

Томский политехнический университет ФТИ



Адрес: пр. Ленина, 43, г.Томск, Россия, 634034
tyurin@fnsm.tpu.edu.ru,
Тел. 8-3822-563-621
Факс 8-3822-563-403

Сегодня: *

Лекция 10

Тема: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Содержание лекции:

10.1. Распределение Больцмана

10.2. Разделение вещества на центрифуге

**10.3. Экспериментальная
проверка распределения
Больцмана и измерение
числа Авогадро в опытах
Перрена**



10.1. *Распределение Больцмана*

Распределение Больцмана определяет распределение частиц в силовом поле, в условиях теплового равновесия.

Пусть идеальный газ находится в поле консервативных сил в условиях теплового равновесия. При этом концентрация газа будет различной в точках с различной потенциальной энергией, что необходимо для соблюдения условий механического равновесия. Так, число молекул в единичном объеме n убывает с удалением от поверхности Земли, а давление, в силу соотношения $P = nkT$ падает.

Если известно число молекул в единичном объеме, то известно и давление, и наоборот: давление и плотность пропорциональны друг другу, поскольку температура в нашем случае постоянна.

Давление с уменьшением высоты должно возрастать, потому что нижнему слою приходится выдерживать вес всех расположенных сверху атомов.

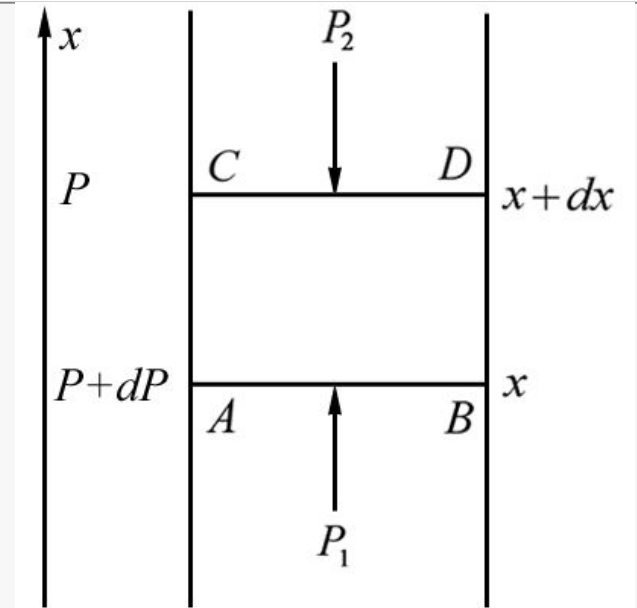


Рис. 9.8. Равновесие в атмосфере. Давление $P + dP$ на высоте x должно превосходить давление P на высоте $x + dx$ на вес газа, заключенного между этими уровнями (столб единичной площади).

Найдем изменение концентрации газа с высотой x в условиях теплового и механического равновесия. Вес бесконечно малого столба газа, заключенного между точками с координатами x и $x + dx$, равен

$$dF = S \cdot dx \cdot n(x) \cdot mg,$$

где S – площадь основания столба, $n(x)$ – концентрация частиц на высоте x , m – масса одной частицы, g – ускорение силы тяжести. Вес столба уравновешивается силой разности давлений на высотах x и $x + dx$.

$$dF = S(P_1 - P_2) = -\frac{dP}{dx} dx \cdot S$$

Приравнивая эти величины, имеем:

$$dP/dx = -n(x)mg.$$

Подставляя сюда выражение для $P(x) = n(x)kT$ и учитывая, что температура газа не изменяется с высотой, получим:

$$kT \frac{dn(x)}{dx} = -n(x)mg \quad \text{или} \quad d(kT \ln n(x)) = -mgdx$$

Если U – потенциальная энергия молекулы в силовом поле, то $mgdx = dU(x)$ или, в случае неоднородного поля, $m(\mathbf{g}, d\mathbf{r}) = dU(\mathbf{r})$, откуда следует

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp(-U(\mathbf{r})/kT).$$

Это соотношение называется законом распределения Больцмана или просто *распределением Больцмана*. Постоянная n_0 имеет смысл значения $n(\mathbf{r})$ при $U = 0$ – концентрации частиц с нулевой потенциальной энергией.

Распределение Больцмана – один из принципов статической механики: *вероятность найти молекулу в точке \mathbf{r} заданной пространственной конфигурации изменяется экспоненциально*, причем *показатель экспоненты состоит из потенциальной энергии в заданной пространственной конфигурации, взятой с обратным знаком и деленной на kT* .

В однородном поле тяжести, если перейти к давлению, формула преобразуется к виду

$$P(x) = P_0 \exp(-\mu g x / kT),$$

где μ – молярная масса газа, P_0 – давление при $x = 0$.

Полученное соотношение носит название **барометрической формулы**.

Можно ожидать, что раз кислород тяжелее азота, то по мере подъема вверх относительное содержание азота в атмосфере (смеси азота и кислорода) будет возрастать. В нашей атмосфере, во всяком случае на доступных высотах этого фактически не происходит, ибо вследствие воздушных возмущений газы вновь перемешиваются.

Тем не менее, на больших высотах преобладают очень легкие газы, например водород, так как молекулы легких газов способны забраться на такую высоту, где все остальные экспоненты будут очень малы (рис. 9.9).

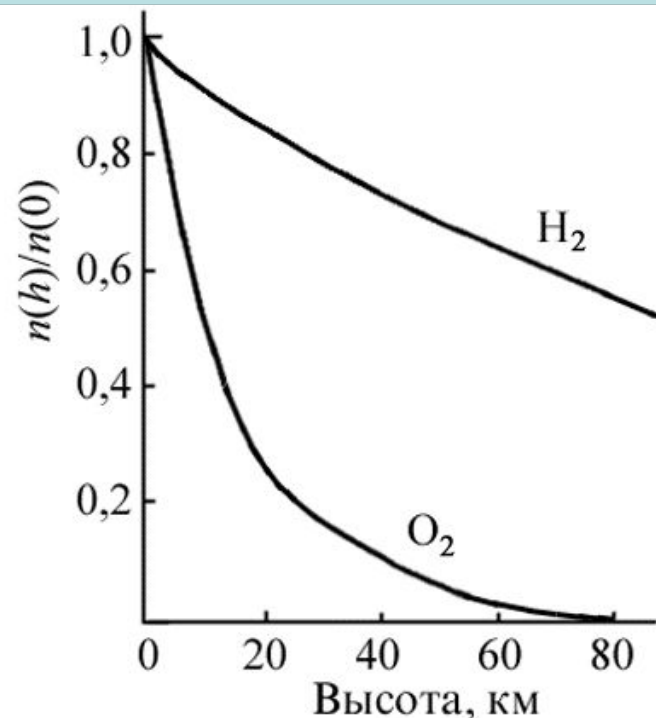


Рис.9.9. Нормированная плотность как функция высоты в гравитационном поле Земли для кислорода и водорода при постоянной температуре

Если энергии принимают набор дискретных значений E_1, E_2, \dots, E_n , то вероятность найти систему в состоянии с энергией E_n , равна

$$P(E_n) = A e^{-E_n / kT}$$

Причем должно выполняться условие нормировки .

$\sum_n P(E_n) = 1$ Откуда следует выражение для $P(E_n)$:

$$P(E_n) = \frac{e^{-E_n / kT}}{Z}$$

$$Z = \sum_n e^{-E_n / kT}$$

- статистическая сумма. С

помощью Z вычисляют многие важнейшие величины статистической физики.

Так, например, **среднее значение энергии системы равно**

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial (1/kT)}$$

Среднее значение физической величины f равно:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_n f_n e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} = Z^{-1} \sum_n f_n e^{-E_n/kT}$$

10.2. Разделение вещества на центрифуге

Распределение Больцмана позволяет решить задачу о разделении атомов и молекул с различными массами в смесях при помощи центрифуги – быстро вращающейся симметричной емкости (рис. 9.10).

Пусть вещество с плотностью ρ_1 и молекулярной массой μ_1 находится в жидкости с плотностью ρ и молекулярной массой μ . Эта смесь вращается в цилиндрической емкости с угловой скоростью ω . Найдем, как будет распределена примесь относительно оси цилиндра при условии $\rho_1 > \rho$.

На частицы примеси во вращающейся жидкости действует **центробежная сила** с **учетом выталкивающей архимедовой силы**, равная

$$F(r) = \omega^2 r \frac{\rho_1 V - \rho V}{\rho_1 V} \rho_1 V = \omega^2 r \mu_1 \frac{\rho_1 - \rho}{\rho_1} = \omega^2 r \mu_{\text{эфф}}$$

Здесь $\mu_{\text{эфф}} = \mu_1 (1 - \rho / \rho_1)$ эффективная молекулярная масса; V – объем одного моля.

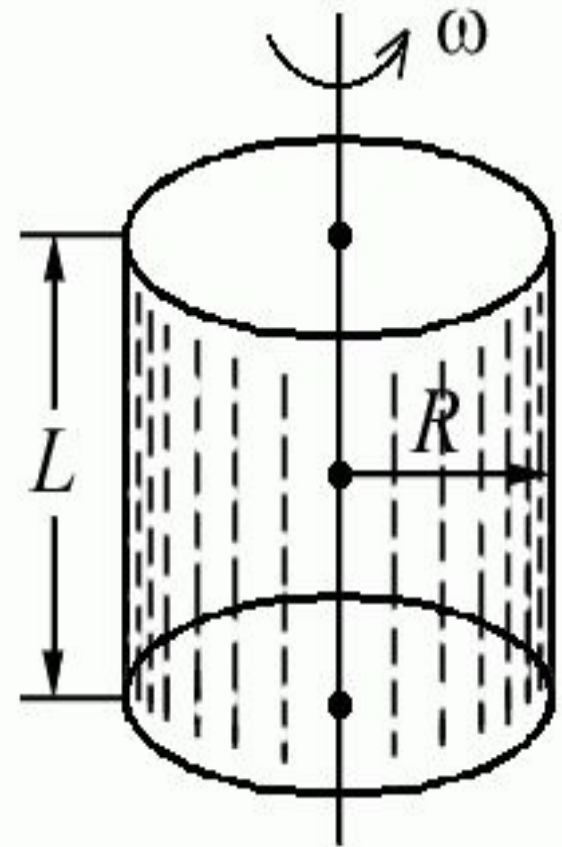


Рис. 9.10. Разделение частиц в центрифуге. При вращении центрифуги более тяжелые частицы концентрируются у стенки цилиндра, легкие – в центре

Потенциальная энергия частиц примеси во вращающейся жидкости равна

$$U(r) = -\int_0^r (\mathbf{F}(r), d\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \mu_{\text{эфф}} \omega^2 r^2 + U_0$$

Если считать, что потенциальная энергия на оси цилиндра равна нулю $U(r = 0) = 0$, то $U_0 = 0$.

В соответствии с законом распределения Больцмана плотность числа частиц примеси на расстоянии r от оси цилиндра равна

$$n(r) = A \exp(-U/kT) = A \exp(\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r^2 / 2kT).$$

Если полное число частиц примеси в цилиндре равно N , то должно выполняться условие сохранения числа частиц:

$$2\pi L \int_0^R r n(r) dr = N,$$

где L – высота, R – радиус цилиндра. Откуда находим

$$n(r) = \frac{N \mu_{\text{эфф}} \omega^2 \exp\left(\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r^2}{2kT}\right)}{2\pi L kT \left[\exp\left(\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1 \right]}$$

Для отношения плотностей распределения на периферии ($r = R$) и на оси ($r = 0$) имеем

$$\frac{n(R)}{n(0)} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r^2}{2kT}\right)$$

Число частиц, находящихся в тонком слое толщиной Δr у стенки цилиндра, равно

$$N(\Delta r) = L \int_{R-\Delta r}^R 2\pi r N(r) dr = N \frac{1 - \exp\left[-\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 \Delta r (2R - \Delta r)}{2kT}\right]}{1 - \exp\left(-\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 R^2}{2kT}\right)}.$$

Например, при угловой скорости вращения центрифуги $\omega = 2\pi \cdot 1500$ рад/с, радиусе центрифуги $R = 10$ см, заполненной водой $\rho = 1$ г/см³ и белком с $\rho_1 = 1,08$ г/см³ в слое $\Delta r = 0,5$ см, при $T = 4$ °C находится почти 50% белка, а концентрация частиц белка у стенки ($r = R$) в 230 раз больше, чем на оси ($r = 0$) ($n(R)/n(0) = 230$).

Современные ультрацентрифуги являются эффективными устройствами для разделения изотопов и молекул различных видов.

10.3. Экспериментальная проверка распределения Больцмана и измерение числа Авогадро в опытах Перрена

Экспериментальная проверка распределения Больцмана была выполнена французским физиком Жаном Перреном (1870 – 1942) в ряде работ, начатых в 1906 году. Им же был предложен один из способов определения числа Авогадро, основанный на законе распределения Больцмана.

В поле силы тяжести закон распределения Больцмана имеет вид

$$n(x) = n_0 \exp(-mgx/kT).$$

Если известна масса молекулы m , то, измеряя распределение плотности или изменение давления газа по высоте, можно вычислить постоянную Больцмана, а затем определить число Авогадро $N_A = R/k$. Но измерить массу молекулы так же трудно, как определить N_A . Перрен нашел способ, как обойти эту трудность. Для этого он использовал вместо молекул микрочастицы – частицы гуммигута (млечный сок деревьев) и мастиковой смолы размером порядка одного микрона, массой $1,25 \cdot 10^{-16}$ кг и объемом $1,03 \cdot 10^{-19}$ м³, отсортированных на центрифуге в течение нескольких месяцев.

Для того чтобы эти «гигантские молекулы» не лежали на дне сосуда, а были распределены по Больцману в макроскопической области пространства, они помещались в жидкость с плотностью, немного меньшей плотности вещества самих частиц. В этом случае сила тяжести будет в значительной мере уравновешена архимедовой выталкивающей силой. Выполнив свои измерения, Перрен доказал, что концентрация частиц в пространстве действительно изменяется по экспоненциальному закону в соответствии с распределением Больцмана (рис. 9.11).

При вычислении потенциальной энергии надо учесть, что поднятие частицы сопровождается опусканием такого же объема жидкости.

Величина потенциальной энергии частицы в поле тяжести U равна потенциальной энергии частицы $\rho g V x = mgx$ за вычетом потенциальной энергии жидкости $\rho_{\text{ж}} V g x = m_{\text{ж}} g x$, которую она вытесняет.

Таким образом,

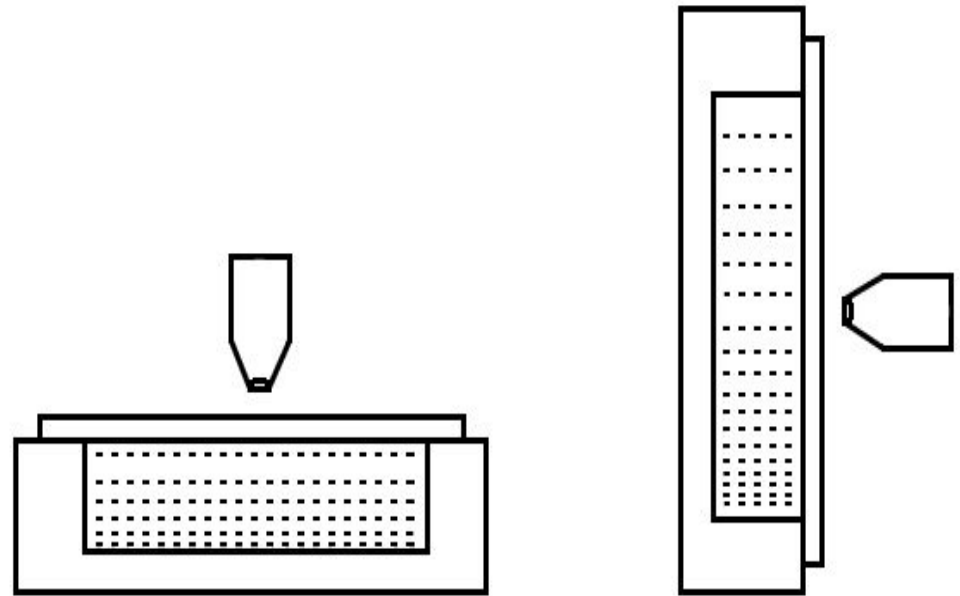
$$n(x) = n_0 \exp(-mgx/kT)$$

$$m_{\text{эфф}} = (\rho - \rho_{\text{ж}})V = \rho V \frac{\rho - \rho_{\text{ж}}}{\rho} = m \frac{\rho - \rho_{\text{ж}}}{\rho}.$$

Рис. 9.11. **Схема
опытов Перрена.**

Наблюдение за
микрочастицами
гуммигута и
мастиковой смолы
велось с помощью
микроскопа.

Частицы находились
в жидкости с
плотностью $\rho_{\text{ж}}$,
близкой к плотности
частиц ρ ($\rho_{\text{ж}} < \rho$)



Если n_1 и n_2 – концентрации частиц на высотах x_1 и x_2 , то получаем для постоянной Больцмана:).

$$k = \frac{m_{\text{эфф}} (x_2 - x_1) g}{T \ln (n_1 / n_2)}.$$

Распределение частиц в кювете высотой 100 мкм измерялось короткофокусным микроскопом в горизонтальном и вертикальном положениях.

В результате измерений, проведенных Перреном в 1908 – 1911 г., была установлена величина N_A с относительной погрешностью 5%. Впервые были «взвешены» молекулы вещества, что имело большое значение для утверждения идей атомистики.

Перрен использовал распределение гуммигутовых частиц в воде для измерения постоянной Авогадро. Плотность частиц гуммигута составляла $\rho = 1,21 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а их объем $V = 1,03 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$. Температура, при которой проводился эксперимент, была равна

4°C . Найдем высоту x , на которой концентрация гуммигутовых зерен уменьшалась в два раза.

Принимая во внимание, что, по условию задачи, $V(\rho - \rho_{\text{ж}}) = 0,22 \cdot 10^{-16} \text{ кг}$, получаем на основе формулы

$$n(x) = n(0) \exp\left(-\frac{V(\rho - \rho_{\text{ж}})gx}{kT}\right)$$

$$x = kT \ln 2 / V(\rho - \rho_{\text{ж}}) = 12,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

Рассмотрим еще один пример. Пусть в воздухе при температуре $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ взвешены шарообразные частицы радиусом 10^{-7} м . Установлено, что концентрация частиц уменьшается вдвое на высоте 20 м . Найдем массу взвешенной частицы.

По формуле

$$n(x) = n(0) \exp\left(-\frac{V(\rho - \rho_{\text{ж}})gx}{kT}\right)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха, находим $V(\rho - \rho_{\text{в}}) = kT \ln 2 / gx = 1,33 \cdot 10^{-23} \text{ кг}$. Учитывая, что

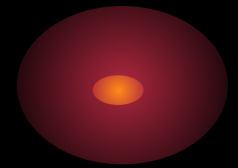
$V = 4,19 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3$, находим $\rho - \rho_{\text{в}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

Поскольку $\rho_{\text{в}} = 1,293 \text{ кг/м}^3$, получаем $\rho = 1,296 \text{ кг/м}^3$ и, следовательно, масса частицы

$$m = 1,296 \cdot 4,19 \cdot 10^{-21} \text{ кг} = 5,43 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$



Лекция окончена



Нажмите клавишу <ESC> для выхода