8.24. В сосуде при температуре $T = 300$ К находится смесь равных количеств водорода ($\mu_1 = 2$ г/моль) и азота ($\mu_2 = 28$ г/моль). Найти среднюю скорость молекул смеси газов.

8.25. В сосуде находится смесь равных количеств гелия и аргона при $T = 300$ К. Найти среднее значение энергии молекулы в смеси газов.

8.26. При какой температуре смеси азота ($\mu_1 = 28$ г/моль) и кислорода ($\mu_2 = 32$ г/моль), наиболее вероятные скорости молекул этих веществ будут отличаться друг от друга на $\Delta v = 30$ м/с?

8.27. Найти среднее значение угла θ между скоростями двух молекул идеального газа.

8.28. Найти плотность вероятности функции распределения частиц идеального газа по углам сферической системы координат, вылетающих в единицу времени в вакуум из небольшого плоского отверстия в стенке сосуда. Считать концентрацию и температуру газа в сосуде постоянными. Азимутальный угол отсчитывается от перпендикуляра к плоскости отверстия.

8.29. В сосуде имеется два малых отверстия, площади которых S_1 и S_2. Первое отверстие выходит в область пространства, где находится газ, давление которого p_0 можно считать постоянным. Второе отверстие выходит в область пространства, имеющую достаточно большой объем, где первоначально был вакуум. Молекулы воздуха могут попадать в сосуд только через первое отверстие, а покидать его — через оба. Найти установившееся давление в сосуде. Температура в сосуде и обеих областях пространства одинакова.

8.30. В тонкостенном сосуде, помещенном в вакуум, имеется очень малое отверстие, на которое извне направляется параллельный пучок одноатомных молекул массой m, летящих с одной и той же скоростью v_0 перпендикулярно к площади отверстия. Концентрация молекул в пучке n_0. Определить среднее значение концентрации частиц в сосуде и их среднюю скорость в установившемся равновесном состоянии.

§9. Распределение Больцмана

Краткие теоретические сведения

Пользуясь каноническим распределением Гиббса (7.5), можно найти распределение Больцмана, плотность распределения вероятностей которого $w^{(3)}(\vec{r})$ определяется из условия равенства $w^{(3)}(\vec{r})d\vec{r}$ средней доле молекул газа, находящихся в объеме $d\vec{r}$ около точки, определяемой радиус-вектором $\vec{r} = \{x, y, z\}$.

Пусть находящийся в равновесном состоянии при температуре T газ состоит из N одинаковых частиц и потенциальная энергия взаимодействия любых двух молекул $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, где $1 \le i, j \le N$, намного меньше их потенциальных энергий во внешнем поле $U_0(\vec{r}_i)$. В этом случае

$$w^{(3)}(\vec{r}) = \exp(-U_0(\vec{r})/kT) \times \left(\int_V \exp(-U_0(\vec{r})/kT)d\vec{r} \right)^{-1}. \qquad (9.1)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, V — объем, занимаемый газом. Функция $w^{(3)}(\vec{r})$ связана с концентрацией молекул $n(\vec{r})$ простым соотношением

$$n(\vec{r}) = Nw^{(3)}(\vec{r}). \qquad (9.2)$$

Вблизи поверхности Земли поле силы тяжести однородно и потенциальная энергия молекулы массой m с точностью до аддитивной константы определяется формулой: $U_0(x, y, z) = mgz$, где g — ускорение свободного падения, z — высота над поверхностью Земли, на которой находится частица. В этом случае для рассматриваемого газа, в случае его нахождения в области $z \ge 0$, можно получить из формулы (9.1) плотность распределения вероятностей

$$w(z) = (mg/kT)\exp(-mgz/kT). \qquad (9.3)$$

Индекс 1 у функции $w^{(1)}(z)$ здесь и далее для краткости опущен. Произведение $w(z)dz$ равно средней доле частиц, находящихся в слое толщиной dz на высоте z. Так как частицы независимы, то центр масс такого газа расположен на высоте

$$z_c = \frac{m\overline{z_1} + m\overline{z_2} + \ldots + m\overline{z_N}}{Nm} = \overline{z_j} = \frac{mg}{kT}\int_0^\infty z_j \exp\left(-\frac{mgz_j}{kT}\right)dz_j = \frac{kT}{mg}. \quad (9.4)$$

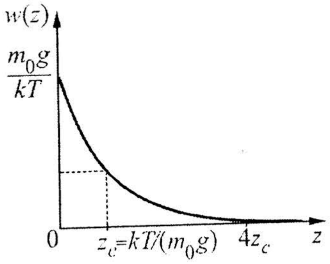

Рис. 9.1.

При записи последней формулы мы воспользовались тем, что среднее значение суммы независимых случайных величин равно сумме их средних значений. Функция $w(z)$ достаточно быстро стремится к нулю. Это хорошо видно на рис. 9.1. Заметим, что на высоте, большей $4z_c$, находится менее двух процентов всех молекул. Действительно

$$\int_{4z_c}^{\infty} w(z)dz = \frac{m_0 g}{kT}\int_{4kT/m_0 g}^{\infty} \exp(-m_0 gz/kT)dz = e^{-4} = 0{,}018.$$

Концентрация $n(z)$ и давление $p(z)$ рассматриваемого газа также уменьшаются с ростом z:

$$n(z) = n(0)\exp(-m_0 gz/kT), \quad (9.5)$$

$$p(z) = p(0)\exp(-m_0 gz/kT). \quad (9.6)$$

Последнее равенство часто называют барометрической формулой.

Примеры решения задач

Пример 9.1. Найти среднее значение и относительную флуктуацию потенциальной энергии молекул идеального газа, находящегося в прямом полубесконечном вертикально расположенном цилиндрическом сосуде, помещенном в однородное поле силы тяжести. Температура газа T. Масса одной молекулы m. Ускорение свободного падения g.

Решение. Направим ось $0z$ от дна сосуда вертикально вверх. В этом случае потенциальная энергия находящейся на высоте z молекулы задается формулой $U_0(z) = mgz$. Среднее значение и дисперсию U_0 найдем с помощью формул (6.3), (6.4) и (9.3):

$$\overline{U_0} = (m^2 g^2/kT)\int_0^\infty z\exp(-mgz/kT)dz = kT,$$

$$\sigma^2(U_0) = \overline{U_0^2} - \overline{U_0}^2 = m^3 g^3/kT\int_0^\infty z^2\exp(-mgz/kT)dz - (kT)^2 = (kT)^2.$$

Из последних двух формул видно, что относительная флуктуация $\delta(U_0) = \sqrt{\sigma^2(U_0)}/\overline{U_0} = 1$.

Пример 9.2. Идеальный газ, состоящий из N молекул массой m каждая, находится в вертикально расположенном прямом цилиндрическом сосуде с высотой H и площадью основания πR^2. Температура газа T. Чему равна средняя потенциальная энергия одной молекулы? На какой высоте z_c находится центр масс газа? Во сколько раз α концентрация молекул газа на высоте z_c меньше, чем у основания этого цилиндра? Ускорение свободного падения g.

Решение. Направим ось $0z$ цилиндрической системы координат r, φ, z от дна сосуда вертикально вверх. В этом случае с точностью до аддитивной константы потенциальная энергия молекулы $U_0(z) = mgz$ и из (9.1) следует, что $w^{(3)}(r,\varphi,z) = w^{(2)}(r,\varphi)w(z)$, где $w^{(2)}(r,\varphi) = r/\pi R^2$, а

$$w(z) = \exp(-mgz/kT)\left(\int_0^H \exp(-mgz/kT)dz\right)^{-1} = \quad (9.7)$$

$$= (mg/kT)\exp(-mgz/kT)[1-\exp(-mgH/kT)]^{-1}.$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы выражается формулой

$$\overline{U_0} = \int_0^H mgzw(z)dz = kT - mgH[\exp(m_0 gH/kT) - 1]^{-1},$$

а положение центра масс газа можно найти с помощью равенства (9.4)

$$z_c = \overline{U_0}/mg = kT/mg - H[\exp(mgH/kT) - 1]^{-1}. \quad (9.8)$$

Пользуясь формулой (9.2), найдем искомое отношение концентраций:

$$\alpha = n(z_c)/n(0) = w_3(r,\varphi,z)/w_3(r,\varphi,0) = w(z_c)/w(0) = \exp(-mgz_c/kT).$$

Подставляя в последнюю формулу z_c, окончательно получаем

$$\alpha = \exp\left(\frac{mgH/kT}{\exp(mgH/kT)-1} - 1\right).$$

Если $mgH << kT$, то $\overline{U_0} \approx mgH/2$, $z_c \approx H/2$ и $\alpha \approx 1 - mgH/2kT$. В противоположном случае $mgH >> kT$ получим, что $\overline{U_0} \approx kT$, $z_c \approx kT/mg$, а $\alpha = e^{-1}$.

Пример 9.3. Пылинки массой $m_0 = 10^{-21}$ кг взвешены в воздухе, температура которого $T = 300$ К. Оценить толщину Δz слоя воздуха вблизи поверхности земли, в пределах которого концентрация пылинок различается не более чем на 1%.

Решение. Направим ось $0z$ от поверхности Земли вертикально вверх. В этом случае потенциальная энергия пылинки $U_0(z) = m_0 gz$, и изменение концентрации Δn находим с помощью формулы (9.5)

$$\Delta n \approx |dn/dz|\Delta z = (n(0)mg/kT)\exp(-m_0 gz/kT)\Delta z = (m_0 g/kT)n(z)\Delta z,$$

откуда $\Delta z \approx (kT/m_0 g)(\Delta n/n) \approx 4{,}2$ мм.

Пример 9.4. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω, разделяется смесь двух газов, молекулы которых имеют массы m_1 и m_2 каждая. Найти коэффициент разделения газов $q = [n_1(R)/n_1(0)]/[n_2(R)/n_2(0)]$, где $n_{1,2}(r)$ — концентрации первого и второго газов на расстоянии r от оси вращения. Силу тяжести не учитывать. Температура смеси газов T.

Решение. Во вращающейся с угловой скоростью ω системе отсчета на молекулу массой m_i, где $i = 1{,}2$, действует центробежная сила инерции $\vec{F} = m_i\omega^2\vec{r}$, которой соответствует потенциальная энергия $U_0 = -m_i\omega^2 r^2/2$. Переходя в формуле (9.1) к цилиндрическим координатам r, φ, z, получим для молекул первого и второго газов плотности распределения вероятностей

$$w^{(3)i}(r,\varphi,z) = \frac{m_i\omega^2}{2\pi HkT}\exp(m_i\omega^2 r^2/2kT)[\exp(m_i\omega^2 R^2/2kT)-1]^{-1}. \quad (9.9)$$

Функции $w^{(3)i}$ связаны с $n_i(r)$ равенством (9.2), поэтому отношение

$$n_i(r)/n_i(0) = \exp(m_i\omega^2 r^2/2kT) \quad (9.10)$$

максимально при $r = R$ и не зависит от φ и z.

Формула (9.10) дает возможность получить искомое выражение для коэффициента разделения газов $q = \exp[(m_1 - m_2)\omega^2 R^2/2kT]$. Видно, что он тем больше, чем меньше температура и чем сильнее различаются m_1 и m_2. Увеличение угловой скорости вращения центрифуги и ее радиуса также приводит к заметному увеличению q.

Оценим эффективность разделения смеси газов на примере фтористого урана (UF_6), содержащего изотопы U^{235} ($i = 1$) и U^{238} ($i = 2$). При $R = 1$ м, $T = 300$ К и $\omega = 1300$ рад/с $q \approx 2{,}7$.

Пример 9.5. Смесь двух идеальных газов, состоящая из N_1 частиц массой m_1 каждая и N_2 частиц с массой m_2, находится в прямом цилиндрическом сосуде высотой H. Определить положение центра масс смеси газов, если ее температура T, а ускорение свободного падения g направлено вдоль оси цилиндра.

Решение. Высота z_c, на которой находится центр масс газа, состоящего из N независимых частиц, в общем случае определяется формулой $z_c = \dfrac{m_1\overline{z_1} + m_2\overline{z_2} + \ldots + m_N\overline{z_N}}{m_1 + m_2 + \ldots + m_N}$. Здесь m_j — масса частицы с номером j, а $\overline{z_j}$ — среднее значение высоты, на которой она находится. В случае смеси двух идеальных газов выражение для z_c принимает вид

$$z_c = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} m_1\overline{z_{1i}} + \sum_{i=1}^{N_2} m_2\overline{z_{2i}}}{N_1 m_1 + N_2 m_2} = \frac{N_1 m_1\overline{z_1} + N_2 m_2\overline{z_2}}{N_1 m_1 + N_2 m_2} = \frac{(N_1 + N_2)kT}{g(N_1 m_1 + N_2 m_2)}.$$

При записи последней формулы мы воспользовались соотношениями:

$$\overline{z_{1,2}} = \int_0^\infty z_{1,2} w(z_{1,2}) dz_{1,2} = \frac{m_{1,2} g}{kT} \int_0^\infty z_{1i,2i} \exp\left(-\frac{m_{1,2} g z_{1i,2i}}{kT} \right) dz_{1i,2i} = \frac{kT}{m_{1,2} g}.$$

Задание для самостоятельной работы

9.6. В воде (плотность $\rho_0 = 1$ г/см^3) при $t = 20^\circ$C взвешены шарообразные частицы смолы ($\rho = 1{,}19$ г/см^3) радиусом $r = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$ см. Отношение концентрации частиц $n_1(h_0)$ на высоте h_0 к концентрации $n_2(h_0 + \Delta h)$, где $\Delta h = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ см, равно $n_1/n_2 = 25/3$. Оценить из этих данных число Авогадро. Ускорение свободного падения $g = 9{,}8$ м/с^2 и универсальная газовая постоянная $R = 8{,}3$ Дж/(моль·К) известны.

9.7. Идеальный газ, состоящий из N частиц, находится в полубесконечном прямом цилиндрическом сосуде, стоящем на поверхности земли. Найти концентрацию n молекул вблизи дна сосуда площадью S, если температура газа T, масса одной молекулы m, а ускорение свободного падения g.

9.8. Идеальный газ, состоящий из N частиц, находится в сосуде, имеющем вид перевернутого прямого конуса, ось которого параллельна ускорению свободного падения g, а угол при вершине равен 2β. Найти концентрацию n молекул вблизи вершины конуса, если температура газа T, а масса одной молекулы m. Вершина конуса находится на поверхности земли, а его высота считается бесконечно большой.

9.9. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω, находится N молекул идеального газа при температуре T. Масса одной молекулы m. Найти среднее значение $U_0 = -m\omega^2 r^2/2$. Силу тяжести не учитывать.

9.10. Найти плотность распределения вероятностей случайного события, при котором молекула газа находится на расстоянии r от оси вертикального прямого цилиндра, если он вращается вокруг нее с постоянной угловой скоростью ω. Температура газа T, масса одной

молекулы m, ускорение свободного падения g. Радиус цилиндра R, а его высота H.

9.11. Найти момент инерции одного моля идеального газа, помещенного в прямой цилиндрический сосуд радиусом R, который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω. Температура газа T, масса одной молекулы m. Силой тяжести пренебречь.

9.12. Отрицательные ионы массой m и зарядом q находятся при постоянной температуре T в пространстве между пластинами плоского конденсатора, напряженность поля E в котором направлена в ту же сторону, что и ускорение свободного падения g. Во сколько раз концентрация ионов у верхней пластины отличается от концентрации у нижней, если расстояние между ними d.

9.13. Идеальный газ находится в поле центральной силы. Соответствующая ей потенциальная энергия $U(r) = \alpha r^2$, где α — положительная постоянная, а r — расстояние до центра поля. Температура газа T, а полное число частиц в нем N. Найти зависимость концентрации молекул от r и наиболее вероятное расстояние r_0 молекул от центра поля. Вычислить плотность вероятности $w(U)$ и наиболее вероятное значение потенциальной энергии $\widetilde{U}$.

9.14. Для газа, находящегося в полубесконечном прямом цилиндре в однородном поле силы тяжести, найти долю молекул, имеющих потенциальную энергию большую, чем их средняя кинетическая энергия.

9.15. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω, при температуре T находится N молекул идеального газа массой m каждая. Найти среднее значение полной энергии молекулы. Ускорение свободного падения направлено вдоль оси центрифуги и равно g.

9.16. Два прямых цилиндрических сосуда высотой H каждый стоят друг на друге и содержат по одному молю идеального газа при температуре T. На какой высоте от поверхности Земли находится центр масс этой системы. Масса одной молекулы m, ускорение свободного падения g.