

НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ *1

Самые старые определения истинной величины молекул основывались на кинетической теории газов, тогда как физические явления, наблюдаемые в жидкостях, до сих пор не были использованы для нахождения этих величин. Это, несомненно, объясняется теми донныне непреодолимыми трудностями, которые препятствуют развитию подробной молекулярно-кинетической теории жидкостей. В этой работе должно быть показано, что величина молекул растворенного вещества в слабом недиссоциированном растворе может быть определена по внутреннему трению раствора и чистого растворителя и по диффузии растворенного вещества в растворителе, если объем молекулы растворенного вещества велик по сравнению с объемом молекулы растворителя. Такого рода растворенная молекула по своей подвижности в растворе и по влиянию на внутреннее трение последнего ведет себя подобно твердому телу, взвешенному в растворителе. Поэтому к движению растворителя в непосредственной близости от молекулы можно применить гидродинамические уравнения, в которых жидкость рассматривается как однородная, так что молекулярная структура ее не принимается во внимание. При этом растворенные молекулы мы будем считать твердыми шариками.

* *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Bern: Buchdruck. K. J. Wyss. (Inaugural dissertation. Zürich Universität), 1905. [Работа с Дополнением напечатана также в «Annalen der Physik» (1906, 19, 289—306). — *Ред.*]

¹ Перевод статьи помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936. В статью внесены исправления согласно поправке Эйнштейна (Ann. Phys., 1911, 34, 591, 592). — *Прим. ред.*

§ 1. О влиянии взвешенного в жидкости очень малого шара на ее движение

Будем рассматривать несжимаемую однородную жидкость с коэффициентом трения k , составляющие скорости которой u, v, w заданы как функции координат x, y, z и времени. Разложим функции u, v, w около произвольной точки x_0, y_0, z_0 в ряд Тэйлора по степеням $x - x_0, y - y_0, z - z_0$ и ограничим такую малую область G вокруг этой точки, что в ее пределах можно учитывать только линейные члены этого разложения. Движение находящейся в G жидкости может быть тогда представлено, как известно, в виде суперпозиции трех движений, а именно:

- 1) параллельного переноса всех частиц жидкости без изменения их относительного положения;
- 2) вращения жидкости без изменения относительного положения ее частиц и
- 3) деформации по трем взаимно-перпендикулярным направлениям (главные оси расширения).

Представим себе, что в области G находится твердое сферическое тело с центром в точке x_0, y_0, z_0 , размеры которого малы по сравнению с размерами области. Допустим далее, что рассматриваемое движение происходит так медленно, что можно пренебречь кинетической энергией шара и жидкости. Предположим еще, что составляющие скорости элемента поверхности шара и частиц жидкости, находящихся в непосредственной близости к нему, совпадают, т. е. что в переходном слое (который считается непрерывным) коэффициент внутреннего трения везде конечен.

Совершенно очевидно, что шар участвует непосредственно в движениях 1 и 2, не изменяя движения соседних частиц жидкости, так как жидкость движется здесь как твердое тело, а также благодаря тому, что мы пренебрегаем действием инерции.

Однако движение 3 будет изменено присутствием шара, и наша ближайшая задача заключается в исследовании влияния присутствия шара на это движение жидкости. Будем рассматривать движение 3 в системе координат, оси которой параллельны главным осям деформации, и положим

$$\begin{aligned}x - x_0 &= \xi, \\y - y_0 &= \eta, \\z - z_0 &= \zeta,\end{aligned}$$

так что в отсутствие шара это движение можно было бы представить уравнениями

$$\begin{aligned}u_0 &= A\xi, \\v_0 &= B\eta, \\w_0 &= C\zeta,\end{aligned} \tag{1}$$

где постоянные A , B , C вследствие несжимаемости жидкости удовлетворяют условию:

$$A + B + C = 0. \quad (2)$$

Если теперь в точке x_0 , y_0 , z_0 находится твердый шар радиуса P , то вблизи от него движение жидкости изменяется. В дальнейшем мы для удобства будем считать радиус P «конечным», а значения ξ , η , ζ , для которых движение жидкости значительно не изменяется присутствием шара, — «бесконечно большими».

Прежде всего, очевидно, что, благодаря симметрии рассматриваемого движения, шар не может иметь ни поступательного перемещения, ни вращения, и мы получаем следующие граничные условия:

$$u = v = w = 0 \text{ при } \rho = P,$$

где положено

$$\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} > 0.$$

Здесь u , v , w означают уже составляющие скорости рассматриваемого (т. е. измененного шаром) движения. Положив

$$\begin{aligned} u &= A\xi + u_1, \\ v &= B\eta + v_1, \\ w &= C\zeta + w_1, \end{aligned} \quad (3)$$

мы получим, что скорости u_1 , v_1 , w_1 на бесконечности должны исчезать, так как движение, описываемое последними уравнениями, должно переходить на бесконечности в движение, представляемое уравнениями (1).

Функции u , v , w должны удовлетворять уравнениям гидродинамики с учетом внутреннего трения, но при пренебрежении инерцией. Таким образом, имеем уравнения ²:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial \xi} &= k\Delta u, & \frac{\partial p}{\partial \eta} &= k\Delta v, & \frac{\partial p}{\partial \zeta} &= k\Delta w, \\ \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где Δ означает оператор

$$\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}$$

и p — гидростатическое давление.

² G. Kirchhoff. Vorlesungen über mathematische Physik. Mechanik. (См.: Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962.—Ред.)

Формулы (1) являются решениями уравнений (4), а эти последние линейны; поэтому величины u_1, v_1, w_1 , согласно (3), также должны удовлетворять уравнениям (4). Величины u_1, v_1, w_1 и p я определил по методу Кирхгофа³, изложенному в § 4 его цитированной работы, и нашел:

$$\begin{aligned}
 p &= -\frac{5}{3} kP^3 \left\{ A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\} + \text{const}, \\
 u &= A\xi - \frac{5}{3} P^3 A \frac{\xi}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \xi}, \\
 v &= B\eta - \frac{5}{3} P^3 B \frac{\eta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \eta}, \\
 w &= C\zeta - \frac{5}{3} P^3 C \frac{\zeta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \zeta},
 \end{aligned} \tag{5}$$

³ «Из уравнений (9) следует, что $\Delta p = 0$. Допустим, что p соответствует этому условию, и определим функцию V так, чтобы она удовлетворяла уравнению

$$\Delta V = \frac{1}{k} p,$$

тогда уравнения (9) будут удовлетворены, если мы положим

$$u = \frac{\partial V}{\partial \xi} + u', \quad v = \frac{\partial V}{\partial \eta} + v', \quad w = \frac{\partial V}{\partial \zeta} + w',$$

и выберем u', v', w' так, чтобы $\Delta u' = 0, \Delta v' = 0, \Delta w' = 0$ и

$$\frac{\partial u'}{\partial \xi} + \frac{\partial v'}{\partial \eta} + \frac{\partial w'}{\partial \zeta} = -\frac{1}{k} p.$$

Если положить теперь

$$\frac{p}{k} = 2c \frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial \xi^2}$$

и в соответствии с этим

$$V = c \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} + b \frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial \xi^2} + \frac{a}{2} \left(\xi^2 - \frac{\eta^2}{2} - \frac{\zeta^2}{2} \right)$$

и

$$u' = -2c \frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial \xi}, \quad v' = 0, \quad w' = 0,$$

то постоянные a, b, c определяются из условия, что при $\rho = P, u = v = w = 0$. Наложением этих трех решений и получается решение, выражаемое соотношениями (5) и (5а).

где

$$D = A \left\{ \frac{5}{6} P^3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} + \frac{1}{6} P^5 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} \right\} + B \left\{ \frac{5}{6} P^3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \eta^2} + \frac{1}{6} P^5 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} \right\} + \\ + C \left\{ \frac{5}{6} P^3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{6} P^5 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\}. \quad (5a)$$

Легко показать, что выражения (5) будут решениями уравнений (4). Действительно, имея в виду, что

$$\Delta \xi = 0, \quad \Delta \frac{1}{\rho} = 0, \quad \Delta \rho = \frac{2}{\rho}$$

и

$$\Delta \left(\frac{\xi}{\rho^3} \right) = - \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \Delta \left(\frac{1}{\rho} \right) \right\} = 0,$$

получаем:

$$k \Delta u = -k \frac{\partial}{\partial \xi} (\Delta D) = \\ = -k \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{5}{3} P^3 A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + \frac{5}{3} P^3 B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + \frac{5}{3} P^3 C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\}.$$

Но, согласно первому из соотношений (5), последнее полученное выше выражение тождественно с $\frac{d\rho}{d\xi}$. Подобным же образом можно показать, что второе и третье уравнение (4) также удовлетворяются. Далее получаем:

$$\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} = \\ = (A + B + C) + \frac{5}{3} P^3 \left\{ A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\} - \Delta D$$

Но согласно равенству (5a)

$$\Delta D = \frac{5}{3} P^3 \left\{ A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\},$$

откуда следует, что последнее из уравнений (4) также удовлетворяется. Что касается граничных условий, то прежде всего при бесконечно большом ρ наши уравнения для u , v , w переходят в уравнения (1). Подставляя

значения D из (5а) во второе из соотношений (5), получаем:

$$u = A\xi - \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho^5} \xi (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2) + \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho^7} \xi (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2) - \frac{P^5}{\rho^5} A\xi. \quad (6)$$

Отсюда видно, что при $\rho = P$ u обращается в нуль. То же самое следует на основании симметрии для v и w . Таким образом доказано, что выражения (5) удовлетворяют как уравнениям (4), так и граничным условиям задачи.

Можно также показать, что выражения (5) будут единственными решениями уравнений (4) при данных граничных условиях задачи. Здесь мы укажем только ход доказательства. Пусть в ограниченном пространстве составляющие скорости u, v, w жидкости удовлетворяют уравнениям (4). Если существует еще другое решение U, V, W уравнений (4), такое, что на границах рассматриваемого пространства $U = u, V = v, W = w$, то $(U - u, V - v, W - w)$ также будет решением уравнений (4), при котором составляющие скорости на границах пространства обращаются в нуль. Таким образом, жидкость, находящаяся в рассматриваемом объеме, не совершает никакой механической работы. Мы пренебрегаем кинетической энергией жидкости, так что работа, превращающаяся в рассматриваемом пространстве в теплоту, также равна нулю. Отсюда заключаем, что во всем пространстве, если только оно ограничено, хотя бы частично, неподвижными стенками, должно быть: $u = u_1, v = v_1, w = w_1$. Путем перехода к пределу этот результат может быть распространен также и на тот случай, когда рассматриваемое пространство, так же как в нашем случае, бесконечно. Таким образом, можно доказать, что найденное выше решение представляет собой единственное решение задачи.

Построим вокруг точки x_0, y_0, z_0 шар радиуса R , и пусть величина R бесконечно велика по сравнению с P ; вычислим энергию, которая превращается (за единицу времени) в теплоту в жидкости, находящейся внутри этого шара. Эта энергия равна механической работе, совершаемой над жидкостью. Обозначая составляющие давления, действующего на поверхность сферы радиуса R , через X_n, Y_n, Z_n , получаем:

$$W = \int (X_n u + Y_n v + Z_n w) ds,$$

где интеграл распространяется на всю поверхность шара радиуса R . При этом:

$$X_n = - \left(X_\xi \frac{\xi}{\rho} + X_\eta \frac{\eta}{\rho} + X_\zeta \frac{\zeta}{\rho} \right),$$

$$Y_n = - \left(Y_\xi \frac{\xi}{\rho} + Y_\eta \frac{\eta}{\rho} + Y_\zeta \frac{\zeta}{\rho} \right),$$

$$Z_n = - \left(Z_\xi \frac{\xi}{\rho} + Z_\eta \frac{\eta}{\rho} + Z_\zeta \frac{\zeta}{\rho} \right),$$

где

$$X_\xi = p - 2k \frac{\partial u}{\partial \xi}, \quad Y_\zeta = Z_\eta = -k \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} + \frac{\partial w}{\partial \eta} \right),$$

$$Y_\eta = p - 2k \frac{\partial v}{\partial \eta}, \quad Z_\xi = X_\zeta = -k \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \zeta} \right),$$

$$Z_\zeta = p - 2k \frac{\partial w}{\partial \zeta}, \quad X_\eta = Y_\xi = -k \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial \xi} \right).$$

Выражения для u , v , w можно упростить, если принять во внимание, что при $\rho = R$ члены с множителем P^5/ρ^5 исчезают по сравнению с членами, содержащими P^3/ρ^3 . Поэтому мы полагаем:

$$u = A\xi - \frac{5}{2} P^3 \frac{\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5},$$

$$v = B\eta - \frac{5}{2} P^3 \frac{\eta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}, \quad (6a)$$

$$w = C\zeta - \frac{5}{2} P^3 \frac{\zeta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}.$$

Для p из первого уравнения (5), по той же причине, имеем

$$p = -5kP^3 \frac{A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2}{\rho^5} + \text{const.}$$

Прежде всего получаем:

$$X_\xi = -2kA + 10kP^3 \frac{A\xi^2}{\rho^5} - 25kP^3 \frac{\xi^2(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$

$$X_\eta = 5kP^3 \frac{(A+B)\xi\eta}{\rho^5} - 25kP^3 \frac{\xi\eta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$

$$X_\zeta = 5kP^3 \frac{(A+C)\xi\zeta}{\rho^5} - 25kP^3 \frac{\xi\zeta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$

и отсюда:

$$X_n = 2Ak \frac{\xi}{\rho} - 5AkP^3 \frac{\xi}{\rho^4} + 20kP^3 \frac{\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^6}.$$

Путем циклической перестановки получим и соответствующие выражения для Y_n и Z_n ; пренебрегая всеми членами, содержащими отношение

P/ρ^2 в степени выше третьей, получаем:

$$X_n u + Y_n v + Z_n w = \frac{12k}{\rho} (A^2 \xi^2 + B^2 \eta^2 + C^2 \zeta^2) - \\ - 5k \frac{P^3}{\rho^4} (A^2 \xi^2 + \dots) + 15k \frac{P^3}{\rho^6} (A^2 \xi^2 + \dots)^2.$$

Интегрируя по всей сфере и принимая во внимание, что

$$\int ds = 4\pi R^2, \\ \int \xi^2 ds = \int \eta^2 ds = \int \zeta^2 ds = \frac{4}{3} \pi R^4, \\ \int \xi^4 ds = \int \eta^4 ds = \int \zeta^4 ds = \frac{4}{5} \pi R^6, \\ \int \eta^2 \zeta^2 ds = \int \zeta^2 \xi^2 ds = \int \xi^2 \eta^2 ds = \frac{4}{15} \pi R^6, \\ \int (A^2 \xi^2 + B^2 \eta^2 + C^2 \zeta^2)^2 ds = \frac{8}{15} \pi R^6 (A^2 + B^2 + C^2),$$

получаем:

$$W = \frac{8}{3} \pi R^3 k \delta^2 - \frac{4}{3} \pi P^3 k \delta^2 = 2\delta^2 k \left(V + \frac{\Phi}{2} \right), \quad (7)$$

где мы положили:

$$\delta^2 = A^2 + B^2 + C^2,$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi P^3.$$

Если бы взвешенного шара не было вовсе ($\Phi = 0$), то в объеме V поглощалась бы энергия

$$W_0 = 2\delta^2 k V. \quad (7a)$$

Таким образом, благодаря присутствию шара, поглощаемая энергия уменьшается на $\delta^2 k \Phi^4$.

⁴ Здесь в оригинале была фраза:

«К сожалению, непосредственное влияние взвешенных шаров на величину поглощаемой энергии было бы таким, как если бы присутствие шаров совсем не меняло движения окружающей их жидкости».

Эта фраза потеряла смысл после внесения в статью исправлений — *Прим. ред.*

§ 2. Вычисление коэффициента трения жидкости, в которой взвешено очень много беспорядочно распределенных малых шаров

В предыдущем параграфе мы рассматривали случай, когда в некоторой области G указанного выше порядка величины взвешен очень малый по сравнению с размерами области шар, и исследовали его влияние на движение жидкости. Допустим теперь, что в области G беспорядочно распределено бесконечно много одинаковых шаров, но радиус их так мал, что весь занимаемый ими объем мал по сравнению с областью G . Число шаров, приходящихся на единицу объема, пусть будет n , и мы допустим, что это число всюду в жидкости с достаточной точностью постоянно.

Будем исходить опять из движения однородной жидкости без взвешенных в ней шаров и рассмотрим, как и прежде, самый общий случай расширения. Когда шары отсутствуют, можно — путем соответствующего выбора системы координат — представить составляющие скорости u_0 , v_0 , w_0 в произвольной точке x , y , z области G в виде:

$$u_0 = Ax,$$

$$v_0 = By,$$

$$w_0 = Cz,$$

причем

$$A + B + C = 0.$$

Взвешенный в точке x_v , y_v , z_v шар влияет на это движение согласно уравнению (6). Средние расстояния между соседними шарами мы считаем очень большими по сравнению с их радиусами и, следовательно, добавочные составляющие скорости, происходящие от всех шаров, очень малы по сравнению с u_0 , v_0 , w_0 ; поэтому, учитывая влияние взвешенных шаров и пренебрегая членами высших порядков, получаем для составляющих скоростей u , v , w в жидкости следующие выражения:

$$u = Ax - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{A\xi_v}{\rho_v} \right\},$$

$$v = By - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\eta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\eta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{B\eta_v}{\rho_v} \right\}, \quad (8)$$

$$w = Cz - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\xi_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\xi_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{C\xi_v}{\rho_v} \right\},$$

где суммирование распространяется на все шары в области G , причем:

$$\begin{aligned} \xi_v &= x - x_v, \\ \eta_v &= y - y_v, & \rho_v &= \sqrt{\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2}, \\ \zeta_v &= z - z_v, \end{aligned}$$

Здесь x_v, y_v, z_v означают координаты центров шаров. Из равенств (7) и (7а) мы заключаем далее, что присутствие каждого шара — с точностью до бесконечно малой величины высшего порядка — вызывает увеличение количества теплоты в единицу времени на $\delta^2 k \Phi$ и что энергия, превращающаяся в единице объема в теплоту, равна:

$$W = 2\delta^2 k + n\delta^2 k \Phi,$$

или

$$W = 2\delta^2 k \left(1 + \frac{\Phi}{2} \right), \tag{76}$$

где Φ — доля объема, занимаемая шарами.

Чтобы из равенства (76) определить коэффициент трения рассматриваемой нами неоднородной смеси жидкости и взвешенных в ней шаров (в дальнейшем называемой кратко «смесью»), нужно еще учесть, что A, B, C не являются коэффициентами деформации жидкости, которое описывается формулами (8). Обозначим коэффициенты деформации смеси через A^*, B^*, C^* . Из соображений симметрии следует, что направления главных деформаций смеси параллельны направлениям A, B, C , т. е. координатным осям. Переписывая формулы (8) в виде:

$$\begin{aligned} u &= Ax + \Sigma u_v, \\ v &= By + \Sigma v_v, \\ w &= Cz + \Sigma w_v, \end{aligned}$$

получаем:

$$A^* = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} = A + \sum \left(\frac{\partial u_v}{\partial x} \right)_{x=0} = A - \sum \left(\frac{\partial u_v}{\partial x_v} \right)_{x=0}.$$

Исключая из рассмотрения области, непосредственно прилегающие к отдельным шарам, мы можем отбросить вторые и третьи члены в выражениях

для u, v, w и тогда получим при $x = y = z = 0$ значения:

$$\left. \begin{aligned} u_v &= -\frac{5}{2} \frac{P^3}{r_v^2} \frac{x_v (Ax_v^2 + By_v^2 + Cz_v^2)}{r_v^3}, \\ v_v &= -\frac{5}{2} \frac{P^3}{r_v^2} \frac{y_v (Ax_v^2 + By_v^2 + Cz_v^2)}{r_v^3}, \\ w_v &= -\frac{5}{2} \frac{P^3}{r_v^2} \frac{z_v (Ax_v^2 + By_v^2 + Cz_v^2)}{r_v^3}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где мы положили

$$r_v = \sqrt{x_v^2 + y_v^2 + z_v^2} > 0.$$

Суммирование мы распространяем на весь объем шара K весьма большого радиуса R , центр которого лежит в начале координат. Считая далее *беспорядочно* распределенные шары *равномерно* распределенными и беря вместо суммы интеграл, мы получаем:

$$A^* = A - n \int_K \frac{\partial u_v}{\partial x_v} dx_v dy_v dz_v = A - n \int \frac{u_v x_v}{r_v} ds,$$

где последний интеграл распространяется на поверхность шара K . Принимая во внимание формулы (9), находим:

$$A^* = A - \frac{5}{2} \frac{P^3}{R^6} n \int x_0^2 (Ax_0^2 + By_0^2 + Cz_0^2) ds = A - n \left(\frac{4}{3} \pi P^3 \right) A = A (1 - \varphi).$$

Аналогично получаем:

$$B^* = B(1 - \varphi),$$

$$C^* = C(1 - \varphi).$$

Положив теперь

$$\delta^{*2} = A^{*2} + B^{*2} + C^{*2},$$

мы получим с точностью до бесконечно малой высшего порядка:

$$\delta^{*2} = \delta^2 (1 - 2\varphi).$$

Мы нашли, таким образом, выражение для количества теплоты, образующейся в единице объема и за единицу времени:

$$W = 2\delta^2 k \left(1 + \frac{\varphi}{2} \right).$$

Если обозначить коэффициент трения смеси через k^* , то

$$W^* = 2\delta^{*2}k^*.$$

Пренебрегая бесконечно малыми высшего порядка, из трех последних уравнений получаем:

$$k^* = k(1 + 2,5\varphi).$$

Итак, мы пришли к следующему результату.

Если в жидкости взвешены очень малые твердые шары, то коэффициент внутреннего трения возрастает благодаря этому на величину, пропорциональную отношению общего объема, занимаемого всеми шарами, ко всему объему жидкости, в предположении, что этот общий объем, занимаемый шарами, очень мал.

§ 3. Об объеме растворенного вещества, с большим по сравнению с растворителем молекулярным объемом

Пусть имеется разбавленный раствор вещества, которое в растворе не диссоциирует. Пусть молекула растворенного вещества велика по сравнению с молекулой растворителя и имеет вид твердого шара радиуса P . Мы можем тогда применить к этому случаю результат, полученный в § 2. Если через k^* обозначить коэффициент трения раствора и через k коэффициент трения чистого растворителя, то

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2,5\varphi,$$

где φ — общий объем молекул, находящихся в единице объема.

Вычислим φ для однопроцентного раствора сахара в воде. По наблюдениям Буркхарда (таблицы Ландольта — Бёрнштейна), для однопроцентного водного раствора сахара $k^*/k = 1,0245$ (при 20°C); отсюда $\varphi = 0,0245$ для (почти в точности) $0,01$ г сахара. Таким образом, один грамм растворенного в воде сахара оказывает на коэффициент трения такое же влияние, как взвешенные в воде малые твердые шары с общим объемом в $0,98 \text{ см}^3$. При этом рассмотрении пренебрегается влияние растворенного сахара на внутреннее трение растворителя, соответствующее осмотическому давлению.

Вспомним теперь, что 1 г твердого сахара имеет объем $0,61 \text{ см}^3$. Этой же величине должен быть равен также и удельный объем сахара s , находящегося в растворе, если раствор сахара рассматривать как смесь воды и сахара в растворенном виде. Плотность однопроцентного водного раство-

ра сахара (отнесенная к воде при той же температуре) при $17,5^\circ$ равна 1,00388. Поэтому, пренебрегая разницей в плотности воды при 4° и при $17,5^\circ$, имеем:

$$\frac{1}{1,00388} = 0,99 + 0,01s,$$

откуда

$$s = 0,61.$$

Таким образом, в то время как раствор сахара по своей плотности ведет себя как смесь воды и твердого сахара, влияние на внутреннее трение в полтора раза больше, чем то, которое получилось бы от примешивания равного количества сахара. Мне кажется, что с точки зрения молекулярной теории этот результат нельзя объяснить иначе, как только допустив, что находящаяся в растворе молекула сахара уменьшает подвижность непосредственно окружающей ее воды так, что количество воды в объеме, примерно равном половине объема молекулы сахара, связано с этой молекулой.

Поэтому можно сказать, что растворенная молекула сахара (или, вернее, молекула вместе со связанной с нею водой) ведет себя в гидродинамическом отношении как шар объема $0,98 \cdot 342/N \text{ см}^3$, где 342 — молекулярный вес сахара и N — истинное число молекул в одной грамм-молекуле.

§ 4. О диффузии недиссоциированного вещества в жидком растворе

Пусть имеется такой же раствор, как и рассмотренный в предыдущем параграфе. Если на молекулу, имеющую форму шара с радиусом P , действует сила K , то она движется с некоторой скоростью ω , определяемой значением P и коэффициентом трения растворителя k . Существует соотношение⁵:

$$\omega = \frac{K}{6\pi k P}. \quad (1)$$

Это соотношение мы используем для вычисления коэффициента диффузии недиссоциированного раствора. Если p означает осмотическое давление растворенного вещества, которое рассматривается как единственная сила, которая действует в нашем разбавленном растворе, то на вещество, растворенное в единице объема, действует в направлении оси X

⁵ G. Kirchhoff. Vorlesungen über mathematische Physik. Mechanik Vorlesung 26. Уравнение (22). (См.: Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962, стр. 315.—Ред.).

сила, равная $-\frac{\partial p}{\partial x}$. Если в единице объема находится ρ грамм вещества и m означает молекулярный вес этого растворенного вещества, а N — число реальных молекул в одной грамм-молекуле, то $(\rho/m)N$ есть число (реальных) молекул в единице объема, и сила, действующая на молекулу вследствие падения концентрации, равна

$$K = -\frac{m}{\rho N} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (2)$$

Если раствор достаточно разбавлен, то осмотическое давление выражается формулой:

$$p = \frac{R}{m} \rho T, \quad (3)$$

где T — абсолютная температура и $R = 8,31 \cdot 10^7$. Из формул (1), (2) и (3) мы получаем для скорости передвижения растворенного вещества:

$$\omega = -\frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP} \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Следовательно, через единицу поперечного сечения в единицу времени проходит в направлении оси X количество вещества, равное:

$$\omega \rho = -\frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (4)$$

Отсюда для коэффициента диффузии D получаем:

$$D = \frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP}.$$

Таким образом, зная коэффициент диффузии D и коэффициент внутреннего трения растворителя, можно вычислить произведение истинного числа N молекул в одной грамм-молекуле на эффективный гидродинамический радиус P молекулы.

В этом выводе осмотическое давление рассматривалось как единственная движущая сила, действующая на отдельные молекулы, что, очевидно, не соответствует представлению молекулярно-кинетической теории, поскольку, согласно последней, осмотическое давление в данном случае следует рассматривать лишь как кажущуюся силу. Эта трудность, однако, исчезает, если учесть, что (кажущиеся) осмотические силы, соответствующие различиям в концентрации раствора, находятся в (динамическом) равновесии с равными им по величине и противоположными по направлению силами, действующими на отдельные молекулы, как это легко понять с термодинамической точки зрения.

Действующая на единицу массы осмотическая сила $-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}$ может быть уравновешена силой $-P_x$ (испытываемой отдельной растворенной молекулой), если

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} - P_x = 0.$$

Таким образом, если считать, что на растворенное вещество (на единицу массы) действуют две взаимно-уравновешивающиеся системы сил P_x и $-P_x$, то $-P_x$ уравновешивает осмотическое давление, и остается только сила P_x , численно равная осмотическому давлению, как единственная причина движения. Тем самым упомянутая трудность устраняется. Это рассуждение подробнее изложено в нашей ранее опубликованной статье⁶.

§ 5. Определение размеров молекул при помощи полученных соотношений

В § 3 нами было найдено:

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2,5\varphi = 1 + 2,5n \cdot \frac{4}{3} \pi P^3,$$

где n — число растворенных молекул в единице объема и P — эффективный гидродинамический радиус молекулы. Принимая во внимание, что

$$\frac{n}{N} = \frac{\rho}{m},$$

где ρ означает массу растворенного вещества в единице объема и m — его молекулярный вес, мы получаем:

$$NP^3 = \frac{3}{10\pi} \frac{m}{\rho} \left(\frac{k^*}{k} - 1 \right).$$

С другой стороны, в § 4 мы нашли:

$$NP = \frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{D}.$$

Эти два уравнения дают нам возможность вычислить отдельно величины P и N , из которых N не должна зависеть ни от природы растворенного вещества и растворителя, ни от температуры, если только наша теория соответствует действительности.

⁶ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 549. (Статья 8).

Произведем вычисление для водного раствора сахара. Согласно приведенным выше данным о внутреннем трении, имеем прежде всего при 20°C :

$$NP^3 = 80.$$

По данным Грэхэма (обработанным Стефаном), коэффициент диффузии сахара в воде при $9,5^{\circ}\text{C}$ равен 0,384, если за единицу времени выбрать день. Вязкость воды при $9,5^{\circ}\text{C}$ равна 0,0135. Подставим эти данные в нашу формулу для коэффициента диффузии, хотя они были получены для 10-процентных растворов, а при такой высокой концентрации наша формула может оказаться не вполне точной. Мы получим:

$$NP = 2,08 \cdot 10^{16}.$$

Из найденных значений для NP^3 и NP следует, если пренебречь разницей в значениях P при $9,5^{\circ}\text{C}$ и 20°C ,

$$P = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ см},$$

$$N = 3,3 \cdot 10^{23}.$$

Найденное значение для N по порядку величины удовлетворительно совпадает со значениями для этой величины, полученными другими методами.

Берн, 30 апреля 1905 г.

Дополнение

В новом издании физико-химических таблиц Ландольта и Бёрнштейна помещены данные, которые можно широко использовать для вычисления величины молекул сахара и числа молекул в одной грамм-молекуле N .

Товерт (см. Таблицы, стр. 372) нашел для коэффициента диффузии сахара в воде при температуре $18,5^{\circ}\text{C}$ и концентрации 0,005 моль/л значение 0,33 см²/день. Пользуясь результатами наблюдений Хоскинга (см. Таблицы, стр. 81), можно далее найти путем интерполяции, что в разбавленном растворе сахара увеличение содержания сахара на 1% при $18,5^{\circ}\text{C}$ соответствует увеличению коэффициента вязкости на 0,00025.

Положив в основу эти данные, найдем

$$P = 0,49 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$$

и

$$N = 6,56 \cdot 10^{23}.$$

Берн, январь 1906 г.

Эта работа — первая по теории броуновского движения — является диссертацией Эйнштейна на соискание степени доктора философии. Она была представлена (профессорами А. Клейнером и Г. Букхардтом) на естественно-математическую секцию высшего философского факультета Цюрихского университета. В ней получена связь между подвижностью и коэффициентом диффузии (соотношение Эйнштейна). Заметим, что сам термин «подвижность» появится позже, в статье 9.

Диссертация была потом перепечатана в «Annalen der Physik», где было добавлено Дополнение. Через несколько лет, в связи с опытами Перрена по измерению вязкости суспензий, расчеты были проверены Л. Хопфом (по просьбе Эйнштейна), который обнаружил ошибку. В связи с этим в январе 1911 г. Эйнштейн опубликовал заметку: «Исправления к моей работе „Новое определение размеров молекул“» (*Berichtigung zu meiner Arbeit: «Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen»*, Ann. Phys., 1911, 34, 591, 592), в которой привел исправленные формулы (в настоящем издании эти исправления учтены). Исправления касались формулы (7) § 1 и выражения для k^* в конце § 2 (в первоначальном тексте коэффициент при φ был равен 1), а также нескольких численных значений констант.

Исправления еще раз отмечены в заметке: «Замечания к статье В. Р. Гесса „К теории вязкости гетерогенной системы“» (*Bemerkung zu der Abhandlung von W. R. Gess «Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme»*, Kolloid. Zs., 1920, 27, 137). Работа была включена в томик серии классиков, посвященный Оствальду и вышедший в 1922 г. (*Untersuchungen über der Theorie der Brownschen Bewegung*, Ostwald klassiken, № 199). Имеется английское и американское издания 1926 г. Последнее издание вышло в 1955 г. (Dover Publ, N. Y.). В сборник вошло пять работ (статьи 6, 8, 9, 14 и 15). Все они вошли также и в сборник «Броуновское движение».