

正文

〔编者按〕 爱因斯坦论分子力的本性

爱因斯坦的头两篇论文有一个共同的主题：通过考察分子力对液体中各种可观察现象的影响来研究分子力的本性。*Einstein 1901* 文件 1)集中讨论中性液体中的毛细现象；*Einstein 1902a*(文件 2)讨论稀盐溶液。

通俗科学读物和学校教科书无疑使爱因斯坦在早年就熟悉了原子-分子理论的一般概念和分子间内聚力的概念。^[1]爱因斯坦在 1895 年学习的 *Violle* 的物理学教科书强烈地为分子观点辩护，并有很长一章是根据 *Laplace* 的关于流体中分子间的短程力理论来讨论毛细作用的(见下)。^[2]爱因斯坦在 1897 年左右读过的 *Mach* 的力学(*Mechanik*)也引进了这样一种力来说明流体的形状。^[3]关于他对研究这些力的本性的初期兴趣的记录要追溯到爱因斯坦的联邦技术大学时期。在他关于 *Weber* 的物理学课程的笔记中，在靠近他总结 *Weber* 关于表征两个相同分子间内聚力的那个两相同分子间距离的未知函数的评论之处，有这样一个眉批：“研究 假期。(Untersuchen! Ferien.)”^[4]

在他首篇发表的论文(*Einstein 1901*, 文件 1)中,爱因斯坦选择毛细现象来研究分子间力的本性。在他以前，许多物理学家已试图根据物质的组分粒子间起作用的内聚力来说明毛细作用。^[5]*Laplace* 曾提出一个统一物理学的雄心勃勃的纲领，即通过假设存在分子间的各种内力(有心力)来说明许多物理现象。^[6]关于这种进路的最详细和成功的例子是他的毛细作用理论，这个理论所根据的假说是分子间的吸引力的作用程是如此之短，以至于在宏观距离时

[1] *Bernstein 1853—1857* 和 *Büchner 1855* 都提到了这些概念(关于爱因斯坦在少年时期就读过这些书的证据,可参见第一卷中“阿耳伯特·爱因斯坦——为他的生平事略而作”, p. lxii)。在 *Luitpold* 中学最后一学期用的物理学教科书(*Krist 1891* 参见 *Luitpold* 中学, 课程, 第一卷, 附录 B, p. 353)中, 讨论了物质的分子结构(同上, p. 5)和包括内聚力在内的分子间力(同上, pp. 13—14)。

[2] 爱因斯坦用 *Violle* 的教科书来准备联邦技术大学的入学考试(参见第一卷: 阿耳伯特·爱因斯坦——为他的生平事略而作, p. lxiv)。*Violle 1892* (p. 339)论证说“分子假设……不仅是一个假说, 而且是事实的简单表达(Die Annahme von Moleculen ist...nicht nur eine Hypothese, sondern der einfache Ausdruck einer Thatsache)”。*Violle 1893*, 第 III 章论毛细现象的那一节, pp. 575—663, 包括广泛的历史的、实验的和理论的讨论。

[3] 参见 *Mach 1897*。*Mach* 关于分子力的讨论是在第 III 章第 10 节。关于爱因斯坦读过 *Mach* 的力学(*Mechanik*)的证据, 参见爱因斯坦给 *Mileva Marić* 的信, 1899 年 9 月 10 日(第一卷, 文件 54), 特别是注 8。

[4] 第一卷, 文件 37, p. 130。爱因斯坦作这个课程笔记是在 1897—1898 冬季学期, 但有可能他的某些眉批是后来加的。关于讨论爱因斯坦对这一课题的早期兴趣, 可参见第一卷编者按: 爱因斯坦论及分子力, pp. 264—266。

[5] 关于 18 世纪和 19 世纪毛细理论的综述, 参见 *Minkowski 1907a*; *Weber, R. H. 1916*; *Bikerman 1975, 1978*; *Rowlinson and Widom 1982*, 第一章; *Rüger 1985*。

[6] 关于 *Laplace* 的纲领, 参见 *Fox 1974*。

吸引力就消失了。根据这一假设, Laplace 能够说明表面张力的存在和若干其他毛细现象。^[7] Poisson 和 Gauss 以及其他精心改进了 Laplace 的毛细作用理论。这种静态分子模型不能用来研究毛细现象的热力学方面。在 19 世纪后期,人们发展了一种关于毛细作用的严格的热力学进路,它把各种毛细现象联系起来而不用任何有关所谓表面张力的基本原因的假设。当时气体运动论的成功导致建立一种液体运动论的尝试,从而导致对毛细作用分子理论兴趣的复兴。特别是 Van der Waals,他把毛细作用的研究作为研究分子内聚力的一种途径。^[8]他的工作的第一项是把 Laplace 理论的方法和运动论的方法结合起来的工作。Maxwell、Rayleigh、William Thomson 和 Boltzmann 是在 19 世纪最后 25 年中研究毛细作用理论的其他一些权威物理学家。可是,液体运动论没有取得实质性进展。

联邦技术大学的一位同学后来报道说,在联邦技术大学的最后一学期(1900 年 4 月至 7 月),爱因斯坦对 Minkowski 所作的关于毛细作用的讲演印象很深。^[9]1900 年,他读完了 Boltzmann 的《气体理论》(*Gastheorie*),其中包含以 Van der Waals 的进路为基础的关于毛细作用的讨论,这可能进一步激励了爱因斯坦的兴趣。^[10]他实际从事分子力理论的研究的第一个证据是在下一个月给 Mileva Marić 的一封信。在信中,他提到了他新近发现的有关毛细作用的研究成果。^[11]他相信这些成果是全新的,并指出这些成果期待着经验数据去检验它们。他写道:“如果由此找到了一个自然律(wenn sich dabei ein Naturgesetz ergibt)” ,将寄给 *Annalen der Physik* 一篇论文。2 个月后,在 1900 年 12 月 16 日,*Annalen* 收到了爱因斯坦的稿件(*Einstein 1901*,文件 1)。

爱因斯坦研究了毛细现象,继而是分子力对中性液体化学组成的相依性。就像当时许多有关毛细作用的处理一样,爱因斯坦的论文结合使用了热力学方法和分子-理论方法。这篇论文从一个巧妙的热力学论据出发(这个论据是以实验观测到的表面张力随温度的增加而线性递减这一现象为根据),去证明流体的表面能几乎惟一地由势能所组成。爱因斯坦然后根据关于分子力本性的一个假设,计算了表面势能。结合引力,用假设类比的方法,他为两个分子间的势假设了一个类似的公式:

$$P = P_{\infty} - c_1 c_2 \varphi(r),$$

这里 $\varphi(r)$ 是分子间距离 r 的普适函数。当时,这样一个关于分子间势的表达式并非不同寻

[7] 参见 Laplace 1806。

[8] 参见 Van der Waals 1873。关于 Van der Waals 的工作的讨论,参见 Rowlinson 1973; Klein 1974a。

[9] 参见 Kollros 1956, p. 21。当时 Minkowski 已在写作关于毛细作用的综述文章 (*Minkowski 1907a*)。

[10] 参见爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1900 年 9 月 13 日和 9 月 19 日(第一卷,文件 75 和文件 76)。Boltzmann 在 Boltzmann 1898a 的第一节中讨论了 Van der Waals 的流体理论以及它与 Laplace 毛细作用理论的关系。爱因斯坦把他的第一篇论文的打印稿的副本给 Boltzmann(参见 Mileva Marić 给 Helene Savić 的信,1900 年 12 月 20 日,第一卷,文件 85)。

[11] 爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1900 年 10 月 3 日(第一卷,文件 79)。

常,作用分子的质量通常选作常数 c 。^[12]可是,在爱因斯坦的论文中,常数 c_1 和 c_2 被假设为依赖于分子的化学性质。化学元素的原子表征为某一个值 c ;一个分子的 c 假设为它的组分原子的 c 之和。爱因斯坦在这篇论文中并不讨论分子间力的力程,但他关于势的公式蕴含着力程对于所有分子都是相同的。^[13]爱因斯坦推导出中性液体分子的常数 c 之间的关系以及液体的若干可测量的性质。通过与各种液体的这些性质的实验值作比较,他确定了许多元素的 c 的(相对)值。^[14]由这些值,他计算了许多化合物的值,然后他将这些值与实验确立的关于这些化合物的值作比较。整个说来,他发现观测值与计算值是令人满意地相符的。1901年,爱因斯坦研究液体表面这一课题,显然没有取得任何进一步的成功。^[15]他又从他的理论导出一个看来是与 Van der Waals 的液体理论相矛盾的推论。^[16]

在论文于1901年3月1日发表之后,单行本被送到几个杰出物理学家手中,值得注意的是,有一位是 Wilhelm Ostwald(他的工作为论文所引用)。这是爱因斯坦在那个春天想在若干大学找一个助教职位的不成功尝试的一部分。^[17]在一封附有单行本的给 Ostwald 的信中,爱因斯坦表示了他对 Ostwald 的工作的谢意。^[18]如果 Ostwald 读了这篇论文,他大概不会赞同爱因斯坦的分子研究。Ostwald 有一个时期曾经是一个热诚的 惟能论者,与原子论的说明十分对立。^[19]在1891年,他已经写了多少有点贬低 Laplace 的工作的文字。^[20]2年后,他说毛细作用的原子论说明依赖于这么多武断的假设,以至于这个课题被这种说明“没有怎么澄清反而更含糊不清了(nicht sowohl aufgeklärt, als verdunkelt)”。^[21]尽管爱因斯坦写了第二封短笺,他的父亲也写了一封信请求给予一点鼓励,但 Ostwald 仍然没有回信。^[22]

[12] 参见,例如, Boltzmann 1898a, p. 56。

[13] 10年后,他指出这个假设是站不住脚的(参见 Einstein 1911a, 以及下面关于它的讨论)。

[14] 他算出的常数有一个是负的,这意味着分子间可能有排斥力。爱因斯坦没有评论这个问题。

[15] 参见爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1901年7月22日(第一卷,文件119)。

[16] 参见爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1901年12月12日(第一卷,文件127)。问题出在爱因斯坦的暗含的假设,即分子力的力程对一切分子都是相同的。

[17] 参见爱因斯坦给 Otto Wiener 的信,1901年3月9日(第一卷,文件92) 爱因斯坦给 Wilhelm Ostwald 的信,1901年3月19日(第一卷,文件92);以及爱因斯坦给 Heike Kamerlingh Onnes 的信,1901年4月12日(第一卷,文件98)。在他给 Wiener 的信中,爱因斯坦只提到他的论文,可能因为他还没有收到单行本。

[18] 爱因斯坦给 Wilhelm Ostwald 的信,1901年3月19日(第一卷,文件92)。爱因斯坦写道,读了 Ostwald 1891,激励了他写 Einstein 1901 文件1)但他似乎更像是用 Ostwald 的书作为毛细现象的数据来源,而不是关于分子力的理论思想的来源。

[19] 关于 Ostwald 惟能论观点的发展的讨论,参见 Delte 1983,第V章,附录I。

[20] 在称赞 Laplace 关于毛细作用的现象论理论后,Ostwald说,Laplace 的分子力“不是没有矛盾,而且没有导致关于这些力的本性的知识(sind nicht ohne Widerspruch geblieben und haben zu einer Erkenntnis der Natur dieser Kräfte nicht geführt)”。参见 Ostwald 1891, p. 515

[21] Ostwald 1893, p. 28。

[22] 参见爱因斯坦给 Wilhelm Ostwald 的信,1901年4月3日(第一卷,文件95),以及 Hermann Einstein 给 Wilhelm Ostwald 的信,1901年4月13日(第一卷,文件99)。关于 Ostwald 没有回信的事,参见爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1901年4月10日(第一卷,文件97)。

一篇关于爱因斯坦的论文的评论批评它“既不清晰,也不是无可非议的推导(nicht durchweg klaren und einwandfreien Herleitungen)”,并且指出爱因斯坦忽略了他导出的两个方程之间的热力学关系。^[23] *Einstein 1901* 文件 1)在有关毛细作用的文献中若干次被引用,并附有更为友好的评论,^[24]而且它的一些热力学成果后来被称为爱因斯坦方程。^[25]

爱因斯坦显然高度满意他的分子力理论可以说明若干表观上无关的现象。在一封给 Marcel Grossmann 的信中,他热情地写道:“认识到那种看来同直接的感性知觉完全不同的东西,即各种复杂现象的统一性,那是一种壮丽的感觉(Es ist ein herrliches Gefühl, die Einheitlichkeit eines Komplexes von Erscheinungen zu erkennen, die der direkten sinnlichen Wahrnehmung als ganz getrennte Dinge erscheinen)。”^[26] 由于爱因斯坦暗指了引力与分子力的联系,从而对这个理论提出了甚至更为雄心勃勃的希望。^[27] 虽然,在 *Einstein 1901* 文件 1)中,他承认他的结果对分子力是否与引力有关这个问题完全没有做出回答,但他仍然抱有希望。在上面提到的给 Grossmann 的信中,爱因斯坦说,把他的理论推广到气体有可能使他求出差不多所有元素的特征常数 c ,这可以使他在澄清这个问题方面前进一大步。第二天,他写给 Marić 的信表达了类似的希望。^[28] 可是,在他以后的信件中,^[29]或在他论分子力的第二篇论文 *Einstein 1902a*(文件 2)中,都没有进一步提到这个问题。

在 1901 年末,爱因斯坦希望以所有他关于分子力的工作为基础,写一篇博士论文来获得博士学位。^[30] 当时,他未能获得博士学位,但他继续关于分子力的研究。他的第二篇论文包括了他的理论在稀盐溶液中的金属离子方面的应用。

爱因斯坦对物理化学感兴趣已有一段时间了。1900 年 10 月,他向 Marić 报告了他关于这个课题的研究,他对过去 30 年在这一领域所获得的成果表示了热情,称离子理论是“最为

[23] 参见 Wiedeburg 1901 也参见 *Einstein 1901*(文件 1),注 24。

[24] 参见 Pockels 1908, pp. 1123; Freundlich 1909, pp. 41, 43—45; Weber, R. H. 1916, p. 110 以及 Schottky 1929, p. 116。Kleeman 1909 试图发展爱因斯坦的理论,做了一个与爱因斯坦论文中的一个论据相反的假设,即表面能是依赖于温度的。

[25] 参见 Defay and Prigogine 1951, pp. 38—40 以及 *Einstein 1901*(文件 1),注 3。

[26] 爱因斯坦给 Marcel Grossmann 的信,1901 年 4 月 14 日(第一卷,文件 100)。

[27] 推测引力和分子力有共同的起源在当时并不罕见。参见,例如, Ostwald 1891,他把两种力有关联的思想归功于 Van't Hoff(参见同上, p. 1142)。

[28] 爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1901 年 4 月 15 日(第一卷,文件 101)。

[29] 可是, Michele Besso 在 1903 年 2 月 7—11 日给爱因斯坦的一封信中提到了这个问题。

[30] 实际上,他提交了一篇关于气体中的分子力的论文给 Zurich 大学的 Alfred Kleiner 教授,但后来又撤回了(参见 Mileva Marić 给 Helene Savić 的信,1901 年 11 月 23 日至 12 月中旬,第一卷,文件 125 爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1901 年 11 月 28 日,1901 年 12 月 12 日,1901 年 12 月 17 日,第一卷,文件 126—128 爱因斯坦给 Swiss 专利局的信,1901 年 12 月 18 日,第一卷,文件 129;退回博士费的收据,1902 年 2 月 1 日,第一卷,文件 132)。关于爱因斯坦第一次攻读博士学位的尝试,参见编者按:爱因斯坦测定分子大小的博士论文, pp. 174—175。

光辉的(das aller prachtvollste)”。^[31] *Einstein 1902a* (文件 2)一文参考了 Nernst 的电解质理论,这表明他以前已经研究过这个理论。^[32] 爱因斯坦在他给 Marić的一封信中,第一次提到了他计划把他的分子力理论推广到盐溶液。^[33] 他显然曾经希望处理任何强度的溶液,但后来认识到他必须把自己限制在无限稀的溶液方面,以避免需要考虑溶质分子间的相互作用。在 1902 年 7 月发表的 *Einstein 1902a*(文件 2)一文中,爱因斯坦考察了由金属电极插入该电极金属的各种盐的稀溶液所组成的各种系统。离子和溶剂分子都受到外部的保守力。一个纯热力学论据被用来证明电极和盐溶液间的势差并不依赖于负盐离子的性质或外部力。其次,爱因斯坦的分子力理论被用来决定这个电势差是怎样依赖于溶剂的性质,同时假设稀盐溶液中溶质离子和溶剂分子间的力并不依赖于离子的电荷。爱因斯坦提出了一个实验方法,它既可以检验这个假设的有效性,又可以求出离子和溶剂分子的特征常数 c 的值。他在结论中表达了这样的希望:有人会做他所描述的“麻烦的实验(mühevoller Untersuchung)”,因为他不在做这种实验的岗位上。但是似乎没有人实现他的这个愿望。

虽然在这 10 年的余下年月,爱因斯坦没有进一步发表他的分子力理论,但至少到 1903 年,他还是对这一课题感兴趣。在那年 1 月,他写道:“在不久的将来,我将致力于气体中的分子力的研究(In der nächsten Zeit will ich mich mit den Molekularkräften in Gasen abgeben)。”^[34] 在 3 月,他写道:“在收集我关于分子力的研究材料方面,我正面临巨大的困难(Ich habe grosse Mühe, bis ich für meine Arbeit über Molekularkräfte das Material zusammenkriege)。”^[35] 几年以后,爱因斯坦对自己两篇论分子力的论文评价不高。他送给 Stark 一套他的论文的单行本,但省去了“我的两篇没有什么价值的初期作品(meine zwei wertlosen Erstlingsarbeiten)”。^[36]

1911 年,爱因斯坦发表了最后一篇有关毛细作用和分子力的论文, *Einstein 1911a*。在这篇论文中,他没有提到他的早期论文,而是论证了一个假设:分子内聚力有普适的力程是同表面张力所服从的某些经验上已确立的定律不相容的。他强调需要为 2 个分子间的作用力引入一个依赖于分子本性的力程。

Einstein 1902a 从讨论热力学第二定律的有效性条件开始,这一讨论对爱因斯坦的工作有一定的重要性。他指出,离解理论和稀溶液理论都基于应用热力学第二定律于那些涉及理想化的、半渗透的,可分离任何两种(或更多种)物质的膜的过程。虽然即使是近似地实现这样一些过程的可能性也时常是有疑问的,但这些理论的预测却为实验所确

[31] 爱因斯坦给 Mileva Marić 的信,1900 年 10 月 3 日(第一卷,文件 79)。

[32] 参见,例如, *Nernst 1898*, pp. 659—678。

[33] 爱因斯坦给 Mileva Marić 的信 1901 年 4 月 15 日(第一卷,文件 101)。

[34] 爱因斯坦给 Michele Besso 的信,1903 年 1 月 22 日。

[35] 爱因斯坦给 Michele Besso 的信,1903 年 3 月 17 日。

[36] 爱因斯坦给 Stark 的信,1907 年 12 月 7 日。他在他的《自述》(*Autobiographical Notes*)中没有提到他的分子力理论(参见 *Einstein 1979*)。

认。^[37]由此看来，人们可以从对高度理想化过程的考虑得出有效的结论。特别是，看来人们可以把热力学第二定律应用于受外部保守力作用的混合物，这些保守力产生与半渗透膜同样的效应。推广这一结论，爱因斯坦提出了这样一个假说：即第二定律可以应用于这样一些其成分受到任意保守力支配的混合物。在论文的正文的论证中广泛使用了这一假说。爱因斯坦的下一篇文章开始了他对热力学的统计基础的研究，可能为他所感到的证明这一假说的需要所鼓励。不管怎样，那篇论文的最后一节曾致力于提供这样一个证明。^[38]

[37] 关于热力学中理想过程的作用的讨论，参见 *Planck 1891*。 *Nernst 1898*, pp. 102—103 讨论了理想半渗透膜的热力学使用 并参见 *Einstein 1902a*(文件 2), 注 1。

[38] 参见 *Einstein 1902b* 文件 3), p. 433(本卷 p. 73)，以及编者按：爱因斯坦论统计物理学基础，p. 46。

1. “从毛细现象得出的结论”

[*Einstein 1901*]

日期 苏黎世, 1900年 12月 13 日

1900 年 12 月 16 日收到

1901 年 3月 1 日发表

发表在: *Annalen der Physik* 4 (1901): 513—523

从毛细现象得出的结论

如果我们用 γ 表示我们为了增加某一液体一单位自由表面必须供应它的机械功的量,那么,下一循环过程将表明, γ 不是整个系统的全部能量增加。如果有一定量的液体,其(绝对)温度为 T_1 ,其表面面积为 O_1 ,我们现在等温地使表面面积由 O_1 增加到 O_2 ,使温度提高到 T_2 (在表面面积不变的情况下),然后又使表面面积减小到 O_1 ,然后再冷却液体到 T_1 。如果人们假设,物体除了接受它的比热容,不从外部接受任何热量,那么,在循环过程中供应物体的整个热量将等于从其中取出的热量。按照能量守恒原理,供应的全部机械功因而也必须为零。

因此下面的方程成立:

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_2 = 0 \text{ 或者 } \gamma_1 = \gamma_2. [1]$$

可是这与经验相矛盾。[2]

于是我们没有别的选择,只能假设表面的变化也与热的交换相联系,而表面有它自己的比热容。如果我们用 U 表示能量,用 S 表示液体单位面积的熵,用 s 表示表面的比热容,并用 ω_0 表示形成单位表面面积所需要的热(用力学单位表示),那么,量

$$dU = sOdT + \{\gamma + \omega_0\}dO$$

和

$$dS = \frac{sOdT}{T} + \frac{\omega_0}{T}dO$$

将是全微分。因此我们将得到:

$$\frac{\partial(sO)}{\partial O} = \frac{\partial(\gamma + \omega_0)}{\partial T},$$

$$\frac{\partial}{\partial O}\left(\frac{sO}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\omega_0}{T}\right).$$

从这些方程可以得出:

$$\gamma + \omega_0 = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

可是，这是形成单位表面必需的全部能量。

进一步，我们得到：

$$\frac{d}{dT}(\gamma + \omega_0) = -T \frac{d^2\gamma}{dT^2}. \quad [3]$$

实验研究已经表明 γ 可以以很好的近似表示为温度的线性函数，即：形成液体的单位表面面积所必需的能量与温度无关。[4]

由此又得出：

$$s = \frac{d\gamma}{dT} + \frac{d\omega_0}{dT} = \frac{d\gamma}{dT} - \frac{d\gamma}{dT} - T \frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0,$$

因此 没有热函(焓)[5]可以加给表面本身，表面的能量具有势能的性质。人们现在已经可以看出量

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

更适合于理想配比研究，比迄今为止把 γ 用做沸点温度为好。形成单位表面所需能量几乎不随温度的变化而变化这一事实又告诉我们，表面层分子的位形将不随温度而变化(除非热膨胀的数量级改变了)。

为了求量

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

的理想配比关系，我从关于分子吸引力的性质的最简单假设出发并考察它们的推论与实验符合的情况。在这里，我是被与引力的类比所引导。[6]

于是假设 2 个分子的相对势具有如下公式：

$$P = P_\infty - c_1 \cdot c_2 \cdot \varphi(r),$$

其中 c 是有关分子的特征常数，而 $\varphi(r)$ 是它们之间的距离的函数，但与分子的性质无关。[7]我们进一步假设

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n c_\alpha c_\beta \varphi(r_{\alpha,\beta})$$

是关于 n 个分子的相应的表达式。在所有分子都相似的特殊情况下，这个表达式变成

$$\frac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \varphi(r_{\alpha,\beta}).$$

我们进一步做出补充假设，分子力的势同物质均匀分布于空间时的势有同样的量值 可是，我们只能期望它近似地正确。利用这个假设，上一表达式转换为

$$P = P_{\infty} - \frac{1}{2} c^2 N^2 \iint d\tau d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}),^{[8]}$$

其中 N 是单位容积中分子的数目。如果我们的液体的分子由多个原子组成，那么通过与引力的类比，它将能够取 $c = \sum c_a$ ，其中 c_a 表示元素中原子的特征常数。如果人们取 $1/N = v$ ，其中 v 表示分子的体积，那么人们得到最终的公式：

$$P = P_{\infty} - \frac{1}{2} \frac{(\sum c_a)^2}{v^2} \iint d\tau d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}).$$

如果我们现在又假设液体的密度直到它的表面均为常数（由于表面能与温度无关这一事实使得这个假设似乎可信），那么我们就能够计算液体内部每个单位体积的势能和每个单位表面面积的势能。

即,如果我们令

$$\frac{1}{2} \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=-\infty}^{+\infty} dx dy dz \varphi(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) = K,$$

那么每单位体积的势能为

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_a)^2}{v^2}.$$

如果我们现在设想一个体积为 V 、表面面积为 S 的液体,那么我们通过积分得到

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_a)^2}{v^2} \cdot V - K' \frac{(\sum c_a)^2}{v^2} \cdot O,^{[9]}$$

其中常数 K' 表示

$$\int_{x'=0}^{x'=1} \int_{y'=0}^{y'=1} \int_{z'=0}^{z'=0} \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} \int_{z=-\infty}^{z=\infty} dx dy dz dx' dy' dz' \varphi \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}.^{[10]}$$

既然我们对 φ 一无所知,我们自然得不到 K 和 K' 之间的关系式。

人们首先应当记住，我们不能知道液体分子是否包含气体分子的 n 倍质量，但从我们的推导可以得出，这并不改变我们关于液体势能的表达式。基于我们刚才所作的假设，我们得到关于表面势能的表达式如下：

$$P = K' \frac{(\sum c_a)^2}{v^2} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT},^{[11]}$$

或者

$$\sum c_a = v \cdot \sqrt{\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{K'}}.$$

因为右边的量可以从 R. Schiff 关于许多物质在沸点时的观测而计算出来，所以我们有丰富的资料来决定量 c_a 。^[12] 我从 W. Ostwald 的关于普通化学的书 中取了所有的数据。首先，我在这里给出我用最小二乘方法计算关于 C(碳)、H (氢)和 O(氧)的 c_a 的数据。在头上标有 $\sum c_a$ (计算)的列中给出了 $\sum c_a$ ，这是从用 这样得到的 c_a 的化学公式求得的。同分异构化合物合并为一个值，因为它们在 左边的值彼此没有实质性的差别。单位是任意选择的，因为既然 K' 是未知的， 就不可能决定 c_a 的绝对值。

我发现：

$$c_H = -1.6, \quad c_C = 55.0, \quad c_O = 46.8.$$

分子式	$\sum c_a$	$\sum c_a$ (计算)	化合物名称
$C_{10}H_{16}$	510	524	苧烯
CO_2H_2	140	145	甲酸
$C_2H_4O_2$	193	197	醋酸
$C_3H_6O_2$	250	249	丙酸
$C_4H_8O_2$	309	301	丁酸和异丁酸
$C_5H_{10}O_2$	365	352	戊酸
$C_4H_6O_3$	350	350	醋酐
$C_6H_{10}O_4$	505	501	乙基草酸酯
$C_8H_8O_2$	494	520	苯酸甲酯
$C_9H_{10}O_2$	553	562	苯酸乙酯
$C_6H_{10}O_3$	471	454	乙酰醋酸乙酯(双醋酸醚)
C_7H_8O	422	419	苯甲醚
$C_8H_{10}O$	479	470	苯乙醚和苯酸甲酚酯
$C_8H_{10}O_2$	519	517	二甲基苯间二酚
$C_5H_4O_2$	345	362	糠醛
$C_5H_{10}O$	348	305	戊醛
$C_{10}H_{14}O$	587	574	α -香芹酮

可以看出，几乎在所有场合，偏差很少超过实验误差，而且并不显示任何 趋势。

此后我分别地计算了有关 Cl(氯)、Br(溴)和 I(碘)的 c_a 值,对它们的测定当 然较不可靠。我发现：

$$c_{Cl} = 60, \quad c_{Br} = 152, \quad c_I = 198.$$

像前面一样，我列出下列数据：

分子式	$\sum c_a$	$\sum c_a(\text{计算})$	化合物名称
C_6H_5Cl	385	379	氯苯
C_7H_7Cl	438	434	氯甲苯
C_7H_7Cl	450	434	苄基氯
C_3H_5OCl	270	270	表氯醇
C_2OHCl_3	358	335	氯醛
C_7H_5OCl	462	484	苯酰氯
$C_7H_6Cl_2$	492	495	苄川氯
Br_2	217	304	溴
C_2H_5Br	251	254	乙基溴
C_3H_7Br	311	306	丙基溴
C_3H_7Br	311	306	异丙基溴
C_3H_5Br	302	309	烯丙基溴
C_4H_5Br	353	354	异丁基溴
$C_5H_{11}Br$	425	410	异戊基溴
C_6H_5Br	411	474	溴苯
C_7H_7Br	421	526	O-溴甲苯
$C_2H_4Br_2$	345	409	溴化乙烯
$C_3H_6Br_2$	395	461	溴化丙烯
C_2H_5I	288	300	乙基碘
C_3H_7I	343	352	丙基碘
C_3H_7I	357	352	异丙基碘
C_3H_5I	338	355	烯丙基碘
C_4H_9I	428	403	异丁基碘
$C_5H_{11}I$	464	455	异戊基碘

我认为，那些有较大分子质量和较小分子体积的化合物出现了同我们的理论较大的偏差。

基于我们的假设，我们发现关于单位体积的势能的表达式是：

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_a)^2}{v^2},$$

其中 K 表示一个定量,可是我们不能算出它,因为它完全是仅仅由 c_a 的选择来规定。因此我们可以设 $K = 1$,从而得到 c_a 的绝对值的定义。如果我们从现在开始把这一点考虑在内,我们就得到一个有关当量(分子)的势的量值的表达式：

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_a)^2}{v},$$

当然这里 P_{∞} 指另一个常数。我们现在可以把这个方程右边的第二项等于差 $D_m J - A v_d$, 其中 D_m 是分子的蒸发热 (蒸发热 $\times$ 分子质量), J 是 1 cal (1 cal

$= 4.18\text{J}$, 全书同——中译者注) 的功当量, A 是用绝对单位表示的大气压, 而 v_d 是蒸气的分子体积——如果蒸气的势能为零而且液体在沸点的气体, 蒸发时动能的内容不变。^[13] 这些假设中的第一个假设在我看来是绝对可靠的。可是, 既然我们既没有第 2 个假设的根据, 也没有估计所提到的量的可能性, 我们就没有别的选择, 而只能用上述量的本身来作计算。

在下表第 1 列中, 我列入了以热量单位表示的量 $\sqrt{D'_m \cdot v}$, 其中 D'_m 表示减去了外部蒸发功的蒸发热(以热量单位计)。^[14] 在第 2 列我列入了从毛细实验获得的量 $\sum c_a$; 第 3 列表示这 2 个值之商。同分异构化合物又一次并入一列之中。

化合物名称	分子式	$\sqrt{D'_m \cdot v}$	$\sum c_a(\text{计算})$	商
丙酸异丁酯	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	1157	456	2.54
醋酸异戊酯	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$			
醋酸丙酯	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$			
异丁酸异丁酯	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	1257	510	2.47
戊酸丙酯	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$			
丁酸异丁酯	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$			
丙酸异戊酯	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$			
异丁酸异戊酯	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	1367	559	2.45
异丁戊酸酯	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$			
异戊戊酸酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1464	611	2.51
苯	C_6H_6	795	310	2.57
甲苯	C_7H_8	902	372	2.48
乙苯	C_8H_{10}	1005	424	2.37
间二甲苯	C_8H_{10}			
丙苯	C_9H_{12}	1122	475	2.36
三甲苯	C_9H_{12}			
甲基异丙基苯	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1213	527	2.30
甲酸乙酯	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	719	249	2.89
醋酸甲酯	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$			
醋酸乙酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	837	301	2.78
丙酸甲酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$			
甲酸丙酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$			
异丁酸甲酯	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	882	353	2.50
甲酸异丁酯	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$			
丙酸乙酯	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$			
醋酸丙酯	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$			
丁酸甲酯	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$			

化合物名称	分子式	$\sqrt{D'_m \cdot v}$	$\sum c_a(\text{计算})$	商
异丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	971	405	2.40
戊酸甲酯	C ₆ H ₁₂ O ₂			
醋酸异丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂			
丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂			
丙酸丙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂			
甲酸异戊酯	C ₆ H ₁₂ O ₂			

即使如此,第 5 列中的商仍不是常数,相反,却明显地依赖于化合物的组合成分。然而我们能够利用手头的资料来获得这个因子,或者至少是它的数量级,由此我们必须乘以我们的 c_a 以获得用我们已经选定的绝对单位表示的它们的量值。所求的乘数的平均值是

$$2.51 \times \sqrt{4.17 \times 10^7} = 1.62 \times 10^4. \quad [15]$$

既然前面的讨论指明了蒸发时分子变化的运动学条件(至少我们关于势能的表达式是正确的),我决定用另一个方法来获得 c_a 的绝对量。我从下述思想出发:

如果我们等温地压缩液体而且如我们现在希望假设的那样,它的热(焓)^[16]在此过程中不变,那么,压缩过程中释放的热等于压缩功和分子力所做的功。因此,如果我们能求得压缩过程中释放的热量,我们就能算出分子力所做的功。借助于 Carnot 原理,我们就能求得压缩过程中释放的热量。

令液体的状态由用绝对单位表示的压力 P 和热力学温度 T 决定 如果在无限小的状态变化过程中供应给物质的热量以绝对单位计为 dQ ,作用于物质的机械功是 dA ,并且我们如果令

$$\begin{aligned} dQ &= Xdp + SdT, \\ dA &= -p dv = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial T} dT \right) \\ &= p \cdot v \cdot \kappa dp - p \cdot v \cdot \alpha dT, \quad [17] \end{aligned}$$

那么由 dQ/T 和 $dQ + dA$ 必须是全微分的条件得到方程:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{S}{T} \right)$$

和

$$\frac{\partial}{\partial T} (X + p\kappa) = \frac{\partial}{\partial p} (S - p\alpha); \quad [18]$$

这里,可以看出, X 表示在压力 $p=1$ 时产生的等温压缩过程中供应于物质的热(用力学单位计), S 是常压下的比热容, κ 是压缩系数,而 α 是热膨胀系数。由这些方程,我们求得

$$Xdp = -T \left(\alpha + p \frac{\partial \alpha}{\partial p} + p \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right) dp. [19]$$

人们必须记住,对于任何涉及液体压缩的现象,我们人体通常受到的大气压可以毫不迟疑地认为是无限小;同样,我们实验中的压缩很接近地正比于所加的压缩力。因此,现象的变化过程就像是压缩力为无限小。如果把这考虑在内,那么我们的方程简化为:

$$Xdp = -T\alpha dp. [20]$$

如果我们现在应用系统的功能在等温压缩中并不改变的假设,我们得到方程

$$Xdp + \text{压缩功} + \text{分子力的功} = 0.$$

如果 P 是分子力势,那么分子力功为

$$\frac{\partial P}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp. [21]$$

如果人们在这里插入我们关于分子力势的量值的表达式,并考虑到压缩功的数量级为 dp^2 ,那么,在略去这个二阶的无限小量的同时,人们得到:

$$\frac{T\alpha}{\kappa} = \frac{(\sum c_a)^2}{v^2} [22]$$

这里 κ 是用绝对单位表示的压缩系数。这样我们又一次得到了关于决定所求的有关 c_a 的比例系数。我从 Landolt 和 Börnstein 表中取冰点时的 α 和 κ 值。^[23] 这样,人们得到了所求因子的值:

二甲苯	1.71×10^4	乙醇	1.70×10^4
甲基异丙基苯	1.71×10^4	甲醇	1.74×10^4
松节油	1.73×10^4	丙醇	1.82×10^4
乙醚	1.70×10^4	戊醇	2.00×10^4

首先应该注意到,由不同方法求得的 2 个系数显得十分令人满意地一致,即使它们是从完全不同的现象导出的。^[24] 后一个表显示出数值之间很令人满意的一致,只有较高序的醇显示出偏差。这是意料之中的,因为从醇与 Mendelejew 的热膨胀定律^[25] 和 R. Schiff 的毛细作用的理想配比定律^[26] 的偏离,人们早已做出结论。在这些化合物中,温度变化同液体分子的大小的变化互相联系。因此,应该预料到,这样的分子变化在等温压缩过程中也会产生,以至于这些化合物在同样温度时,焓(热函)将是体积的一个函数。

总结起来,我们可以说,我们的基本假设经受住了检验 每一个原子对应于一个分子吸引场,这个场与温度无关,也与其他原子与其他原子在化学上结合的方