

Анализируя полученные соотношения, мы видим (см. § 7), что величина

$$mgz = u(z) \quad (21.13)$$

представляет собой потенциальную энергию одной молекулы, поднятой в поле тяжести на высоту z ($u(z) = 0$ при $z = 0$, т. е. $u(0) = 0$). Соотношение (21.11) тогда можно переписать в виде

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{u(z)}{kT}}. \quad (21.14)$$

Изменение концентрации молекул с высотой зависит от соотношения между энергией теплового движения kT и потенциальной энергией молекул $u(z)$ на данной высоте.

Как показал Больцман, соотношение (21.14) остается справедливым в самом общем случае при наличии любых внешних сил (а не только в поле тяжести). Поэтому формула (21.14) носит название *распределения Больцмана*.

Более того, из сопоставления (21.14) с (20.8) и (20.14) видно, что зависимость вероятности состояния от энергии имеет общий характер, идет ли речь о распределении в пространстве (потенциальная энергия) или по скоростям (кинетическая энергия). Вообще, если частица может находиться в различных состояниях с энергиями

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_i < \dots, \quad (21.15)$$

то при данной абсолютной температуре T вероятность ω_i ее нахождения в состоянии E_i пропорциональна

$$\omega_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (21.16)$$

т. е. чем выше энергия E_i , тем реже будет осуществляться данное состояние. Для совокупности одинаковых частиц их количества N_i в состояниях E_i будут пропорциональны вероятностям ω_i и находиться в аналогичном соотношении

$$N_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (21.17)$$

как это, в частности, видно на примере распределения (21.14) концентрации молекул газа в поле тяжести.

§ 22. Опыт Перрена. Определение числа Авогадро

Вернемся к формулам, описывающим изменение давления (21.8) или концентрации молекул (21.11) с изменением высоты столба газа, находящегося в поле тяготения. Отношение давлений или плотностей на двух высотах равно

$$\frac{p(z_1)}{p(z_2)} = \frac{n(z_1)}{n(z_2)} = \frac{e^{-\frac{mg}{kT} z_1}}{e^{-\frac{mg}{kT} z_2}} = e^{-\frac{mg}{kT} (z_1 - z_2)} \quad (22.1)$$

Обратим внимание на следующие особенности полученного выражения.

1. *Отношение давлений и отношение числа частиц зависит только от разности высот ($z_1 - z_2$), но не самих высот.*

Отмеченная особенность иллюстрировалась рис. 2.21.

2. *Скорость изменения давления и концентрации частиц зависит от молекулярного веса газа.* При увеличении веса молекул в a раз то же изменение давления будет иметь место при меньшем в a раз подъеме:

$$e^{-\frac{mg}{kT}(z_1 - z_2)} = e^{-\frac{(am)g}{kT} \frac{z_1 - z_2}{a}}. \quad (22.2)$$

Если бы земная атмосфера состояла из чистого кислорода, то при 0°C давление падало наполовину при подъеме на 5 км. В случае чистого водорода с молекулярным весом, в 16 раз меньшим (при 0°C), давление убывало бы наполовину при подъеме на высоту $16 \cdot 5 \text{ км} = 80 \text{ км}$.

На рис. 2.22 приведено схематическое изображение распределения молекул водорода, гелия и кислорода при одинаковых условиях в поле тяготения.

Перрен поставил опыты, с помощью которых оказалось возможным проверить правильность вывода (22.2). Известно, что мелкие пылинки, будучи

взвешены в газе или жидкости, не оседают, но принимают участие в молекулярном движении (броуновское движение). Поскольку полученные выше формулы не содержат каких-либо ограничений масс молекул, нельзя ли применить их и для этого случая? Другими словами, нельзя ли считать пылинки, или броуновские частицы сверхгигантскими «молекулами» (конечно, не в химическом смысле, а лишь в отношении их распределения в пространстве)?

При массе частицы, превышающей массу молекулы кислорода в 10^8 раз, уменьшение концентрации вдвое должно произойти при подъеме на высоту в 50 мкм $= 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ (вместо 5 км для кислорода). Если изучается распределение броуновских частиц, взвешенных в воде, то по закону Архимеда вместо истинного веса частицы следует брать разность между весом частицы и весом вытесненной ею воды.

Перрен получал «броуновские частицы» из эмульсии двух смол: гуммигута и мастики. Изготовленные с помощью специальной мето-

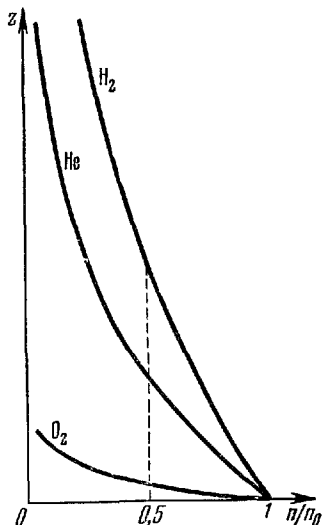


Рис. 2.22.

дики эмульсии содержали шарики одинаковых размеров. Радиусы шариков смолы, использовавшихся для опытов, измерялись тремя различными методами, дававшими расхождения в пределах 1—2%. Тем самым достаточно точно определялась масса шариков, так как плотность смол была хорошо известна ($m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$, где r — радиус шариков, ρ — плотность смолы).

Эмульсия смолы помещалась в плоскую кювету глубиной 0,1 мм (рис. 2.23); кювета закрывалась стеклом, края которого во избежание испарения эмульсии заливались парафином. Наблюдения шариков эмульсии можно было вести, конечно, только с помощью микроскопа, причем были возможны два расположения приборов (рис. 2.24, а и б).

Для точных измерений пригоден способ б. В способе а в поле зрения видны частицы, находящиеся на разной высоте. Если использовать микроскоп с малой глубиной поля зрения, то при

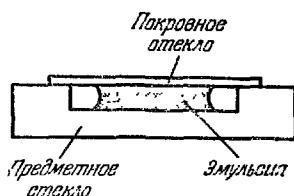


Рис. 2.23.

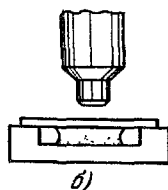
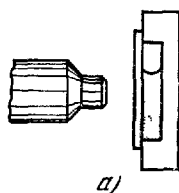


Рис. 2.24.

способе б виден только один горизонтальный слой препарата толщиной ~ 1 мкм. Ограничив поле зрения диафрагмой так, чтобы легко было сразу подсчитать число видимых частиц, можно подсчитать число частиц, наблюдаемых в поле зрения в данный момент и на данной высоте.

Конечно, система броуновских частиц, взвешенных в жидкости, — далеко не идеальный газ. Тем не менее было найдено хорошее соответствие теории и опыта. Использовались шарики смолы самых различных масс: наиболее тяжелые превышали по массе наиболее легкие в 15 000 раз. За счет добавления глицерина вязкость жидкости, в которой перемещались шарики, менялась в 125 раз. С ростом вязкости возрастало время, в течение которого устанавливалось правильное распределение частиц по высоте, но оно всегда устанавливалось и, установившись, впоследствии сохранялось. Плотность вещества частиц эмульсии менялась в 6 раз и относительно глицерина даже оказывалась отрицательной, так что

число частиц возрастало не книзу, но кверху. Проверилась зависимость от температуры, и при любых условиях, в пределах точности опыта, имело место совпадение с теорией.

В формулу (22.1) неявно входит важная постоянная — число Авогадро N_0 . Поскольку опыты дают хорошее соответствие с теорией, можно попытаться найти ее численное значение. Прологарифмируем формулу (22.1):

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{mg}{kT} (z_2 - z_1) \quad (22.3)$$

и умножим числитель и знаменатель правой части на N_0 . Приняв во внимание, что $N_0 k = R$, получим:

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_0 mg}{RT} (z_2 - z_1)$$

или

$$N_0 = \frac{RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{mg (z_2 - z_1)}. \quad (22.4)$$

Все величины, стоящие в правой части формулы (22.4), определяются из опыта. R определяется из опытов с газами с помощью уравнения Менделеева — Клапейрона; $\ln \frac{n_1}{n_2}$ определяется непосредственно наблюдением числа частиц на разных уровнях (z_1 и z_2). Масса частицы m , как уже указывалось, измерялась с помощью трех различных методов. Первые работы Перрена привели к значению

$$N_0 = 6,8 \cdot 10^{26} \text{ атомов/кмоль.}$$

Дальнейшие опыты позволили определить число Авогадро с большей точностью, причем, как оказалось, отклонение от ныне принятого значения N_0 не превышало 1%.

Зная N_0 и массу килограмм-молекулы $\mu = N_0 m$, можно определить массу молекулы любого вещества. По объему V_μ килограмм-молекулы жидкости или твердого тела можно оценить объем, приходящийся на 1 молекулу ($d^3 \approx V_\mu / N_0$), а следовательно, и порядок диаметра молекул $\sqrt[3]{V_\mu / N_0}$.

По современным данным $N_0 = 6,02 \cdot 10^{26}$ атомов/кмоль; масса атома водорода $m_H = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг; диаметры атомов гелия $1,7 \times 10^{-10}$ м, аргона — $2,8 \cdot 10^{-10}$ м, ртути — $2,9 \cdot 10^{-10}$ м.

В следующем параграфе мы увидим, что наблюдение частиц эмульсии дает еще один независимый способ определения постоянной Авогадро, а значит, и масс и размеров атомов.