

$$u = (R - r) \frac{\omega}{\varphi}.$$

По этой формуле, измерив на опыте угловое смещение  $\varphi$ , можно определить скорость молекулы  $u$ . Опыты показали, что вместо резкого смещенного изображения щели, получалась широкая полоса. Отсюда можно было заключить, что скорости  $u$  у разных молекул различны: при вращении цилиндра изображение щели получается размытым. По распределению плотности слоя осажденного серебра можно судить о распределении молекул по скоростям. Результаты этих опытов подтвердили справедливость закона Д. К. Максвелла.

Недостаток метода Штерна и аналогичных ему методов состоит в том, что при этом измеряют скорости молекул не в газе, а в молекулярном пучке, возникшем при прохождении молекулы через диафрагму. В таком пучке быстрых молекул заведомо больше, чем в газе, из которого пучок возник, потому что быстрые молекулы чаще проходят через диафрагму, чем медленные. Кроме того, в пучке молекулы движутся в определенном направлении в то время, как закон Д. К. Максвелла справедлив лишь для совершенно беспорядочного движения <sup>1</sup>.

### § 11.3. Барометрическая формула. Опыт Перрена

1. При выводе основного уравнения кинетической теории газов в § 11.1 мы предполагали, что на молекулы газа не действуют никакие внешние силы. Поэтому можно было считать, что молекулы равномерно распределены по объему сосуда. Фактически молекулы любого газа всегда находятся в поле тяготения Земли. Если бы не было теплового движения молекул атмосферного воздуха, то все они упали бы на Землю. Если бы не было тяготения, то атмосферный воздух рассеялся бы по всей Вселенной. Тяготение и тепловое движение приводят газ в состояние, при котором его концентрация и давление убывают с высотой.

Найдем закон изменения давления газа с высотой. Гидростатическое давление определяют по формуле Паскаля

$$p = \rho gh,$$

где  $p$  — давление жидкости на глубине  $h$  от ее поверхности,  $\rho$  — плотность жидкости, которую вследствие малой сжимаемости жидкостей можно считать постоянной для данной жидкости,  $g$  — ускорение силы тяжести.

Газы легко сжимаемы, а плотность газа зависит от давления. Следовательно, формулой Паскаля можно пользоваться только для вычисления давления очень тонких горизонтальных слоев газа, в которых плотность  $\rho$  можно считать одинаковой. Если на высоте  $h$  от условного горизонтального уровня давление газа равно  $p$ , то с увеличением

<sup>1</sup> Как указано выше, закон Д. К. Максвелла может быть обобщен на случай, когда вся масса газа как целое движется в некотором направлении. Однако в пучке молекул этого не происходит.

высоты на  $dh$  давление газа понизится на  $dp$ , причем

$$dp = -\rho g \cdot dh. \quad (11.12)$$

Заменив в этом уравнении плотность  $\rho$  по формуле (9.10)

$$\rho = \frac{p \mu}{RT},$$

получим

$$dp = -\frac{p \mu}{RT} g \cdot dh,$$

или

$$\frac{dp}{p} = -\frac{g \mu}{RT} \cdot dh.$$

Полагая  $T = \text{const}$  и интегрируя по высоте от 0 до  $h$ , получим:

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{g \mu}{RT} h,$$

или

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{g \mu h}{RT}} \quad (11.13)$$

и

$$h = \frac{RT}{g \mu} \ln \frac{p_0}{p}, \quad (11.13')$$

где  $p$  и  $p_0$  — давления газа на высотах  $h$  и  $h = 0$ .

Формула (11.13') позволяет определять высоту  $h$  с помощью барометра. Поэтому ее называют **барометрической формулой**. Такое же название носит часто и формула (11.13). Барометр, специально проградуированный для непосредственного отсчета высоты над уровнем моря, называют альтиметром. Его широко применяют в авиации, при восхождениях на горы и т. п.

2. Из уравнения (11.13) можно получить соотношение между концентрациями газа на различной высоте. Давление газа связано с концентрацией его молекул формулой (9.12):

$$p = n_0 k T,$$

где  $n_0$  — число молекул газа в единице объема,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. При  $T = \text{const}$  имеем

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n_0}{n_{00}},$$

где  $n_{00}$  — концентрация молекул газа при давлении  $p_0$  (на высоте  $h = 0$ ). Поэтому уравнение (11.13) можно записать в форме

$$n_0 = n_{00} e^{-\frac{g \mu h}{RT}}, \quad (11.14)$$

или, заменив  $\frac{R}{\mu} = \frac{k}{m}$  ( $m$  — масса молекулы газа),

$$n_0 = n_{00} e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (11.14')$$

Формулу (11.14') можно преобразовать, если учесть, что  $mgh = \omega_{\text{п}}$  — потенциальная энергия молекулы в поле тяготения Земли (при условии, что на уровне  $h = 0$   $\omega_{\text{п}} = 0$ ). Поэтому

$$n_0 = n_{00} e^{-\frac{\omega_{\text{п}}}{kT}}$$

или

$$\bar{n} = \frac{n_0}{n_{00}} = e^{-\frac{\omega_{\text{п}}}{kT}}, \quad (11.14'')$$

где  $\bar{n}$  — относительная концентрация молекул. Л. Больцман показал, что, в отличие от формулы (11.14) или (11.14'), закон распределения (11.14'') является универсальным. Он справедлив для частиц, находящихся в произвольном потенциальном поле внешних сил. Этот закон называют **законом Больцмана**.

Из формулы (11.14'') следует, что  $n_0 \rightarrow n_{00}$  при  $T \rightarrow \infty$ , т. е. повышение температуры влечет за собой выравнивание концентрации газа по всему предоставленному ему объему. При  $T \rightarrow 0$   $n_0 \rightarrow 0$ , т. е. все молекулы под действием силы тяжести будут опускаться на дно сосуда. Наша атмосфера существует лишь вследствие теплового движения частиц воздуха.

3. Заменив в формуле (11.14)  $\mu = mN_A$ , где  $N_A$  — число Авогадро,  $m$  — масса одной молекулы, получим

$$n_0 = n_{00} e^{-\frac{g^V N_A m}{RT} h}.$$

Это выражение закона Больцмана для распределения частиц в зависимости от их потенциальной энергии в поле тяготения Земли можно использовать для экспериментального определения важнейшей константы молекулярной физики — числа Авогадро. Из этой формулы следует, что

$$N_A = \frac{RT}{mgh} \ln \frac{n_{00}}{n_0}. \quad (11.15)$$

Однако молекулы газов невидимы в микроскоп. Поэтому нельзя произвести непосредственное измерение их концентрации  $n_0$  на различных высотах.

В 1906 г. французский физик Ж. Перрен исследовал распределение по высоте сосуда мельчайших частиц эмульсии смолы гуммигута в воде. Зерна эмульсии имели форму шариков диаметром порядка десятых долей микрона, так что были отчетливо видны в микроскоп. В то же время эти частицы были достаточно малы, чтобы совершать интенсив-

ное броуновское движение<sup>1</sup>. Схема опытов Перрена приведена на рис. 11.7. Эмульсия помещалась в сосуд высотой в несколько десятых долей миллиметра. После того как устанавливалось тепловое равновесие на одну из горизонтальных плоскостей, проходящих в эмульсии, наводился микроскоп с малой глубиной поля зрения. Беспорядочное броуновское движение зерен эмульсии затрудняло их наблюдение и подсчет. Поэтому Перрен производил мгновенные фотоснимки наблюдаемой в микроскоп картины и по ним определял концентрацию зерен. Такие измерения производились последовательно для ряда сечений, отстоящих друг от друга на различных расстояниях. Опыты показали,

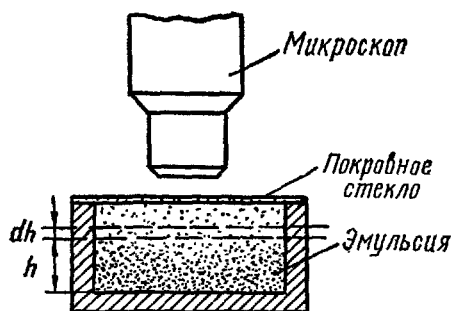


Рис. 11.7.

что при возрастании расстояния  $h$  от дна сосуда в арифметической прогрессии концентрация зерен  $n_0$  убывает в геометрической прогрессии, т. е.

$$n_0 = n_{00} \cdot e^{-\alpha h},$$

причем коэффициент  $\alpha$  обратно пропорционален температуре  $T$ . Эта формула совершенно аналогична барометрической формуле (11.14), поэтому броуновские частицы, испытывая многочис-

ленные удары со стороны молекул жидкости, в которой они движутся, ведут себя подобно молекулам весьма тяжелого идеального газа. Перрен предположил, что масса  $m$  такой тяжелой молекулы должна равняться кажущейся массе броуновской частицы, т. е. разности между массами частицы и вытесненной ею жидкости. Для сферической частицы радиуса  $a$  имеем:

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho - \rho_1).$$

где  $\rho$  — плотность гуммигута,  $\rho_1$  — плотность жидкости. Подставляя это значение  $m$  в формулу (11.15), Перрен получил следующее выражение для числа Авогадро:

$$N_A = \frac{3RT}{4 \pi a^3 (\rho - \rho_1) g h} \ln \frac{n_{00}}{n_0}. \quad (11.15')$$

В опытах Перрен изменял: температуру и вязкость среды, а также размер зерен эмульсии. Во всех случаях значения числа Авогадро получались близкими к  $6,8 \cdot 10^{23}$  1/моль. С помощью других, более точных методов было найдено значение  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  1/моль.

<sup>1</sup> Объяснение этого явления дано в § 12.5.