$\boldsymbol{u} = \langle \boldsymbol{v} \rangle$. Если электрическое поле не очень сильное, то установившаяся скорость иона пропорциональна приложенной к нему силе $\boldsymbol{F}$. К этому случаю и относится понятие подвижности. *Подвижностью частицы называется коэффициент пропорциональности B между регулярной скоростью* $\boldsymbol{u}$ *и силой* F:

$$\boldsymbol{u} = B\boldsymbol{F}. \tag{91.1}$$

Несущественно, что частицами являются ионы. Все сказанное справедливо и для молекул, и для любых других частиц.

2. Допустим теперь, что имеется «газ» каких-то частиц в постоянном и однородном силовом поле. «Газ» настолько разрежен, что силами взаимодействия между его частицами можно полностью пренебречь. Примером такого «газа» может служить совокупность броуновских частиц, взвешенных в жидкости. Другим примером является обычный идеальный газ в силовом поле. Если $\boldsymbol{F}$ — сила, действующая на частицу «газа» в силовом поле, то потенциальная энергия ее в этом поле будет $\varepsilon_p = -Fx$. (Предполагается, что ось X направлена в сторону действующей силы.) Если состояние стационарно, то концентрация частиц «газа» меняется в пространстве в соответствии с формулой Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} = n_0 e^{\frac{Fx}{kT}}. \tag{91.2}$$

Но микропроцессы не прекращаются даже тогда, когда состояние стационарно. Поскольку есть градиент концентрации, в газе происходит диффузия. Диффузионный поток в положительном направлении оси X определяется выражением $\Gamma_{\text{диф}} = -D\,dn/dx$. А так как «газ» находится в силовом поле, то существует также и «силовой поток» молекул с плотностью $\Gamma_{\text{сил}} = BFn$. В состоянии равновесия должно быть

$$-D\frac{dn}{dx} + BFn = 0.$$

Подставляя сюда выражение (91.2), получаем после сокращения на n

$$D = kTB. \tag{91.3}$$

Это соотношение между коэффициентом диффузии и подвижностью частицы было установлено Эйнштейном и носит его имя.

§ 92. Концентрационная диффузия в газах

1. Рассмотрим теперь смесь двух различных газов с концентрациями n_1 и n_2, изменяющимися в направлении оси X. Давление и температура смеси предполагаются постоянными, так что общая концентрация $n = n_1(x) + n_2(x)$ — одна и та же во всем газе. Диффузионные потоки газов определяются выражениями

$$\Gamma_1 = -D_{12}\frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D_{21}\frac{dn_2}{dx},$$

где D_{12} — *коэффициент диффузии газа 1 в газ 2, а* D_{21} — *коэффициент диффузии газа 2 в газ 1*. Благодаря наличию диффузионных потоков на тепловое движение газов накладывается упорядоченное движение их в направлении оси X. Скорости такого упорядоченного движения обозначим $\boldsymbol{u}_1$ и $\boldsymbol{u}_2$. Согласно соотношению Эйнштейна (91.3) вычисление коэффициентов диффузии D_{12} и D_{21} сводится к вычислению подвижностей молекул газов. Этим методом мы и воспользуемся.

2. Вычислим подвижность B_1 молекул первого газа. Для этого рассмотрим какую-либо одну молекулу этого газа, которую назовем молекулой 1. Решим сначала следующую задачу. Какая постоянная сила $\boldsymbol{F}_1$ должна действовать на молекулу 1, чтобы поддерживать ее регулярное движение с постоянной скоростью $\boldsymbol{u}_1$? Если эта сила будет найдена, то подвижность B_1 найдется из соотношения $\boldsymbol{u}_1 = B_1\boldsymbol{F}_1$. Ясно, что сила $\boldsymbol{F}_1$ в среднем должна уравновешиваться силами ударов, действующими на молекулу 1 при столкновениях. При ее вычислении можно отвлечься от изменения концентраций n_1 и n_2 в пространстве и считать эти концентрации постоянными. Тогда столкновения молекулы 1 с молекулами того же (первого) газа можно не принимать во внимание. Они движутся с той же упорядоченной скоростью $\boldsymbol{u}_1$, а потому столкновения с ними не вносят никакого вклада в величину интересующей нас силы. Надо учесть столкновения только с молекулами второго газа.

Пусть z_{12} — число столкновений, претерпеваемых молекулой 1 в одну секунду с молекулами второго газа, а $\Delta\boldsymbol{p}_1$ — изменение ее импульса при одном столкновении. Полное изменение импульса молекулы 1 в одну секунду в результате столкновений с молекулами второго газа будет $z_{12}\Delta\boldsymbol{p}_1$. Если у этой величины изменить знак и усреднить ее по всем столкновениям, то мы и получим интересующую нас силу $\boldsymbol{F}_1$. Среднее значение произведения двух величин, вообще говоря, нельзя заменять произведением средних значений этих величин. Однако, если сделать такую замену, то это может сказаться только на несущественном численном коэффициенте порядка единицы. Поэтому в целях упрощения вычислений примем $\boldsymbol{F}_1 = -\overline{z}_{12}\langle\Delta\boldsymbol{p}_1\rangle$. Средее число столкновений $\overline{z}_{12}$ дается выражением (86.8). Что касается величины $\Delta\boldsymbol{p}_1$, то при усреднении выпадет та часть ее, которая связана с тепловым движением. Поэтому от теплового движения молекулы 1 можно отвлечься и написать $\langle\Delta\boldsymbol{p}_1\rangle = m_1\langle\Delta\boldsymbol{u}_1\rangle$. Точно так же можно отвлечься от теплового движения молекулы 2, с которой сталкивается молекула 1. Таким образом, задача свелась к рассмотрению столкновения двух молекул с массами m_1 и m_2, которые в лабораторной системе отсчета движутся со скоростями $\boldsymbol{u}_1$ и $\boldsymbol{u}_2$. Центр масс этих молекул движется со скоростью $\boldsymbol{V} = \dfrac{m_1\boldsymbol{u}_1 + m_2\boldsymbol{u}_2}{m_1+m_2}$. Если молекулы считать идеально упругими шарами, то в системе центра масс они рассеиваются сферически симметрично (см. задачу к § 87). Это означает, что в системе центра масс средние скорости упорядоченного движения молекул после столкновения равны нулю. Значит, в лабораторной системе обе эти скорости будут равны $\boldsymbol{V}$. Поэтому для среднего изменения скорости $\boldsymbol{u}_1$ при столкновении получим

$$\langle\Delta\boldsymbol{u}_1\rangle = \boldsymbol{V} - \boldsymbol{u}_1 = \frac{m_2(\boldsymbol{u}_2 - \boldsymbol{u}_1)}{m_1+m_2},$$

а потому

$$\boldsymbol{F}_1 = \overline{z}_{12}\frac{m_1 m_2(\boldsymbol{u}_1 - \boldsymbol{u}_2)}{m_1+m_2} = \overline{z}_{12}\mu(\boldsymbol{u}_1 - \boldsymbol{u}_2), \qquad (92.1)$$

где μ — приведенная масса.

Заметим, между прочим, что если бы мы рассматривали столкновения молекулы 1 с молекулами первого газа, то мы пришли бы к такому выражению, в котором вместо массы m_2 стояла бы масса m_1, а вместо разности $\boldsymbol{u}_1 - \boldsymbol{u}_2$ — разность $\boldsymbol{u}_1 - \boldsymbol{u}_1$, т. е. нуль. Это лишний раз доказывает, что столкновения с молекулами первого газа можно не принимать во внимание.

Учтем теперь, что $n_1\boldsymbol{u}_1 + n_2\boldsymbol{u}_2 = 0$. Если бы это было не так, то нарушилось бы постоянство полной концентрации частиц n, что привело бы к макроскопическому движению всего газа. С учетом этого

$$\boldsymbol{F}_1 = \frac{n}{n_2}\,\mu\bar{z}_{12}\boldsymbol{u}_1,$$

а потому

$$B_1 = \frac{n_2}{n\mu\bar{z}_{12}}.$$

Подставляя сюда значение $\overline{z_{12}}$ из (86.8), получим

$$B_1 = \frac{1}{\mu n\sigma_{12}\sqrt{\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}}}. \tag{92.2}$$

Формула Эйнштейна (91.3) окончательно дает

$$D_{12} = D_{21} = \frac{kT}{\mu n\sigma_{12}\sqrt{\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}}}. \tag{92.3}$$

В формулу (92.3) не входят ни n_1, ни n_2. Отсюда следует, что *коэффициент концентрационной диффузии газов не зависит от концентрации компонентов газовой смеси*. Этот вывод подтверждается опытом.

§ 93. Броуновское движение как процесс диффузии

1. В § 64 теория броуновского движения строилась на основе рассмотрения движения *одной частицы*. Но к этому явлению можно подойти с другой точки зрения. Можно рассматривать совокупность одинаковых броуновских частиц в жидкости как некоторый «газ», заполняющий пространство. При наличии градиентов концентрации в таком газе из-за броуновского движения будет происходить диффузия. Можно выразить коэффициент диффузии D через средний квадрат смещения броуновской частицы, которое она претерпевает за определенное время τ. Если в полученное соотношение вместо D подставить его выражение по формуле Эйнштейна (91.3), то в результате должна получиться основная формула теории броуновского движения (64.4). Целью настоящего параграфа и является рассмотрение теории броуновского движения с этой точки зрения.

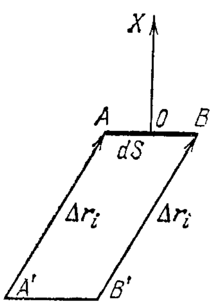

Рис. 85.

Пусть в однородной жидкости в отсутствие внешних силовых полей распределены тождественные броуновские частицы с концентрацией $n(x)$, меняющейся только в направлении оси X. Вычислим диффузионный поток Γ таких частиц через произвольное сечение, перпендикулярное к оси X. Возьмем в этом сечении бесконечно малую площадку dS (рис. 85). Выделим группу броуновских частиц, которые за время τ смещаются на один и тот же вектор $\Delta\boldsymbol{r}_i$. Пусть будет велика не только полная концентрация броуновских частиц n, но и концентрация их $n_i(x)$ в каждой группе. Число частиц i-й группы dN_i, проходящих через площадку dS за время τ, будет равно числу их в косом цилиндре $ABB\,A'$ с основанием AB и образующей $\Delta\boldsymbol{r}_i$, т. е.

$$dN_i = \int n_i(x)\,dV.$$

Линейные размеры площадки dS можно выбрать малыми по сравнению с $\Delta\boldsymbol{r}_i$. Тогда элемент объема dV можно представить в виде $dV = dS\,dx$ и написать

$$dN_i = dS\int n_i(x)\,dx = dS\int\limits_{-\Delta x_i}^{0} n_i(x_0 + \xi)\,d\xi,$$