}} = \frac{n_0 kT}{g} 4\pi R^2 = \frac{p_0}{g} 4\pi R^2 = 5{,}3 \cdot 10^{18}\ \text{кг}$$

4) Рассеяние атмосферы

В процессах соударения молекул в верхних слоях атмосферы неизбежно возникают молекулы, скорости которых оказываются больше второй космической. И таким молекулам иногда „удается" без столкновений покинуть атмосферу Земли.

Именно поэтому АТМОСФЕРА НЕПРЕРЫВНО РАССЕИВАЕТСЯ

5) „Парадокс"

При движении вверх молекулы замедляются, но при этом наиболее медленные молекулы выбывают из потока частиц. При движении вниз, наоборот, молекулы не только ускоряются, но и их поток пополняется более медленными молекулами.

В результате средняя скорость теплового движения молекул остается неизменной. Сила тяжести меняет лишь концентрацию молекул на разных высотах, но не температуру газа

Распределение Больцмана при дискретных уровнях

(2.36), когда молекулы находятся во внешнем поле и их энергия (потенциальная) и может изменится непрерывно

$$\boxed{\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)}}$$

, (2.40) – обобщённый закон, на случай распределения зависящего от внутренней энергии E молекул (атома)

где 1 и 2 – два произвольных уровня

$\frac{N_2}{N_1}$ – отношение числа частиц на этих уровнях, которым отвечают внутренние энергии E_2 и E_1

g – кратность вырождения каждого уровня

g: $g = 2n^2$ – $\forall$ g энергет. уровня атома водорода с главным квантовым числом n

$g = 1$ – g колеб. уровня двухат. молекулы

$g = 2r + 1$ – g вращ. уровня, где r – вращ. квант. число

Закон распределения Максвелла – Больцмана

Число dN молекул, проекции скорости которых и их координаты лежат в интервалах:

$$(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z),$$
$$(x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz)$$

определяется выражением:

$$\boxed{dN = A \cdot e^{\left(-\frac{mv^2/2 + U}{kT}\right)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz} \quad (2.41),$$

где $A = n_0 (m / 2\pi kT)^{3/2}$,

$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$U = U(x, y, z)$