

О ДВИЖЕНИИ ВЗВЕШЕННЫХ В ПОКОЯЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ ЧАСТИЦ, ТРЕБУЕМОМ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ ТЕПЛОТЫ *

В этой работе будет показано, что согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые движения тождественны с так называемым броуновским молекулярным движением; однако доступные мне данные относительно последнего настолько не точны, что я не мог составить об этом определенного мнения.

Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различных областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдывается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте.

§ 1. Об осмотическом давлении, приписываемом взвешенным частицам

Пусть в некоторой части V^* всего объема V жидкости растворено z грамм-молекул какого-нибудь неэлектролитического вещества. Если объем V^* отделен от чистого растворителя перегородкой, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворенного вещества, то на эту

.....
* *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.* Ann. Phys., 1905, 17, 549—560. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936. — *Ред.*)

перегородку будет действовать так называемое осмотическое давление, которое при достаточно большом значении V^*/z удовлетворяет уравнению

$$pV^* = RTz.$$

Если же вместо растворенного вещества в объеме V^* жидкости находятся малые взвешенные тела, которые точно так же не могут проникать через проницаемую для растворителя перегородку, то по классической термодинамике — по крайней мере, пренебрегая неинтересующей нас здесь силой тяжести, — нельзя ожидать, что на перегородку будет действовать сила; ибо, согласно обычным представлениям, «свободная энергия» системы зависит не от положения перегородки и взвешенных тел, а только от общей массы и природы взвешенного вещества, жидкости и перегородки, а также от давления и температуры. При вычислении свободной энергии необходимо, конечно, еще принять во внимание энергию и энтропию разграничивающих поверхностей (капиллярные силы); об этом мы, однако, можем не говорить, так как при рассматриваемых изменениях положения перегородки и взвешенных тел величина и свойства соприкасающихся поверхностей измениться не могут.

Однако с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты мы приходим к другому представлению. Согласно этой теории растворенная молекула отличается от взвешенного тела только по величине, и совершенно не понятно, почему некоторому количеству взвешенных тел не должно соответствовать такое же осмотическое давление, какое вызывает то же число растворенных молекул. Необходимо предположить, что вследствие молекулярного движения жидкости взвешенные в ней тела совершают беспорядочные, хотя и очень медленные, движения; при столкновении с перегородкой, отделяющей объем V^* , они будут производить на нее давление точно так же, как растворенные молекулы. Таким образом, если общее число тел, взвешенных в объеме V^* , будет n , т. е. в единице объема $(n/v^*) = \nu$, и если соседние тела достаточно удалены друг от друга, то соответствующее осмотическое давление p будет:

$$p = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu,$$

где N — число молекул в одной грамм-молекуле. В следующем параграфе будет показано, что молекулярно-кинетическая теория теплоты действительно приводит к такому выражению для осмотического давления.

§ 2. Осмотическое давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты¹

Пусть p_1, p_2, \dots, p_l означают переменные состояния некоторой физической системы, которые вполне определяют собой мгновенное состояние ее (например, координаты и составляющие скоростей всех атомов системы), и пусть полная система уравнений для этих переменных дана в виде:

$$\frac{\partial p_v}{\partial t} = \varphi_v(p_1, \dots, p_l) \quad (v = 1, 2, \dots),$$

причем

$$\sum \frac{\partial \varphi_v}{\partial p_v} = 0;$$

тогда энтропия системы выражается так:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2\kappa \ln \int e^{-\frac{E}{2\kappa T}} dp_1 \dots dp_l.$$

Здесь T — абсолютная температура, \bar{E} — энергия системы, E — энергия, как функция от p_v . Интеграл распространяется на все комбинации значений p_v , совместимые с условиями задачи; величина κ связана с упомянутой постоянной N соотношением $2\kappa N = R$. Для свободной энергии F получим:

$$F = -\frac{R}{N} T \ln \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{RT}{N} \ln B.$$

Представим себе теперь, что в объеме V заключена жидкость; в некоторой части его V^* могут находиться растворенные молекулы или же взвешенные тела, которые полупроницаемой перегородкой удерживаются в объеме V^* ; этим меняются пределы интегрирования в выражениях для S и F . Пусть общий объем растворенных молекул или взвешенных тел будет мал по сравнению с V^* . В смысле упомянутой теории эта система вполне определяется переменными p_1, \dots, p_l .

Если бы даже молекулярная картина была установлена теперь во всех деталях, то и тогда вычисление интеграла B представляло бы такие трудности, что о точном расчете E вряд ли можно было бы думать. Однако

¹ В этом параграфе считаются известными работы автора об основах термодинамики (ср. Ann. Phys., 1902, 9, 417; 1903, 11, 170 — статьи 3 и 4). Для понимания дальнейших результатов знание указанных работ, а также этого параграфа, необязательно.

здесь нам нужно только знать, как зависит F от величины объема V^* , в котором заключены все растворенные молекулы или взвешенные тела (которые мы в дальнейшем для краткости будем называть «частицами»).

Обозначим через x_1, y_1, z_1 прямоугольные координаты центра тяжести первой частицы, x_2, y_2, z_2 — второй и т. д., x_n, y_n, z_n — последней частицы и заключим центры тяжести каждой частицы соответственно в бесконечно малые области $dx_1 dy_1 dz_1, dx_2 dy_2 dz_2, \dots, dx_n dy_n dz_n$, которые все лежат в объеме V^* . Найдем значение интеграла, входящего в выражение для F , при условии, что центры тяжести всех частиц лежат в указанных областях. Этот интеграл всегда можно привести к виду:

$$dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n J,$$

где J не зависит ни от dx_1, dy_1 и т. д., ни от V^* , т. е. от положения полупроницаемой перегородки. Но J не зависит также от *положения* областей, в которых лежат центры тяжести, и от объема V^* , как это сейчас будет показано. Именно, зададим вторую систему бесконечно малых областей для центров тяжести частиц и обозначим их через $dx'_1 dy'_1 dz'_1, dx'_2 dy'_2 dz'_2, \dots, dx'_n dy'_n dz'_n$. Пусть эти области отличаются от первоначально заданных только своим положением, но не величиной, и по-прежнему заключаются в объеме V^* ; тогда аналогично имеем:

$$dB' = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n J',$$

где

$$dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n.$$

Таким образом,

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}.$$

Но из молекулярной теории теплоты, изложенной в цитированных работах ², следует, что отношение dB/B или соответственно dB'/B' равно вероятности того, что в произвольно выбранный момент времени центры тяжести частиц будут находиться в областях dx_1, \dots, dz_n или соответственно dx'_1, \dots, dz'_n . Если жидкость однородна и движения отдельных частиц в ней независимы друг от друга (с достаточным приближением) и, кроме того, на частицы не действуют никакие силы, то, при одинаковой величине областей, вероятности, соответствующие обеим системам областей, должны быть равны, так что

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B'};$$

² А Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).

отсюда, а также из полученного только что уравнения следует:

$$J = J'.$$

Таким образом, доказано, что J не зависит ни от V^* , ни от x_1, y_1, \dots, z_n . Интегрируя, получаем:

$$B = \int J dx_1 \dots dz_n = J V^{*n},$$

откуда

$$F = -\frac{RT}{N} (\ln J + n \ln V^*)$$

и

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu.$$

Этим рассуждением показано, что существование осмотического давления является следствием молекулярно-кинетической теории теплоты и что согласно этой теории растворенные молекулы и взвешенные в равном количестве тела в сильно разбавленном виде совершенно равноценны для осмотического давления.

§ 3. Теория диффузии малых взвешенных шаров

Пусть взвешенные частицы беспорядочным образом распределены в жидкости. Исследуем состояние динамического равновесия их, предполагая, что на каждую частицу действует сила K , зависящая от координат, но не зависящая от времени. Ради простоты допустим, что эта сила всюду направлена по оси X .

Пусть ν — число взвешенных частиц на единицу объема; тогда в случае термодинамического равновесия ν должно быть такой функцией x , что вариация свободной энергии для произвольного виртуального перемещения δx взвешенного вещества будет равна нулю. Следовательно,

$$\delta F = \delta E - T \delta S = 0.$$

Допустим далее, что жидкость ограничена плоскостями $x = 0$ и $x = l$ и что сечение ее, перпендикулярное к оси X , равно 1. Тогда имеем:

$$\delta E = - \int_0^l K \nu \delta x dx$$

и

$$\delta S = \int_0^l R \frac{v}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial v}{\partial x} \delta x dx.$$

Таким образом, искомое условие равновесия будет:

$$-Kv + \frac{RT}{N} \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

или

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Последнее уравнение показывает, что сила K уравновешивается силами осмотического давления.

Воспользуемся уравнением (1) для нахождения коэффициента диффузии взвешенного вещества. Мы можем представить рассмотренное состояние динамического равновесия как наложение двух процессов, протекающих в противоположных направлениях, а именно:

1) движения взвешенного вещества под влиянием действующей на каждую отдельную частицу силы K и

2) процесса диффузии, являющегося следствием беспорядочного движения частиц в результате молекулярного теплового движения.

Если взвешенные частицы имеют сферическую форму (с радиусом P) и коэффициент трения жидкости будет k , то скорость, сообщаемая силой K отдельной частице, равна³

$$\frac{K}{6\pi k P},$$

и через единицу поперечного сечения в единицу времени пройдет

$$\frac{vK}{6\pi k P}$$

частиц.

Обозначим далее через D коэффициент диффузии взвешенного вещества и через μ — массу частицы; тогда вследствие диффузии за единицу времени пройдет

$$-D \frac{\partial (\mu v)}{\partial x} \text{ грамм,}$$

или

$$-D \frac{\partial v}{\partial x}$$

³ См., например, G. K i r c h h o f f. Vorlesungen über theoretische Physik. Mechanik, 26. Vorl., § 4. (Г. К и р х г о ф. Механика. М., 1962.—Ред.)

частиц через единицу поперечного сечения. Должно наступить динамическое равновесие; следовательно

$$\frac{\nu K}{6\pi kR} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

Из двух найденных условий (1) и (2) для динамического равновесия можно вычислить коэффициент диффузии. Получаем:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kR}.$$

Таким образом, коэффициент диффузии зависит, кроме универсальной постоянной и абсолютной температуры, еще только от коэффициента трения жидкости и величины взвешенных частиц.

§ 4. О беспорядочном движении взвешенных в жидкости частиц и отношении его к диффузии

Перейдем теперь к более точному исследованию беспорядочного движения, вызываемого молекулярным тепловым движением и являющегося причиной рассмотренного в предыдущем параграфе явления диффузии.

Очевидно, необходимо допустить, что каждая отдельная частица движется независимо от остальных частиц; кроме того, движения одной и той же частицы в разные промежутки времени должны рассматриваться как независимые друг от друга, пока эти промежутки остаются не слишком малыми.

Введем в рассмотрение промежутки времени τ , очень малый по сравнению с наблюдаемыми промежутками времени, но все же настолько большой, что движения частицы в двух следующих друг за другом промежутках могут рассматриваться как независимые друг от друга события.

Пусть теперь в жидкости находится всего n взвешенных частиц. Через промежуток времени τ координаты X отдельных частиц увеличатся на Δ , причем Δ для каждой частицы имеет разное (положительное или отрицательное) значение. Для частоты повторения Δ существует определенный закон; число dn частиц, которые за время τ перемещаются на величину, лежащую между Δ и $\Delta + d\Delta$, может быть выражено следующим уравнением:

$$dn = n\varphi(\Delta) d\Delta,$$

причем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

φ отлично от нуля только при очень малых значениях Δ и удовлетворяет условию $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$.

Исследуем теперь, как зависит коэффициент диффузии от φ , причем мы опять ограничимся случаем, когда число частиц ν в единице объема зависит только от x и l .

Пусть $\nu = f(x, t)$ число частиц в единице объема. Вычислим распределение частиц в момент времени $t + \tau$, исходя из распределения в момент t . Определив функцию $\varphi(\Delta)$, легко получим число частиц, которые в момент времени $t + \tau$ находятся между двумя перпендикулярными к оси x плоскостями с абсциссами x и $x + dx$. Получим:

$$f(x, t + \tau) dx = dx \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta) \varphi(\Delta) d\Delta.$$

Так как τ очень мало, мы можем написать

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Разложим далее $f(x + \Delta, t)$ в ряд по степеням Δ :

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + \dots \text{ до бесконечности.}$$

Это разложение мы можем внести под интеграл, так как для него существенны только очень малые значения Δ . Получаем:

$$f + \frac{\partial f}{\partial t} \tau = f \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta + \dots$$

В правой части благодаря равенству $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$ второй, четвертый и т. д. члены обращаются в нуль, в то время как из первого, третьего, пятого и т. д. членов каждый следующий очень мал по сравнению с предыдущим. Принимая во внимание, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

и полагая

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta = D,$$

получим из этого уравнения, ограничиваясь только первым и третьим слагаемым в правой части,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Это — известное дифференциальное уравнение диффузии, и D здесь коэффициент диффузии.

С этим разложением связано еще одно важное соображение. До сих пор все частицы мы рассматривали в одной и той же координатной системе. Это, однако, не является необходимым, так как движения отдельных частиц независимы друг от друга. Будем теперь рассматривать движение каждой частицы в ее собственной координатной системе, начало которой совпадает с положением центра тяжести данной частицы в момент $t = 0$, с той только разницей, что теперь $f(x, t) dx$ обозначает число частиц, координаты X которых за время от $t = 0$ до $t = t$ возросли на величину, лежащую в пределах от x до $x + dx$. В этом случае функция f изменяется также согласно уравнению (1). Далее, очевидно, для $x \geq 0$ и $t = 0$ должно быть:

$$f(x, t) = 0$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) dx = n.$$

Теперь задача, совпадающая с задачей о диффузии из одной точки (в пренебрежении взаимодействием диффундирующих частиц), математически вполне определена; ее решение имеет вид:

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{1}{\sqrt{x}}.$$

Функция распределения положения за произвольный промежуток времени t такая же, как и функция распределения случайных ошибок, что и можно было ожидать. Важно, однако, как постоянная в показателе связана с коэффициентом диффузии. Пользуясь этим уравнением, мы вычислим перемещение λ_x вдоль оси X , которое в среднем совершает частица, или, выражаясь точнее, корень квадратный из среднего арифметического квадратов перемещений вдоль оси X ; получаем:

$$\lambda_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}.$$

Таким образом, среднее смещение пропорционально корню квадратному из времени. Легко показать, что корень квадратный из среднего значения квадратов *полных смещений* частиц равен $\lambda_x \sqrt{3}$.

§ 5. Формула для среднего смещения взвешенных частиц. Новый метод определения истинной величины атомов

В § 3 мы нашли следующее значение для коэффициента диффузии взвешенного в жидкости вещества, имеющего вид малых шаров радиуса P :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}.$$

Далее, в § 4 нами было получено среднее значение отклонения частиц в направлении оси X за время t :

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}.$$

Исключая D , получим

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}}.$$

Это уравнение показывает, как λ_x должно зависеть от T , k и P .

Вычислим величину перемещения λ_x за 1 сек, приняв N , согласно результатам кинетической теории газов, равным $6 \cdot 10^{23}$; в качестве жидкости возьмем воду при 17°C ($k = 1,35 \cdot 10^{-2}$); и пусть радиус частицы равен $0,001 \text{ мм}$. В результате получим

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,8 \text{ мк}.$$

Среднее смещение за 1 мин равно, следовательно, примерно 6 мк .

Наоборот, найденное соотношение может быть применено для определения N . Получим

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \cdot \frac{RT}{3\pi kP}.$$

Если бы какому-либо исследователю удалось вскоре ответить на поднятые здесь важные для теории теплоты вопросы!

Берн, май 1905 г.

Поступила 11 мая 1905 г.

В этой работе была построена теория броуновского движения. Следующая работа (четвертая в 1905 г.) содержала специальную теорию относительности (см. том I, статья 1).