土壤胶体系统研究
——第53届国际物理奥赛理论第一题

解金月　宋　峰

（南开大学物理科学学院 300071）

第53届国际物理奥林匹克竞赛于2023年7月10日至17日在日本东京举行，共有来自82个国家和地区的近400名青少年参赛。理论赛题共三道，本文根据比赛官网提供的理论第一题进行了翻译，对解题给与了简单提示和简要分析。

土壤是地表结构的重要组成部分，其中许多细小颗粒可被视为微米级的胶体粒子。胶体科学为研究和表征这类颗粒提供了有效手段，例如通过分析布朗运动(胶体颗粒在流体中表现出的无规则运动)可以推算出颗粒的大小。本题从布朗运动的基本模型出发，逐步探讨土壤胶体系统中粒子的运动行为，并进一步延伸到电泳及胶体沉降在水净化中的应用机理。

A部分 胶体粒子的运动 (1.6分)

考虑一个质量为M的胶体粒子沿一维方向布朗运动，其速度$v(t)$满足如下运动方程：

$$M\dot{v} = -\gamma v(t) + F(t) + F_{\text{ext}}(t) \tag{1}$$

其中γ为摩擦系数，$F(t)$表示水分子与胶体粒子随机碰撞产生的力，$F_{\text{ext}}(t)$为外力，在该部分中假定$F_{\text{ext}}(t) = 0$。

A.1 假设在$t = t_0$时刻，水分子与胶体粒子碰撞，冲量为I_0，之后$F(t) = 0$。若碰撞前$v(t) = 0$，则当$t > t_0$时，$v(t) = v_0 e^{-(t-t_0)/\tau}$。试利用$I_0$及方程(1)中的相关参数，求出$v_0$和$\tau$。(0.8分)

注：在后续的问题中，可以直接使用τ进行解答。

A.2 在实际情况中，水分子会不断地与胶体粒子发生碰撞。假设第i次碰撞发生在t_i时刻，给予冲量I_i。已知初始条件$v(0) = 0$，请确定$v(t)$在$t > 0$时的表达式，给出t_i的范围不等式。(0.8分)

提示：可以结合动量定理与运动方程进行推导。

B部分 有效运动方程 (1.8分)

前述结果表明，当$|t - t'| \gg \tau$时，粒子在不同时刻的速度$v(t)$和$v(t')$可被视为相互独立的随机变量。基于此，我们提出一个理论模型来近似描述一维布朗运动。速度$v(t)$在时间间隔$\delta(\gg \tau)$内随机变化，即：

$$v(t) = v_n \quad (t_{n-1} < t < t_n) \tag{2}$$

其中$t_n = n\delta\ (n = 0,1,2,\cdots)$，$v_n$则满足下式：

$$\langle v_n \rangle = 0, \langle v_n v_m \rangle = \begin{cases} C\ (n = m) \\ 0\ (n \neq m) \end{cases} \tag{3}$$

参数C依赖于δ。此处$\langle X \rangle$表示X的期望值(即大量重复实验下的平均值)。

现在考虑胶体粒子在$t = N\delta$(N为整数)时的位移$\Delta x(t) = x(t) - x(0)$。

B.1 试用C、δ、t来表示$\langle \Delta x(t) \rangle$、$\left\langle \Delta x(t)^2 \right\rangle$。(1.0分)

B.2 $\left\langle \Delta x(t)^2 \right\rangle$被称为均方位移(MSD)，是布朗运动在$\delta \to 0$极限下的重要观测指标。可推出$C \propto \delta^{\alpha}$且$\left\langle \Delta x(t)^2 \right\rangle \propto t^{\beta}$，试确定$\alpha$和$\beta$的值。(0.8分)

提示：B1运用期望概念求解$\langle \Delta x(t) \rangle$，进而求解$\left\langle \Delta x(t)^2 \right\rangle$，B2则基于前述结果进行推导。

C部分 电泳 (2.7分)

这部分我们来讨论电泳现象，即带电粒子在电场作用下的定向迁移。将质量为M、带电量为$Q(>0)$

的胶体粒子悬浮于横截面积为A的狭窄通道内(图1(a))。忽略粒子间的相互作用、壁面效应、流体特性、内部离子浓度以及重力等因素。

在x方向施加匀强电场$\boldsymbol{E}$后，粒子将发生迁移，导致其数密度$n(x)$(单位体积内的粒子数)呈现非均匀分布(图1(b))。撤去电场后，该非均匀性因布朗运动而逐渐消失。若$n(x)$分布不均匀，则向右和向左运动的粒子数可能不相等(图1(c))，从而产生粒子通量$J_D(x)$，即单位时间沿x轴方向穿过单位横截面积的净粒子数。已知该通量满足：

$$J_D(x) = -D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}(x) \tag{4}$$

其中D为扩散系数。

为简化分析，假定粒子速度为$+v$和$-v$，各占一半。令$N_+(x_0)$为单位时间内以速度$+v$从左向右穿过单位横截面积的粒子数。对于速度为$+v$的粒子要在δ内穿过x_0，需满足位置在图1(c)的阴影区域。由于δ很小，可近似认为该区域内

$$n(x) \simeq n(x_0) + (x - x_0)\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}(x_0)$$

C.1 试用v、δ、$n(x_0)$以及$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}(x_0)$中的必要参量给出$N_+(x_0)$表达式。(0.5分)

类似地，将$N_-(x_0)$定义为单位时间内以速度$-v$从左向右穿过单位横截面积的粒子数。则有$J_D(x_0) = \langle N_+(x_0) - N_-(x_0)\rangle$。根据式(3)有$\langle v^2\rangle = C$。

C.2 试用C、δ、$n(x_0)$以及$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}(x_0)$确定$J_D(x_0)$，并结合式(4)，用$C$和$\delta$表示$D$，再用$D$和$t$表示$\langle \Delta x(t)^2\rangle$。(0.7分)

接下来，考虑渗透压Π的影响，$\Pi = \frac{n}{N_A}RT = nKT$，其中$N_A$是阿伏伽德罗常数，$R$是普适气体常量，$T$是温度，$k = \frac{R}{N_A}$是玻尔兹曼常量。结合图1(b)中在电场$E$作用下形成的非均匀浓度$n(x)$，$\Pi(x)$同样依赖于$x$。那么由$\Pi(x)$和$\Pi(x+\Delta x)$产生的力必须与作用在粒子上的总电场力平衡(图2)。当Δx很小时，$n(x)$可视为常数，而

$$n(x+\Delta x) - n(x) \simeq \Delta x\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}(x)$$

C.3 试利用$n(x)$、T、Q、E和k表示$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}(x)$。(0.5分)

除扩散通量$J_D(x)$外，还存在电场驱动引起的迁移通量$J_Q(x)$，其表达式为：

$$J_Q(x) = n(x)u \tag{5}$$

其中u为粒子在电场驱动下达到的终端速度。

C.4 结合式(1)以确定u，其中$F_{\mathrm{ext}}(t) = QE$。由于$v(t)$是涨落的，我们考察其期望值$\langle v(t)\rangle$。假设$\langle v(t)\rangle = 0$，且$\langle F(t)\rangle = 0$，请推导$\langle v(t)\rangle$并得到$u = \lim_{t\to\infty}\langle v(t)\rangle$。(0.5分)

C.5 通量平衡要求$J_D(x) + J_Q(x) = 0$，试用k、γ和T表示扩散系数D。(0.5分)

提示：C1经过数学运算即可得到，C2根据$N_+(x_0)$得到$N_-(x_0)$进而得到$J_D(x_0)$，对照式(4)确定D后便可得到$\langle \Delta x(t)^2\rangle$。C3根据力平衡关系和渗

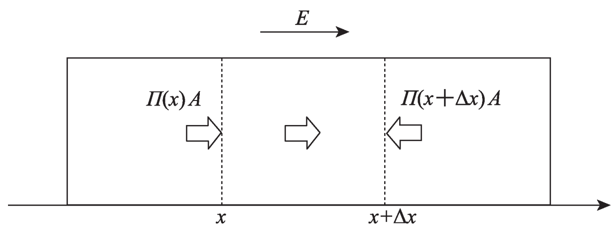


图2 力平衡

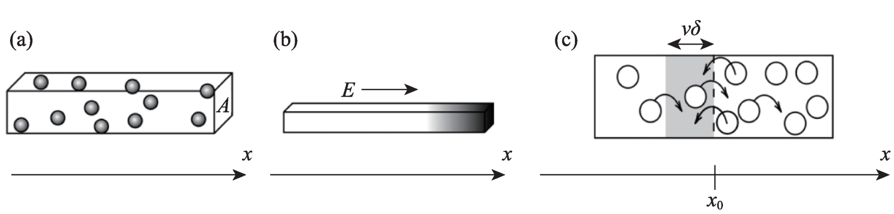


图1 C部分图示

透压方程求解，C4根据运动方程给出，C5则是在C3、C4的基础上进一步得到。

D部分 均方位移 (2.4分)

现观测一个孤立的球形胶体粒子(半径 $a = 5.0\ \mu m$)在水中的布朗运动。图3给出了在x方向上每隔 $\Delta t = 60\ s$ 的位移 Δx 统计直方图。摩擦系数由斯托克斯公式计算

$$\gamma = 6\pi a\eta$$

其中水的粘度 $\eta = 8.9 \times 10^{-4} Pa\cdot s$ (T=25 ℃)。

D.1 根据图3数据估算 N_A 的值(保留两位有效数字)。已知普适气体常量 $R = 8.31\ J/K\cdot mol$。注意不可使用本题目中提供的玻尔兹曼常数k的值。(1.0分)

现将B部分的模型推广至带电量为Q的粒子在电场E中的运动。将式(2)的粒子速度 $v(t)$ 替换为 $v(t) = u + v_n(t_{n-1} < t \leqslant t_n)$，而 v_n 仍满足式(3)，u 则是式(5)中的终端速度。

D.2 试用u、D、t表示 $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$。并分别写出短时和长时的近似幂律情况，以及发生行为变化的特征时间 t_*。在双对数坐标图中绘制MSD随时间变化的曲线图，标出 t_* 的大致位置。 (0.8分)

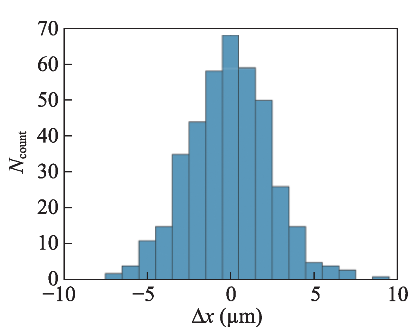
进一步考虑浮游生物的影响，如图4(a)，简化为一维模型(图4(b))。假设浮游生物为半径a的球体，以速度 $+u_0$ 或 $-u_0$ 游动，方向每间隔 δ_0 随机切换且无记忆性。其实际运动为自主游动与布朗运动共同叠加的结果。

D.3 图5显示了浮游生物 $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ 随时间变化的曲线，在短时、长时以及中时显示出不同的幂律(如虚线所示)。分别写出三个时间范围的幂律表达式，所需参数可从D、u_0、δ_0和t中选取。 (0.6分)

提示：D1可由C2、C5两部分的结果推导得到。D2通过数学运算即可得到结果。D3则应参考D2和B部分的结果进行分类讨论。

E部分 水净化 (1.5分)

通过添加电解质使土壤胶体颗粒发生凝聚，是



Δx (μm)	−10	−9	−8	−7	−6	−5	−4
N_{count}	0	0	0	2	4	11	15
Δx (μm)	−3	−2	−1	0	1	2	3
N_{count}	35	44	58	68	59	50	26
Δx (μm)	4	5	6	7	8	9	10
N_{count}	15	5	4	3	0	1	0

图3 位移直方图

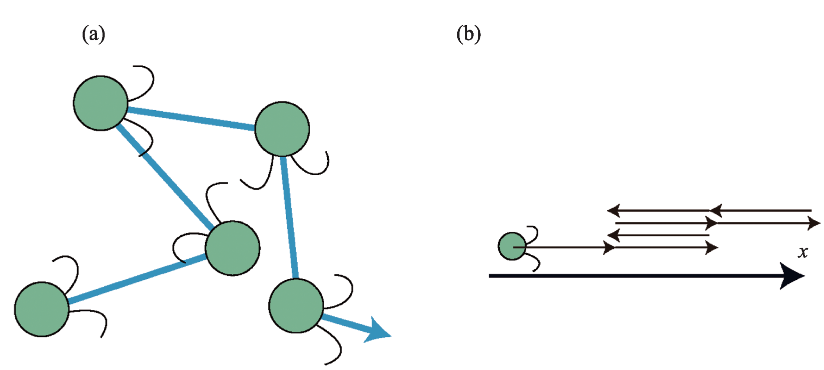


图4 (a)微生物运动; (b)一维简化运动

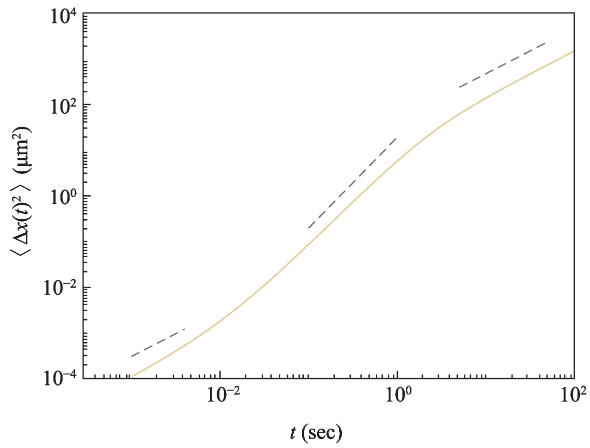


图5 微生物的均方位移MSD随时间变化情况

常用的水净化方法。颗粒间相互作用包括范德华力与静电力，后者涉及表面电荷及周围反离子形成的双电层(图6(a))。因此，当颗粒间距为d时(见图6(b))，其相互作用势能可表示为：

$$U(d) = -\frac{A}{d} + \frac{B\epsilon(kT)^2}{q^2} e^{-d/\lambda} \tag{6}$$

其中A和B是正的常数，ϵ是水的介电常数，λ是双电层厚度。假设离子的电荷为$\pm q$，则：

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{2N_A q^2 c}} \tag{7}$$

c为离子的摩尔浓度。

E.1 向悬浮液中加入氯化钠(NaCl)可引发胶体凝聚。请确定发生凝聚所需的最低浓度c。可假设仅有两个颗粒且忽略热涨落现象(即式(1)中$F(t)=0$)，并认为粒子在给定电势作用下瞬间达到终端速度。(1.5分)

提示：当浓度c足够低时，$U(d)$会形成势垒；超过某一临界浓度，势垒消失，凝聚发生。这个临界值正是本问题需要确定的关键所在。

背景知识介绍

1. 土壤胶体系统

土壤胶体系统是土壤胶体颗粒与土壤溶液共同组成土壤胶体分散体系。即由分散相和分散介质组成。土壤中的分散相为细土粒(包括有机、无机胶体、有机无机复合胶体和微生物活体等)；分散介质为土壤水，实际上不是纯水，而是一种极稀薄的溶液。土壤中所有的物质交换和能量转换都是在这个体系中进行的。

2. 布朗运动

悬浮在液体或气体中的微粒，会永不停息地无规则运动，这称为布朗运动，因英国植物学家罗伯特·布朗所发现而得名。布朗运动的原因是由于分子的热运动，微粒受到来自各个方向分子的碰撞。由于这种碰撞时随机的，不平衡的，微粒的运动方向不断改变。流体的温度越高，则布朗运动的程度越剧烈。

3. 终端速度

当对物体的抵抗力与其速度同时增大时，物体将稳定在一定的速度上，此时的速度即为终端速度。

4. 热涨落

热涨落是物理系统中的能量随机波动现象，它是粒子的热运动导致的。

* * * * * * * *

欢迎读者朋友参与“物理奥赛”系列专题的有奖竞答活动，并在答案公布前将您的解答发送至ao-sai@ihep.ac.cn邮箱。对于参与并答对每期题目的前20名读者，编辑部将赠阅1年《现代物理知识》杂志。

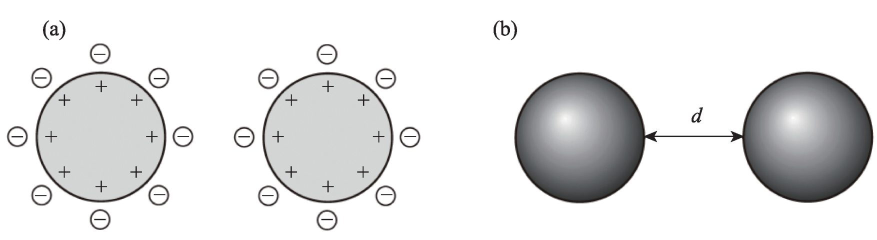


图6 (a)胶体颗粒和反离子的表面电荷；(b)距离d的定义