ческие энергии поступательного движения молекул каждого газа не изменятся. Иными словами, в результате смешения не изменятся температуры газов. Это утверждение для многоатомных газов совсем не тривиально. Оно является следствием теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Действительно, температура газа определяется средней кинетической энергией поступательного движения его молекул. Если газ — многоатомный, то внутренняя энергия вполне определенным образом распределяется между кинетической энергией поступательного движения, энергией вращения и внутреннего движения молекулы. Неизменность температуры означает, что в результате смешения такое распределение остается неизменным для каждого газа. А это непосредственно вытекает из теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Доказательство закона Дальтона для многоатомных газов также основано на той же теореме. Рассмотрим два химически не реагирующих газа. Пусть $\bar{E}_{1\text{пост}}$ и $\bar{E}_{2\text{пост}}$ — средние кинетические энергии поступательного движения всех молекул этих газов. Пусть до и после смешения газы занимали один и тот же объем V. Тогда до смешения $P_1V = {}^2/_3\bar{E}_{1\text{пост}}$, $P_2V = {}^2/_3\bar{E}_{2\text{пост}}$. Если до смешения температуры газов были одинаковы, то после смешения энергии $\bar{E}_{1\text{пост}}$ и $\bar{E}_{2\text{пост}}$ не изменятся. Поэтому давление смеси газов P будет определяться соотношением

$$PV = {}^2/_3\bar{E}_{\text{пост}} = {}^2/_3(\bar{E}_{1\text{пост}} + \bar{E}_{2\text{пост}}) = (P_1 + P_2)\,V.$$

Отсюда $P = P_1 + P_2$, т. е. давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов.

§ 64. Броуновское движение

1. Результаты, изложенные в предыдущем параграфе, нашли блестящее экспериментальное подтверждение в явлении *броуновского движения*. Это явление было открыто в 1827 г. английским ботаником Броуном (1773—1858) во время испытания только что вошедших тогда в употребление ахроматических объективов. Оно заключается в том, что все мельчайшие частицы, взвешенные в жидкости, находятся в непрерывном дрожании. Это движение никогда не прекращается. В кювете, закрытой со всех сторон (во избежание испарения), его можно наблюдать днями, месяцами, годами. Оно обнаруживается в жидких включениях кварца, которым насчитывается тысячи лет. Движение вечно и самопроизвольно.

Броуновское движение в жидкости тем оживленнее, чем меньше вязкость жидкости. Его едва удается подметить в глицерине, а в газах оно, напротив, чрезвычайно интенсивно. Перрену удалось наблюдать броуновское движение капелек, лежащих на «черных пятнах» мыльных пузырей (т. е. на самых тонких участках мыльной пленки). Диаметр этих капелек в 100—1000 раз больше толщины мыльной пленки. Броуновским движением перпендикулярно к пленке можно пренебречь, но в плоскости самой пленки оно происходит чрезвычайно интенсивно (почти так же, как в газе). В одной и той же жидкости броуновское движение происходит тем интенсивнее, чем меньше размеры броуновских частиц. Интенсивность движения увеличивается с повышением температуры жидкости. От материала самих частиц броуновское движение совсем не зависит. Две частицы движутся в одной и той же жидкости совершенно одинаково, если одинаковы их размеры и форма: ни вещество частиц, ни его плотность не играют здесь никакой роли.

Движения броуновских частиц, расположенных даже весьма близко друг к другу, совершенно независимы, так что о каких-либо течениях, т. е. конвективном происхождении движения, не может быть речи. Броуновское движение вызывается толчками, испытываемыми взвешенными частицами со стороны окружающих молекул, совершающих тепловое движение. Толчки никогда в точности не уравновешивают друг друга. В каждый момент времени частица движется в определенном направлении. Спустя короткое время направление равнодействующей силы ударов со стороны окружающих молекул меняется, и частица начинает двигаться в другом направлении. Таким образом, под влиянием ударов молекул окружающей среды скорость броуновской частицы непрерывно и беспорядочно меняется по величине и направлению. Это и есть броуновское движение. Любопытно отметить, что Лукреций (в поэме «О природе вещей») предвидел и описал это явление, но, конечно, не имел возможности его наблюдать.

2. Формула (63.5) лежит в основе количественной теории броуновского движения. Если бы можно было измерить мгновенную скорость броуновской частицы, то по этой формуле можно было бы вычислить постоянную Больцмана k, а по ней и число Авогадро $N \approx \frac{R}{k}$. Попытки таких измерений предпринимались, но неизменно приводили к противоречивым результатам. Дело в том, что практически невозможно точно измерить мгновенную скорость частицы V. Если измерить расстояние между двумя положениями броуновской частицы и разделить его на время τ, которое она затрачивает на прохождение из одного положения в другое, то таким путем получится скорость порядка нескольких микрометров в секунду. Это дает для кинетической энергии движения броуновской частицы величину, примерно в 10^5 раз меньшую, чем следует. Как бы мал ни был промежуток времени τ, путь броуновской частицы между рассматриваемыми положениями не прямолинеен, а очень запутан. Он состоит из громадного множества зигзагов, непрерывно и беспорядочно следующих один за другим.

Проверка молекулярно-кинетического объяснения броуновского движения и вычисление из этого явления постоянных k и N стали возможными лишь после того, как в 1905 г. Эйнштейн разработал математическую теорию броуновского движения, в которую мгновенная скорость броуновской частицы не входит. Вместо нее входит длина прямолинейного отрезка, соединяющего положение частицы в два различные момента времени, — величина, доступная измерению на опыте. Любопытно отметить, что при разработке своей теории Эйнштейн ничего не знал о существовании броуновского движения. Он предсказал это явление и построил его полную количественную теорию. Польский физик Мариан Смолуховский (1872—1917) в 1906 г. независимо от Эйнштейна также построил количественную теорию броуновского движения, хотя его окончательная формула и является приближенной — она отличается от формулы Эйнштейна численным коэффициентом порядка единицы. Приведем здесь упрощенный вывод формулы Эйнштейна. В § 93 будет приведен другой вывод, близкий к выводу самого Эйнштейна.

3. Будем считать, что броуновская частица имеет форму шарика радиуса a. Рассмотрим движение ее в жидкости. Если небольшой шар радиуса a равномерно движется в жидкости со скоростью V, то, как показывают опыт и теория, на него действует сила сопротивления F, пропорциональная скорости V. Коэффициент пропорциональности в формуле

$$V = BF \tag{64.1}$$

называется *подвижностью частицы*. Для шарообразной частицы подвижность была теоретически вычислена Стоксом (1819—1903), который нашел

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}, \tag{64.2}$$

где η — коэффициент внутреннего трения жидкости. Таким образом, подвижность сферической частицы обратно пропорциональна ее радиусу. Она может быть измерена по скорости установившегося движения частицы под действием силы тяжести (точнее, под действием разности силы тяжести и архимедовой подъемной силы). Достаточно измерить подвижность для какой-либо одной крупной частицы. Если радиус ее равен a_0, а подвижность B_0, то подвижность частицы радиуса a найдется по формуле $B = \frac{a_0}{a} B_0$.

Уравнение движения броуновской частицы в направлении оси X имеет вид

$$M\ddot{x} = -\frac{1}{B}\dot{x} + X.$$

Первое слагаемое в правой части есть *регулярная сила трения*, обусловленная движением броуновской частицы со скоростью $\dot{x}$. Второе слагаемое X учитывает *беспорядочно действующие толчки*, которым подвергается броуновская частица со стороны окружающих молекул. В сущности, и первое слагаемое — сила трения — также обусловлено толчками молекул. Однако, если частица уже движется, то в среднем толчки, действующие против движения, сильнее толчков, действующих в направлении движения. Это обстоятельство и учитывается слагаемым $-\dot{x}/B$. Слагаемое же X есть сила толчков, которая действовала бы на частицу, если бы она была неподвижна. Среднее значение такой силы равно нулю.

Умножим предыдущее уравнение на x и преобразуем его, пользуясь следующими тождествами:

$$\frac{d}{dt}x^2 = 2x\dot{x}; \quad \frac{d^2}{dt^2}x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}.$$

Получим

$$M\frac{d^2}{dt^2}x^2 + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}x^2 - 2M\dot{x}^2 = 2Xx.$$

Будем отсчитывать координату x от положения частицы, которое она занимала в момент времени $t = 0$. Напишем предыдущее уравнение для каждой из множества тождественных броуновских частиц, сложим и разделим на число всех частиц. Короче говоря, усредним предыдущее уравнение по всем частицам. Ввиду хаотичности молекулярного движения $\langle Xx \rangle = 0$. Далее, согласно формуле (63.5), $\langle M\dot{x}^2 \rangle = kT$. Поэтому

$$M\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \qquad (64.3)$$

4. Нет необходимости решать это уравнение в общем виде. Логичнее пойти по более короткому пути. Докажем, что средний квадрат смещения броуновской частицы $\langle x^2 \rangle$ пропорционален времени t. Для этого заметим, что все положения броуновской частицы и все моменты времени совершенно равноправны. Отсюда следует, что смещение броуновской частицы за время $t_2 - t_1$ между двумя моментами времени t_1 и t_2 есть *случайная функция* только разности $t_2 - t_1$, не зависящая ни от t_1, ни от t_2. Слово «случайная» означает, что эта функция еще не определяется значением аргумента $t_2 - t_1$. При одном и том же значении $t_2 - t_1$ смещение частицы может принимать любые значения, но с различной вероятностью. Аргументом $t_2 - t_1$ определяются не сами смещения, а их *вероятности*. Смещения мы будем обозначать $x_{t_2 - t_1}$, т. е. будем писать аргумент $t_2 - t_1$ в виде индекса. Ясно, что сумма смещений частицы за два последовательные промежутка времени — от 0 до t и от t до $t + \tau$ — равна смещению ее за время от 0 до $t + \tau$, т. е.

$$x_{t+\tau} = x_t + x_\tau.$$

Возведем это соотношение в квадрат, усредним и примем во внимание, что $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$. Тогда получим

$$\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle.$$

Усредненная величина $\langle x_t^2\rangle$ есть, очевидно, обычная регулярная функция аргумента t, однозначно определяющаяся значением этого аргумента. Обозначая ее $f(t)$, запишем предыдущее соотношение в виде

$$f(t+\tau)=f(t)+f(\tau).$$

Из этого функционального уравнения следует, что $f(t)$, т. е. $\langle x_t^2\rangle$, есть линейная однородная функция времени t, что и требовалось доказать. Доказанное, очевидно, справедливо для броуновских частиц любой формы, а не только сферических. Итак, должно быть $\langle x^2\rangle = At$. Постоянная A определится подстановкой этого выражения в уравнение (64.3). В результате получится

$$\langle x^2\rangle=2kTBt. \tag{64.4}$$

Это и есть *формула Эйнштейна* *). В ней x означает смещение частицы только в одном избранном направлении (принятом нами за направление оси X), т. е. x есть проекция полного смещения $\boldsymbol{r}$ на это направление. Очевидно $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Усредняя и принимая во внимание, что $\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle$, получим $\langle r^2\rangle = 3\langle x^2\rangle$. Поэтому формулу Эйнштейна можно также записать в виде

$$\langle r^2\rangle=6kTBt. \tag{64.5}$$

5. Формула (64.4) была со всей возможной тщательностью подтверждена экспериментально французским физиком Жаном Перреном (1870—1942) в ряде работ, начатых в 1908 г. Перрен отмечал через равные промежутки времени ($t = 30$ с) последовательные положения одной какой-либо определенной броуновской частицы в поле зрения микроскопа и соединял эти положения прямолинейными отрезками. Мы воспроизводим один из оригинальных рисунков Перрена (см. рис. 46). На нем описанным способом зафиксированы пути трех броуновских частиц. Длина 16 клеток рисунка составляет 50 мкм, диаметр броуновской частицы равен 0,53 мкм. Конечно, приведенный рисунок дает только отдаленный намек на причудливые изломы действительной траектории частицы. Если бы, например, нанести положения частицы через промежутки времени, в 100 раз более мелкие, то каждый прямолинейный отрезок на рисунке заменился бы соответствующей зигзагообразной ломаной, которая была бы столь же сложна, как и весь рисунок. Отсюда ясно, насколько безнадежно найти истинную скорость броуновской частицы по длине прямолинейного отрезка, проходимого ею за определенный, даже очень короткий, промежуток времени. На рисунке легко измерить проекции рассматриваемых перемещений

*) Заметим, что формула, выведенная Смолуховским, отличается от формулы Эйнштейна (64.4) только тем, что вместо множителя 2 стоит множитель 64/27.

броуновской частицы на какое-либо направление, например, на горизонтальную ось координатной сетки. После этого можно вычислить значение среднего квадрата смещения $\langle x^2 \rangle$ и по формуле

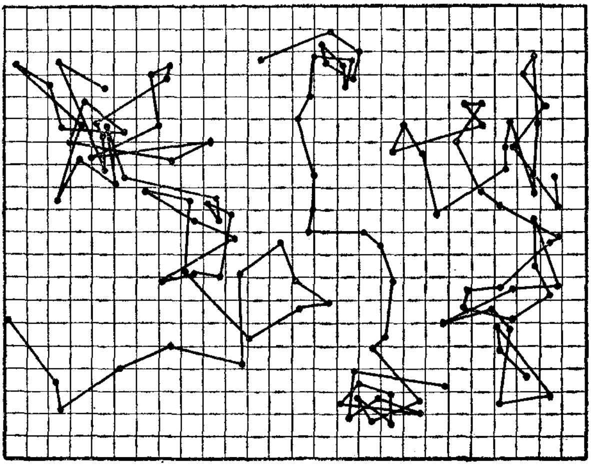

Рис. 46.

(64.4) найти постоянную Больцмана k и число Авогадро N. Перрен получил для этих постоянных значения, согласующиеся в пределах ошибок измерений с другими методами.

§ 65. Вращательное броуновское движение

Вращательное броуновское движение в теоретическом отношении проще поступательного и легче поддается опытному исследованию. Опыт ставится следующим образом.

На очень тонкой кварцевой нити подвешивается маленькое зеркальце. Под действием ударов молекул окружающего газа зеркальце совершает беспорядочные крутильные колебания около положения равновесия. Это и *есть вращательное броуновское движение*. Для его наблюдения на зеркальце направляется световой луч. После отражения от зеркальца луч падает на шкалу. По положению светового зайчика на шкале можно определить угловое положение зеркальца. При повороте зеркальца на некоторый угол на такой же угол закручивается нить. Закрученная нить обладает потенциальной энергией $^1/_2 f\varphi^2$, где f — модуль кручения нити, а φ — угол поворота зеркальца из положения равновесия. Если бы не было никаких других сил, то под действием закрученной нити зеркальце совершало бы гармонические крутильные колебания.