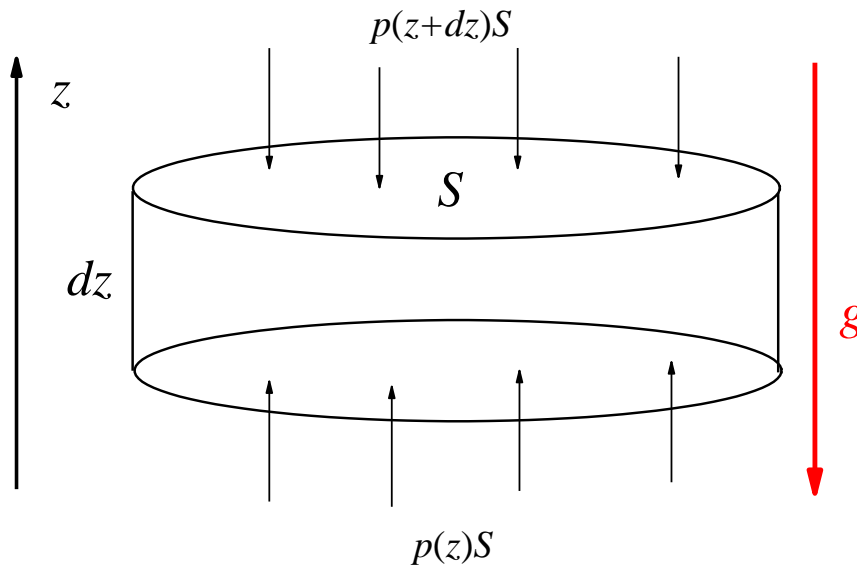


Барометрическая формула



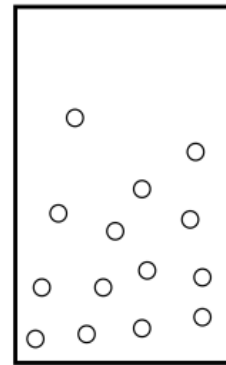
$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

Пример. Газ внутри сосуда с постоянным сечением S и высотой h . Полное число молекул N

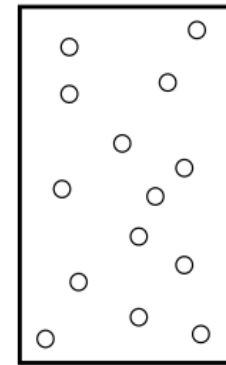
$$N = \int_0^h n(z) S dz = n(0) S \frac{kT}{mg} \left(1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \right) \rightarrow n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)}$$

Два крайних случая



$$mgh/kT \gg 1$$

$$n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT}$$



$$mgh/kT \ll 1$$

$$n(0) \approx \frac{N}{Sh}$$

$$n(z) \approx \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

$$n(z) \approx n(0) \approx \frac{N}{Sh}$$

Равенство $mgh = kT$ при $h_0 = \frac{kT}{mg}$

Для комнатной температуры для молекул воздуха:

$$h_0 = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ Г} \frac{\text{см}^2}{\text{с}^2} \frac{1}{\text{К}} \cdot 300 \text{ К} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}}{29 \text{ Г}} \cdot \frac{1}{980 \text{ см}} \frac{\text{с}^2}{\text{см}} \approx 10^6 \text{ см}$$

= 10 км

Распределение Больцмана (как обобщение барометрической формулы)

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

Заменим: $mgz = U(z)$

$$\frac{n(0)}{N} \equiv \frac{1}{Z}$$

Вероятность найти от z до $z + dz$

$$dW(z) = \frac{n(z)Sdz}{N}$$

$$dW(z) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(z)}{kT}\right) Sdz$$

Распределение Больцмана

$$Z = \int \exp\left(-\frac{U(z)}{kT}\right) Sdz \quad \text{Статистическая сумма (статсумма)}$$

Дальнейшее обобщение: 3-х мерное пространство, $Sdz = d\vec{r}$

Получаем вероятность нахождения молекул в данной точке пространства в малом элементе объема $d\vec{r}$

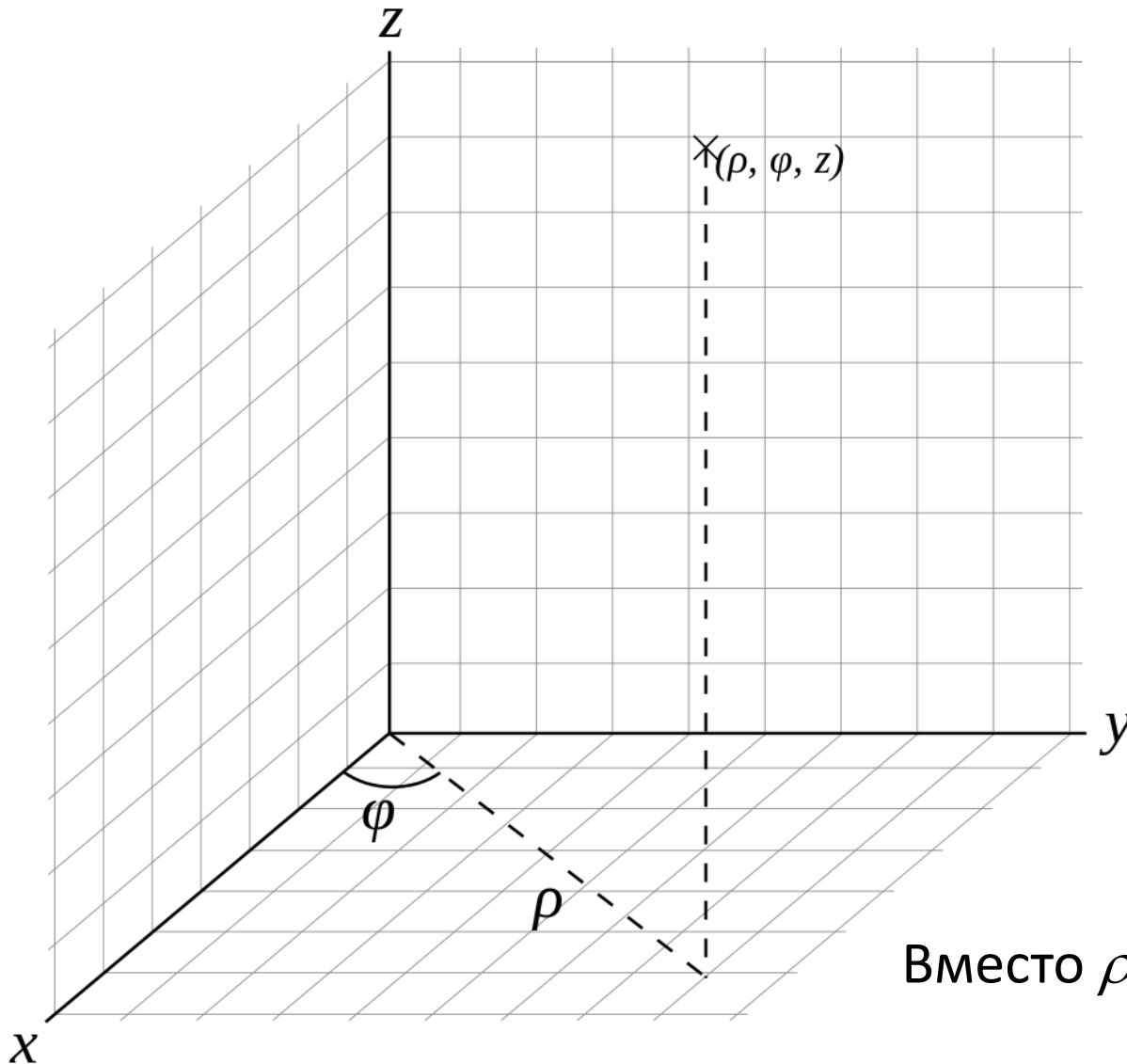
$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r}$$

Общий вид распределения
Больцмана

Верно для произвольного типа взаимодействия (не обязательно гравитационного) и любого вида пространственной зависимости потенциальной энергии (не обязательно однородного). Для доказательства достаточно рассмотреть условие равновесия для малого объекта.

Статистическая сумма (статсумма) $Z = \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}$

Цилиндрическая система координат



$$\rho, \varphi, z$$

$$x = \rho \cos \varphi$$

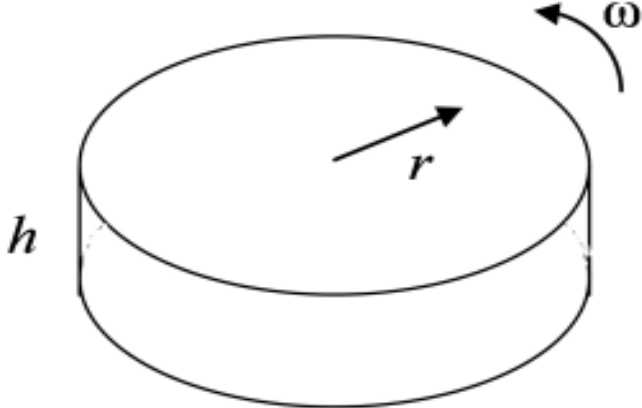
$$y = \rho \sin \varphi$$

$$z = z$$

$$d\vec{r} = \rho d\rho d\varphi dz$$

Вместо ρ используется также r

Центрифугирование, разделение изотопов



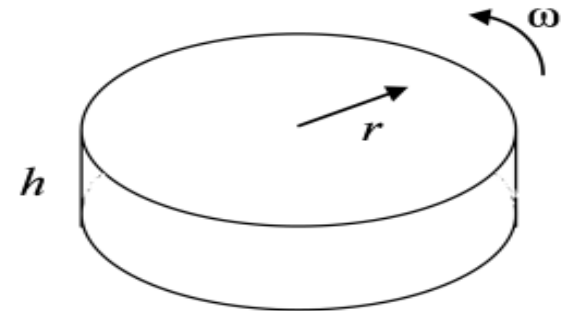
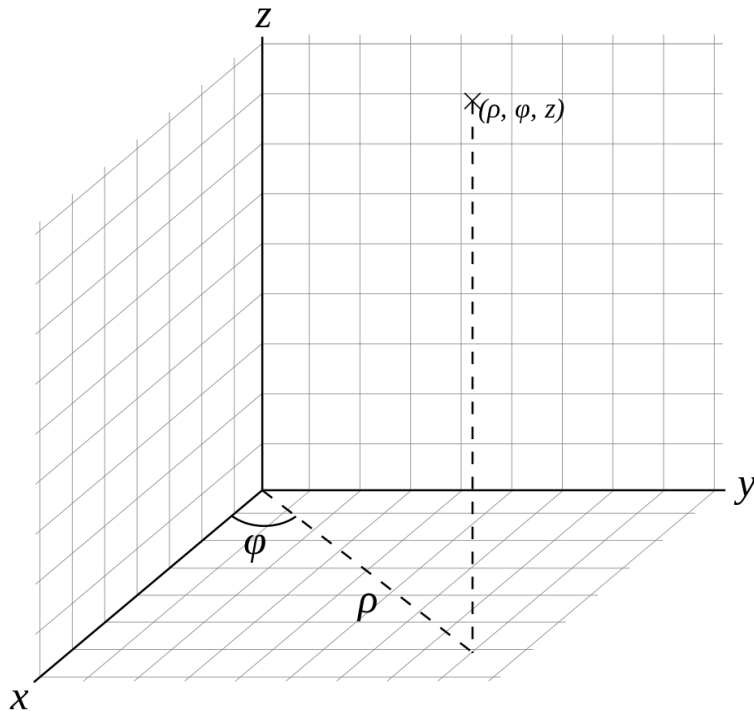
Центробежная
сила

$$F(r) = m\omega^2 r$$

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr}$$

$$U(r) = -\int_0^r F(r')dr' = -\int_0^r m\omega^2 r'dr' = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2.$$

Нужна цилиндрическая система координат.



$$d\vec{r} = r dr d\varphi dz$$

Проинтегрируем по φ и по z :

$$d\vec{r}' = 2\pi h r dr$$

Получился малый элемент одномерного «объема»

Распределение Больцмана

$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r}$$

$$dW(r) = \frac{1}{Z} \exp(m\omega^2 r^2 / 2kT) 2\pi r h dr,$$

С другой стороны,
для полного числа
частиц N

$$dW(r) = \frac{1}{N} n(r) 2\pi r h dr$$

Тогда

$$n(r) = \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) = n(0) \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right)$$

У края центрифуги концентрация тяжелых частиц выше, а в ее центре выше концентрация легких частиц.

Разделение смесей с разной молекулярной массой

Центрифуга лабораторная для медицинских и биологических исследований

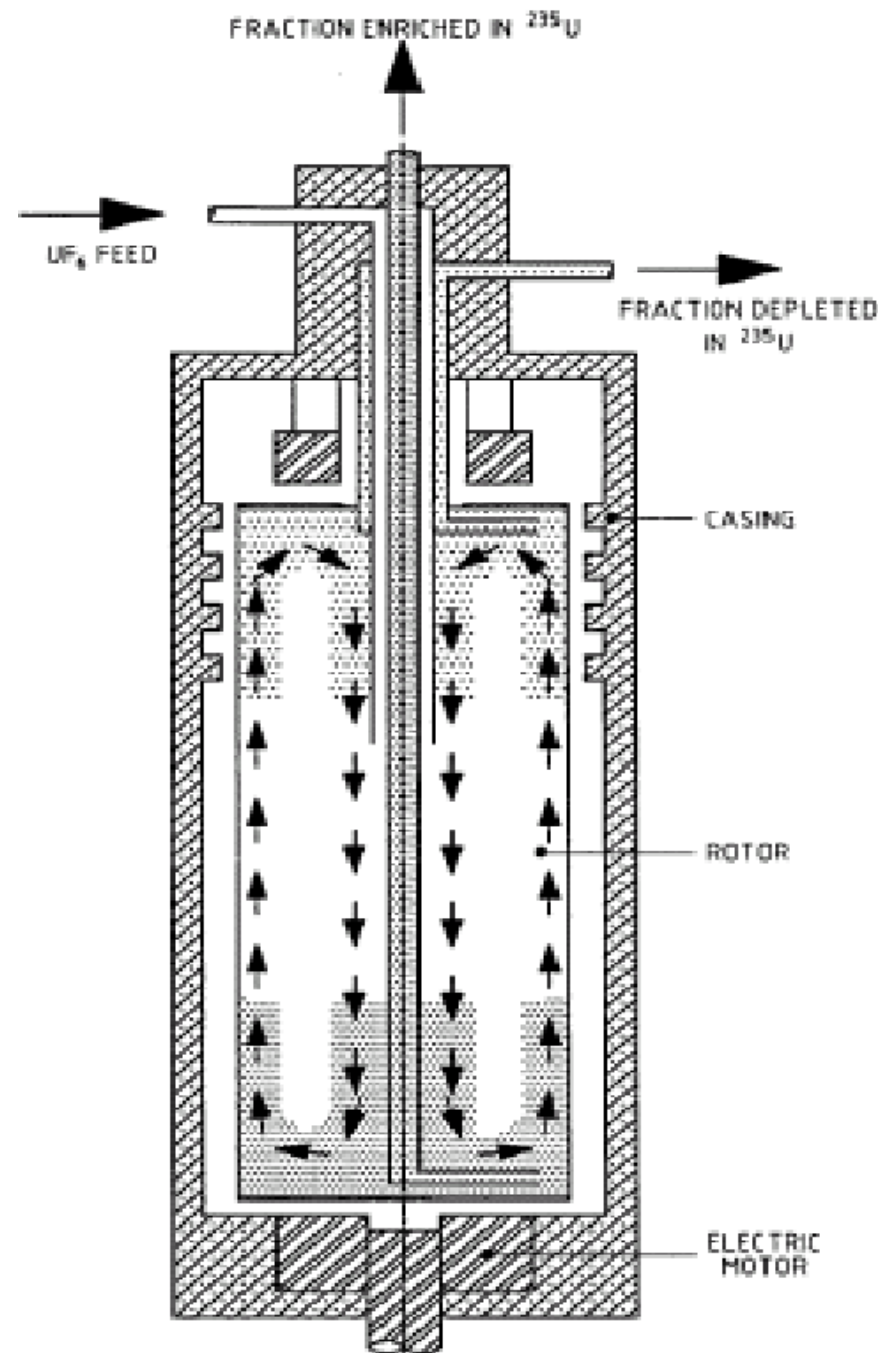


Сепаратор молока

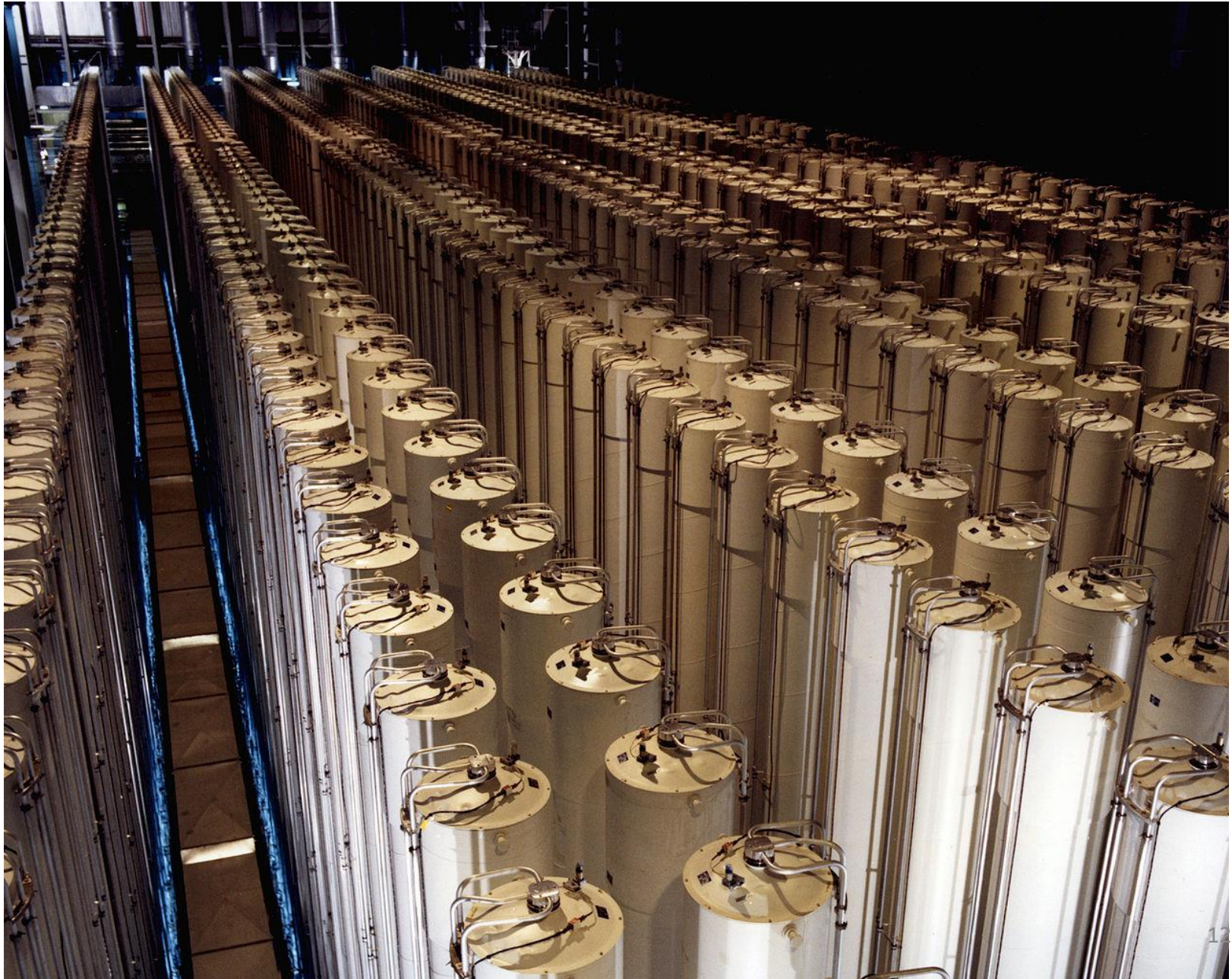


Обогащение урана

Уран состоит в основном из двух изотопов – ^{238}U (99,28 %) и ^{235}U (0,71 %). Ядерные реакции деления только у ^{235}U . Обогащение урана этим изотопом осуществлялось путем его фторирования с образованием газа UF_6 и многократного центрифугирования.

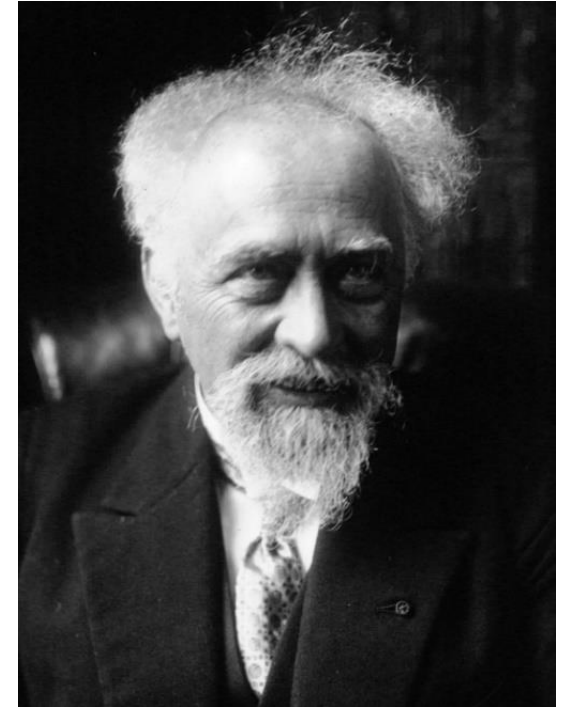
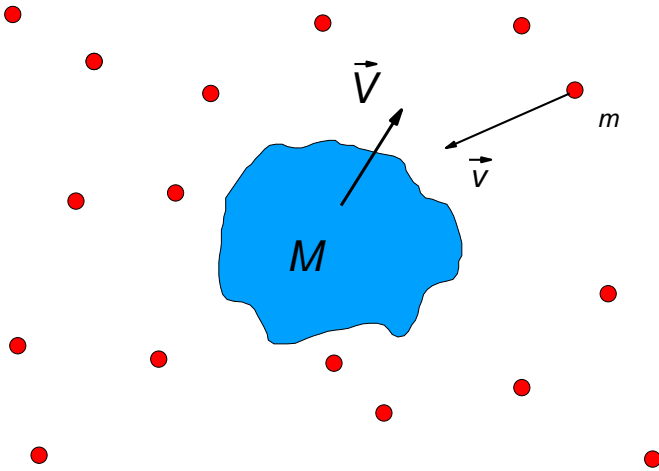


Каскад газовых центрифуг для обогащения урана



Опыт Перрена – «взвешивание» молекулы (1908-1911)

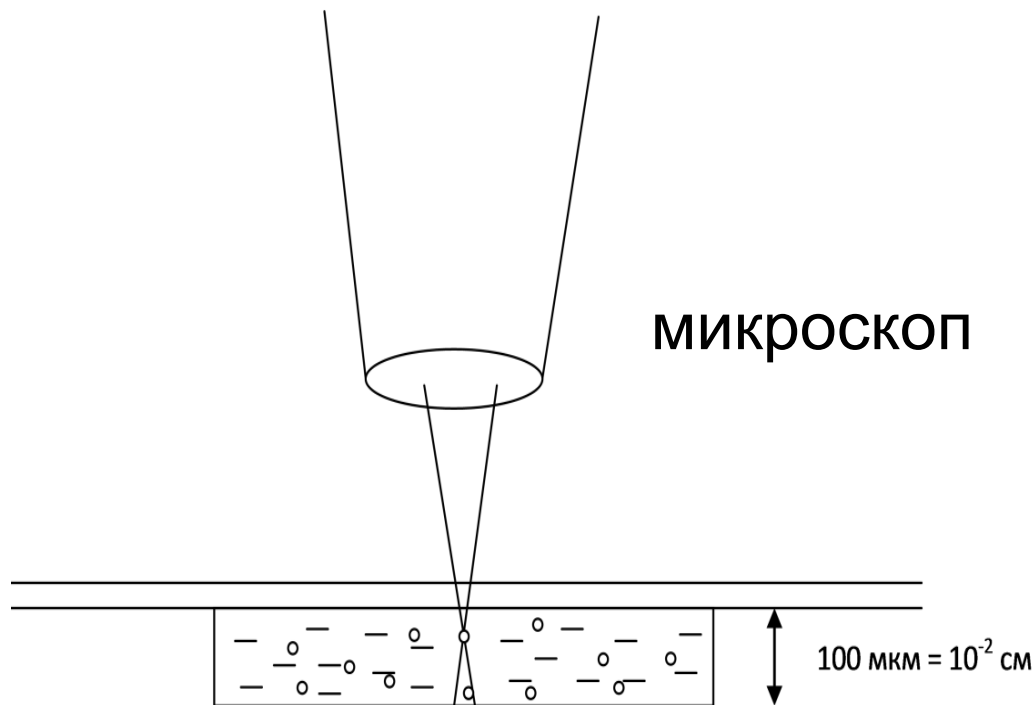
Найти массу молекулы m – то же самое,
что найти N_A , т.к. $mN_A = \mu$.
Или найти k , так как $kN_A = R$.



Французский физик Ж.Б. Перрен
1870 - 1942

Взвешенная в воде
макрочастица – как
большая «молекула»

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{kT}\right)$$



Вид сбоку



z

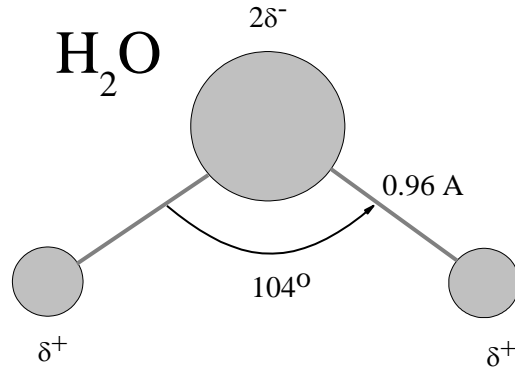
Плоская кювета с водой, в которой плавают частицы диаметром $d = 0.37$ микрона (эмульсия древесной смолы)

$$M = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho \sim 10^{-14} \text{ г}$$

$$h_0 = \frac{kT}{Mg} \sim 0.004 \text{ см} = 40 \text{ мкм}$$

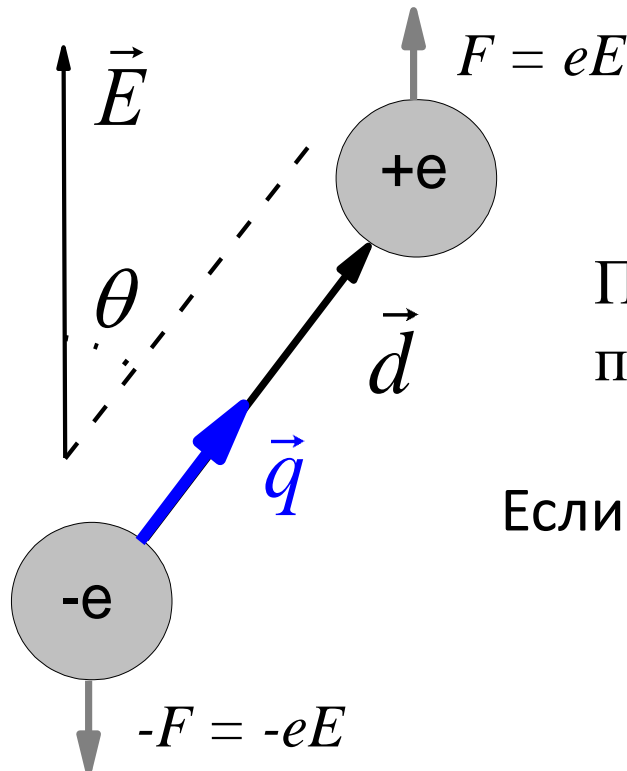
$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{kT}\right)$$

Диэлектрическая поляризация газов



Для равного нулю суммарного заряда вводится дипольный момент

$$\vec{q} = \sum_i e_i \vec{r}_i, \quad \left(\sum_i e_i = 0 \right)$$



Потенциальная энергия в электрическом поле \vec{E} :

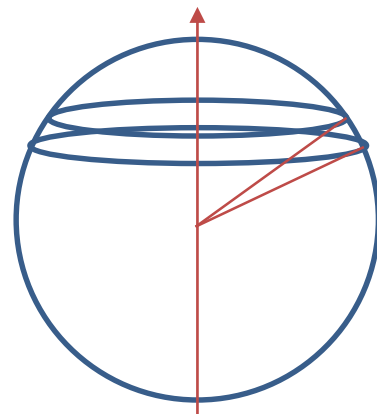
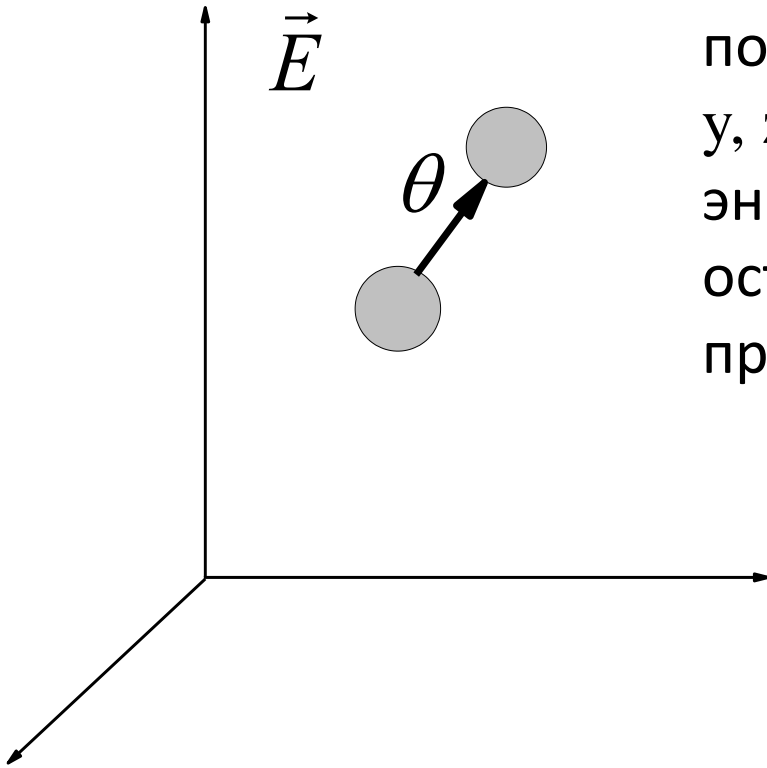
$$U = -\vec{q}\vec{E}$$

Если всего 2 заряда $\pm e$: $\vec{q} = e\vec{d}$

$$U = -qE \cos \theta$$

$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{qE}{kT} \cos \theta\right) d\vec{r}$$

Всего 5 координат определяют положение диполя в пространстве (x, y, z, θ , φ). Однако зависимость энергии только от угла θ . По всем остальным проинтегрируем, это приведет лишь к переопределению Z.



$$d\vec{r}' = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

$$\int_0^{\pi} \frac{1}{2} \sin \theta d\theta = 1$$

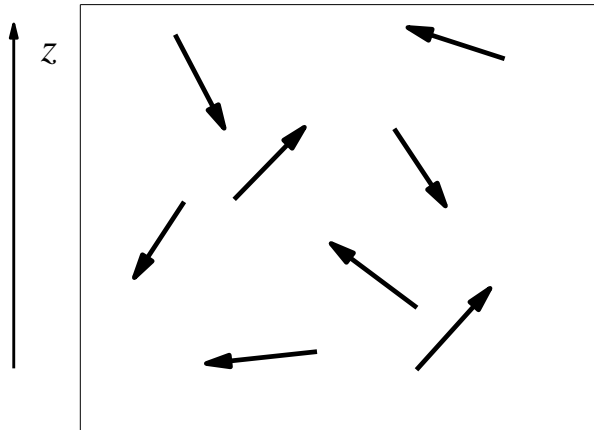
Для удобства: $\alpha = \frac{qE}{kT}$

$$dW(\theta) = \frac{1}{Z'} \exp(\alpha \cos \theta) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

$$Z' = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta =$$

$$-\frac{1}{2} \int_1^{-1} \exp(\alpha \cos \theta) d \cos \theta = \frac{1}{2\alpha} (e^{\alpha} - e^{-\alpha})$$

$$dW(\theta) = \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta$$



Суммарная проекция на ось z для N молекул в единице объема

$$Q_z / V = \frac{N}{V} \int q \cos \theta dW(\theta) =$$

$$= qn \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta = nqL(\alpha)$$

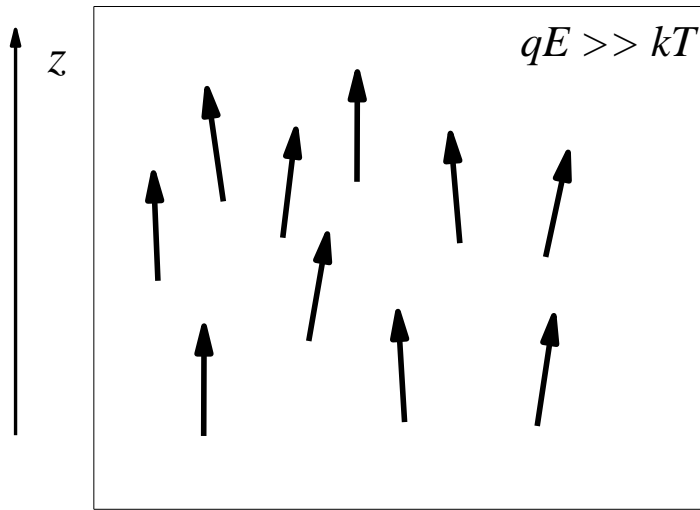
Возникает макроскопический удельный (на единицу объема) дипольный момент

Функция Ланжевена

$$L(\alpha) = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$$

Рассмотрим предельные случаи

$$\alpha \gg 1$$



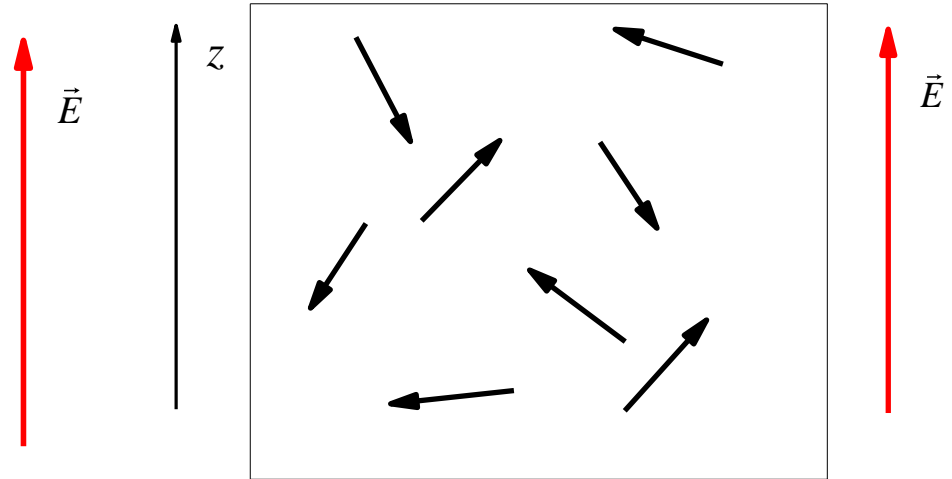
$$L(\alpha) = 1$$

$$Q_z/N = qn$$

$$\alpha = \frac{qE}{kT}$$

$$L(\alpha) = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$$

$$\alpha \ll 1$$



$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3}$$

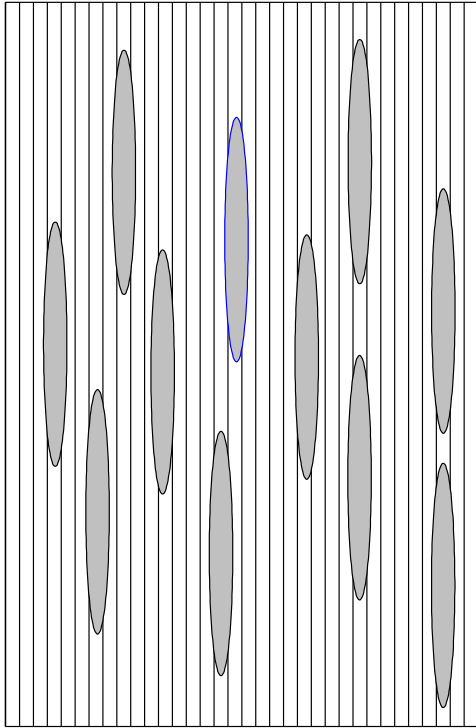
$$Q_z/N = \frac{nq^2}{3kT} E$$



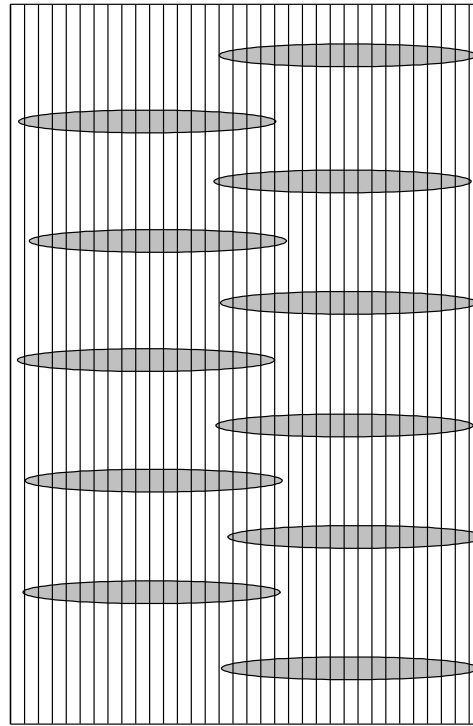
Диэлектрическая восприимчивость

Поляризация жидкого кристалла – коллективный эффект для большого количества молекул

$E = 0$



$\longrightarrow E$

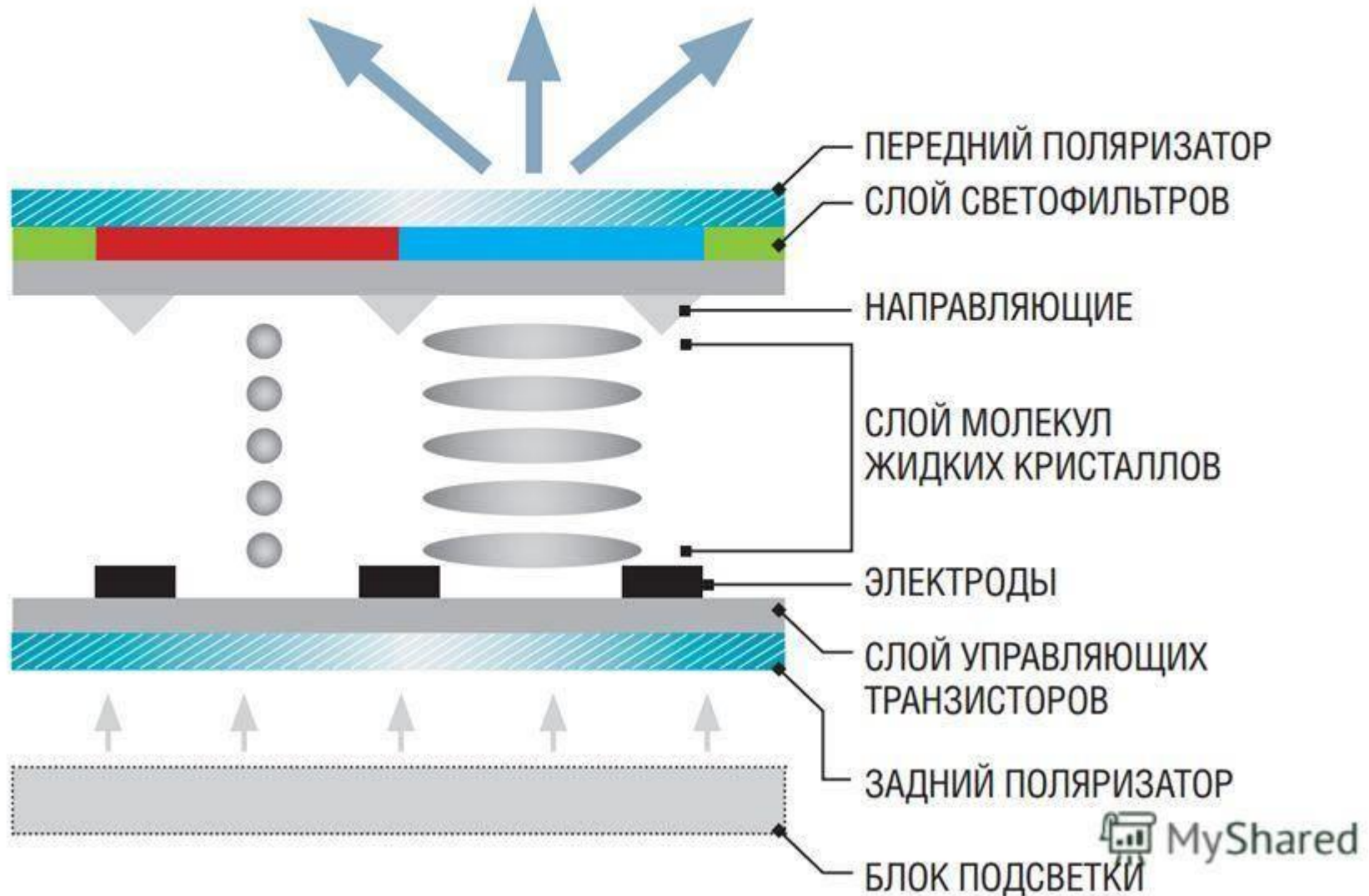


$$\alpha = \frac{NqE}{kT} \gg 1$$



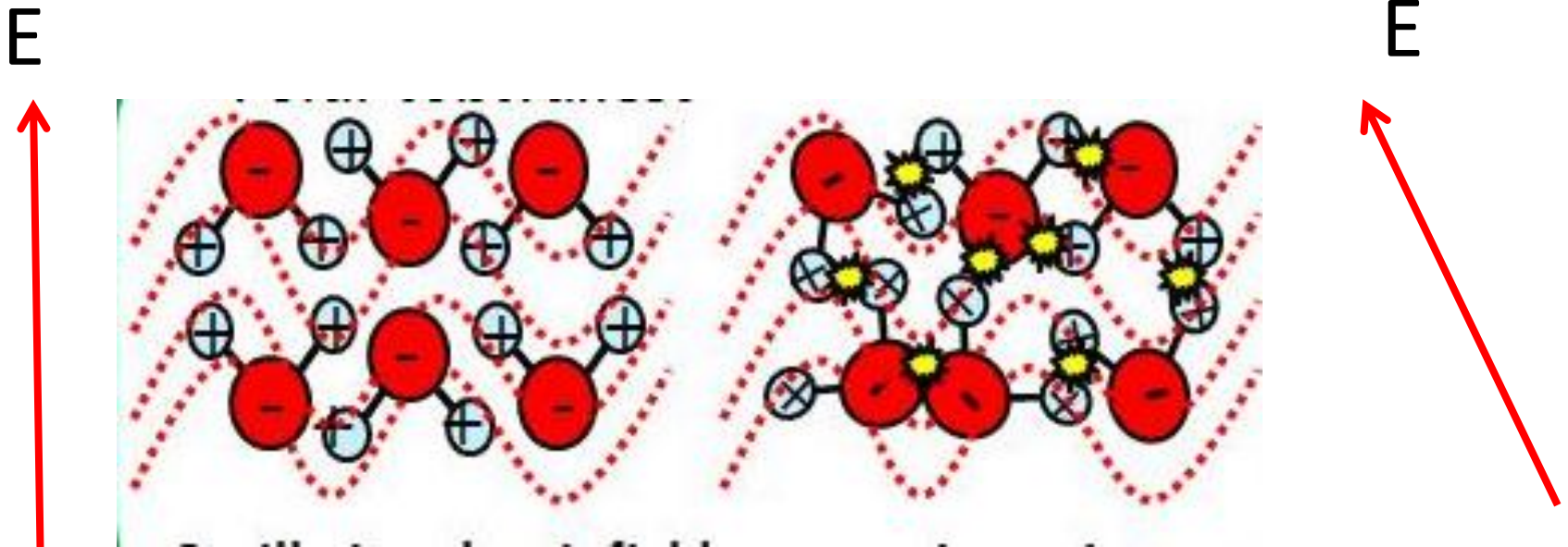
СХЕМА РАБОТЫ IPS-МАТРИЦЫ

Если на электроды не подается напряжение, жидкие кристаллы, выстроенные в линию, не меняют плоскость поляризации света, и он не проходит через передний поляризационный фильтр. При подаче напряжения кристаллы поворачиваются на 90° , плоскость поляризации света меняется, и он начинает проходить.



Диэлектрический нагрев

Молекулы воды в переменном электрическом поле меняют свою ориентацию, следуя за его направлением, взаимодействие с полем придает дополнительную энергию.



При столкновениях друг с другом дополнительная энергия уходит в тепло.



Микроволновая печь работает на основе явления диэлектрического нагрева. Оптимальная частота изменения электрического поля соответствует скорости переориентаций молекул воды (примерно 10^{11} с^{-1})

Изобретена в 1945 году (работающий в радиолокации американский инженер Перси Спенсер). Массовое использование в быту с 1980-х

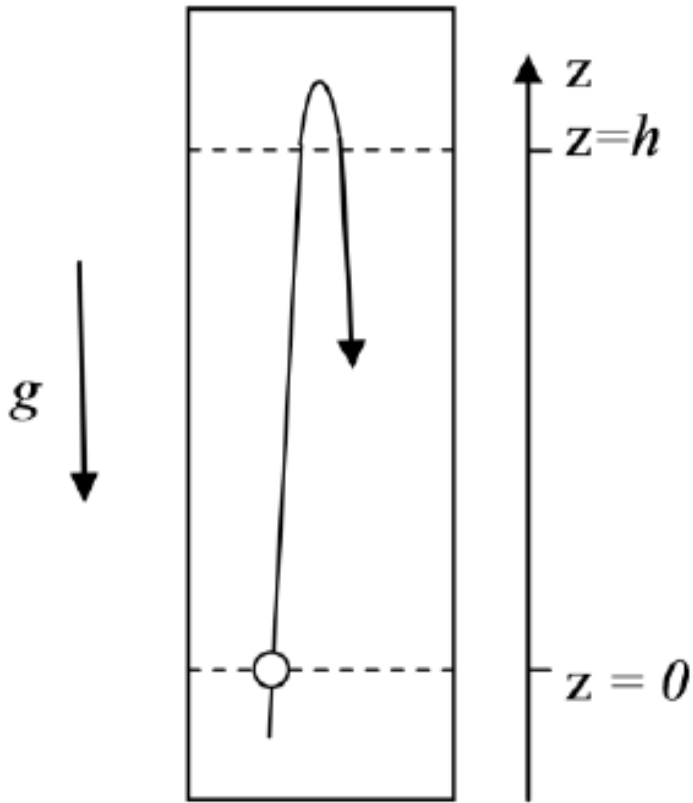
Вывод распределения Больцмана из распределения Максвелла

$$dW(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\vec{v}$$



$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r}$$





До высоты h могут долететь только те молекулы, для которых

$$\frac{mv_z^2}{2} > mgh$$

Введем минимальную скорость u

$$\frac{mu^2}{2} = mgh$$

Поток через высоту h молекул снизу

$$J(h)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u} = n(0) \int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = n(0) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)$$

Поток же молекул сверху

$$J(h)_{v_z < 0} = n(h) \int_{-\infty}^0 v_z f(v_z) dv_z = -n(h) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

Суммарный поток $J(h)_{v_z > 0} + J(h)_{v_z < 0} = 0$

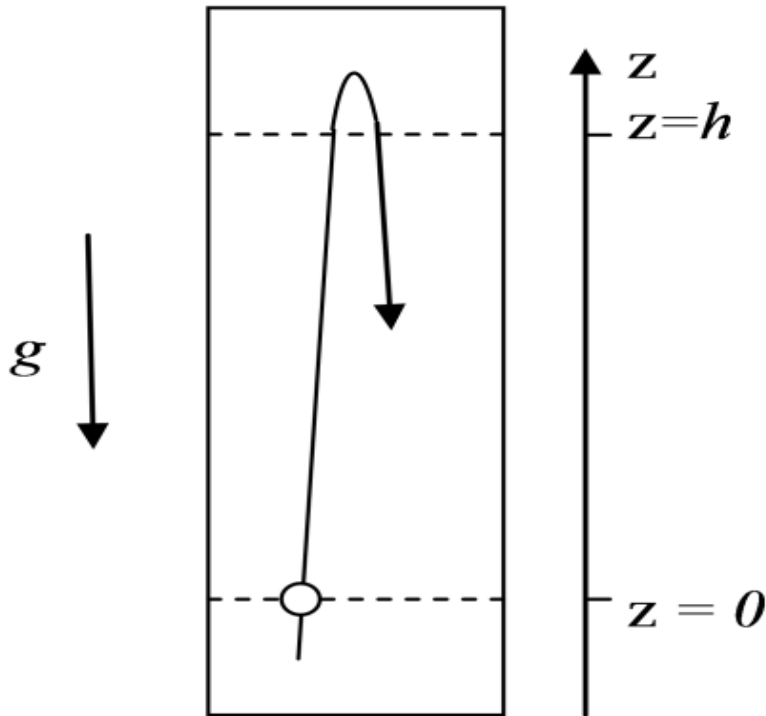
26

Тогда

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \quad \longrightarrow \quad n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

Вывод распределения Максвелла из распределения Больцмана

$$f(v_z) = ?$$



Известно только что $f(v_z)$ – функция четная и что

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z = 1$$

$$\frac{mu^2}{2} = mgh$$

$$J(0)_{v_z > u} = n(0) \int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z$$

$$J(h)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u}$$

$$J(h)_{v_z < 0} = n(h) \int_{-\infty}^0 v_z f(v_z) dv_z = -n(h) \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z$$

$$J(h)_{v_z > 0} + J(h)_{v_z < 0} = 0 \quad \longrightarrow \quad n(h) = n(0) \frac{\int_0^u v_z f(v_z) dv_z}{\int_0^\infty v_z f(v_z) dv_z}$$

Распределение Больцмана

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)$$

$$\int_u^\infty v_z f(v_z) dv_z = \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \int_0^\infty v_z f(v_z) dv_z \quad \text{Дифференцируем обе части по } u$$

Из матанализа: $\frac{d}{du} \int_a^u F(x) dx = F(u)$

$$-uf(u) = -\frac{mu}{kT} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \int_0^\infty v_z f(v_z) dv_z$$

Сокращаем $-u$ и интегрируем обе части по u от 0 до ∞ .

$$\int_0^{\infty} f(u) du = \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) du \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z$$

$$\frac{1}{2} = \frac{m}{kT} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}} \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z \quad \Rightarrow \quad \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$$\Rightarrow \quad f(u) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)$$

$$dW(v_z) = f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z$$