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

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

Формула Эйнштейна (91.3) окончательно дает

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

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.

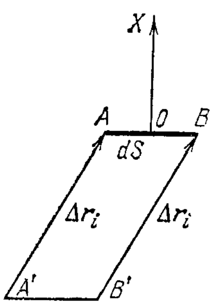

Рис. 85.

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

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

где x_0 — координата центра O площадки dS. Выбрав τ, а следовательно, и Δx_i достаточно малыми, разложим функцию $n_i(x_0+\xi)$ по степеням ξ и оборвем это разложение на линейном члене. Тогда

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

или после интегрирования

$$dN_i = dS\left[n_i\Delta x_i - \frac{1}{2}\frac{dn_i}{dx}(\Delta x_i)^2\right].$$

Аргумент x_0 мы опустили, предполагая, что концентрация n_i и ее производная dn_i/dx берутся в центре площадки dS.

Избыток dN броуновских частиц, проходящих через площадку dS в положительном направлении оси X, над числом частиц, проходящих в противоположном направлении, найдется суммированием предыдущего выражения по всем группам частиц:

$$dN = dS\sum_i n_i\Delta x_i - \frac{dS}{2}\sum_i \frac{dn_i}{dx}(\Delta x_i)^2.$$

Среднее значение первой суммы равно нулю. Действительно, концентрации n_i относятся к центру площадки dS, а смещения броуновских частиц в положительном и отрицательном направлениях равновероятны. Для вычисления второй суммы заметим, что по определению среднего

$$n\langle\Delta x^2\rangle = \sum n_i(\Delta x_i)^2.$$

Величины Δx_i, как независимые параметры, не зависят от x. Средний квадрат смещения $\langle\Delta x^2\rangle$ также не может зависеть от x ввиду однородности жидкости и отсутствия силовых полей. Поэтому дифференцирование предыдущего соотношения по x дает

$$\langle\Delta x^2\rangle\frac{dn}{dx} = \sum \frac{dn_i}{dx}(\Delta x_i)^2.$$

В результате для среднего значения $d\bar{N}$ получаем

$$d\bar{N} = -\,dS\,\frac{\langle\Delta x^2\rangle}{2}\frac{dn}{dx}.$$

Чтобы найти средний диффузионный поток броуновских частиц Γ, надо эту величину разделить на dS и τ. Таким путем получаем

$$\Gamma = -\frac{\langle\Delta x^2\rangle}{2\tau}\frac{dn}{dx}. \tag{93.1}$$

Отсюда видно, что выравнивание концентраций броуновских частиц можно рассматривать как *процесс диффузии* с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{1}{2}\frac{\langle\Delta x^2\rangle}{\tau}. \tag{93.2}$$

2. Так как по своему смыслу коэффициент диффузии D не может зависеть от произвольно выбранного времени τ, то уже из формулы (93.2) видно, что $\langle\Delta x^2\rangle \sim \tau$. Эта зависимость была проверена Перреном в опытах, описанных в § 64. Далее, используя формулу (91.3), получаем

$$\langle\Delta x^2\rangle = 2kTB\tau. \tag{93.3}$$

Это — основная формула теории броуновского движения. Она отличается от формулы (64.4) только обозначениями. Правда, в формуле (64.4) речь шла о смещениях *одной и той же частицы* в последовательные и равные друг другу промежутки времени. Формула же (93.3) предполагает, что происходят одновременные смещения *множества броуновских частиц*. Однако ввиду тождественности броуновских частиц и однородности жидкости между этими смещениями по существу нет разницы.

Если ввести средний квадрат полного смещения броуновской частицы, то получится

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau}. \tag{93.4}$$

3. Формулы (93.2) и (93.4), конечно, справедливы и для диффузии молекул газа или жидкости. Однако, точное вычисление коэффициента диффузии по этим формулам здесь практически невозможно. Для этого надо было бы точно знать средний квадрат смещения молекулы за время τ. Практически возможны лишь приближенные оценки. Оценим, например, с помощью формулы (93.4) коэффициент самодиффузии молекул газа. Упрощая расчет, будем считать, что время между двумя последовательными столкновениями молекулы одно и то же. Возьмем его в качестве τ. Кроме того, будем считать, что и смещение молекулы между двумя последовательными столкновениями одно и то же и равно $\lambda = \bar{v}\tau$. Подставляя в формулу (93.4) $\langle \Delta r^2 \rangle = \lambda^2$, получим

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau} = \frac{\lambda \bar{v} \tau}{6\tau} = \frac{1}{6}\lambda \bar{v}.$$

Этот результат отличается от ранее выведенной формулы (90.3) численным множителем $^1/_2$.

§ 94. Термическая диффузия в газах

1. Если концы прямолинейной трубы, заполненной однородной смесью двух различных газов, имеют разные температуры, то вдоль трубы возникают диффузионные потоки этих газов, направленные в противоположные стороны. Направления потоков определяются следующим правилом. Если массы молекул m_1 и m_2 не слишком близки, то более массивные молекулы стремятся перейти в более холодные области, а менее массивные — в более нагретые. Если же m_1 и m_2 почти одинаковы, но молекулы имеют разные размеры, то в холодные области устремляются более крупные молекулы, а в теплые — менее крупные. Описанное явление называется *термической диффузией* или, короче, *термодиффузией*.

С феноменологической точки зрения возникновение потока частиц под влиянием градиента температуры совершенно естественно. Термодиффузия при наличии температурного градиента возникает вследствие столкновений между разнородными молекулами. Однако более конкретное наглядное толкование этого явления весьма затруднительно. Это, по-видимому, имеет глубокие основания. Направление термодиффузионного потока существенно зависит от характера взаимодействия между молекулами. Например, если молекулы считать силовыми центрами, отталкивающимися друг от друга по закону $F \sim 1/r^\nu$, то, как показывает строгая теория,