

## § 5. Zakończenie.

Rzecz naturalna, że rozważania tego rodzaju podlegają krytyce, gdyż nie opierają się na dokładnej znajomości budowy atomu. Nawet hipotezy Plancka i Einsteina stają bezradne wobec zjawisk, w których odgrywa rolę wnętrze atomu. Hipoteza Sommerfelda posuwa się o krok naprzód, nadając stałej Planckowskiej znaczenie fizyczne.

Należy mieć nadzieję, że dokładne poznanie praw przemian energii w podłożu materialnem zbadanie zjawisk, polegających na tych przemianach (np. promieniowania röntgenowskiego, promieniotwórczości, jonizacji, efektu fotoelektrycznego), naprowadzi naukę na właściwą drogę, wiodącą do poznania budowy wnętrza atomu.

Berlin, w sierpniu 1913.

MARYAN SMOLUCHOWSKI.

## O fluktuacjach termodynamicznych i ruchach Browna.

Fluctuations thermodynamiques et mouvements browniens.

### WSTĘP.

Indukcyjny charakter Fizyki pociąga za sobą tę konsekwencję, iż żadnej hipotezy w Fizyce nigdy nie możemy udowodnić w tem znaczeniu, w jakim używamy słowa „dowód“ w Matematyce. Jeżeli dbamy o ścisłość terminologii, nie powinniśmy wogóle mówić o „prawdziwości“ żadnej teorii fizycznej, ani nawet o jej prawdopodobieństwie<sup>1)</sup>, tylko o jej większej lub mniejszej użyteczności, a pojęcie „experimentum crucis“ musimy porzucić, jako pozbawiony istotnego znaczenia przeżytek dawniejszych, naiwniejszych czasów, kiedy nauka nie była jeszcze tak jak dzisiaj przesiąknięta sceptycyzmem Teorii poznania.

Mimo to zdarza się i dzisiaj, że znajdujemy tak systematyczne potwierdzenia pewnej teorii, tak zadziwiające sprawdzenia wniosków, początkowo wzbudzających nieufność, że zdaje się nam, jakoby zaufanie nasze do danej teorii zyskało podstawy wprost namacalne, choć nauka ostrzega nas przed bezwzględną wiarą.

Astronom dzisiejszy przyjmuje system Kopernika jako fundament bezwzględnie pewny. Fizykowi wydaje się niemożliwem wątpić o „prawdziwości“ undulacyjnej teorii zjawisk akustycznych, — choć filozof słusznie każdą teorię uważać będzie za „obraz“ zjawisk przyrody, nie zgadzający się z rzeczywistością, tylko do pewnego stopnia odpowiadający naszym wrażeniom zmysłowym, przez owe zjawiska wzbudzonym.

<sup>1)</sup> Ponieważ nie mamy żadnej możliwości określenia, co przez prawdopodobieństwo w tem znaczeniu mamy rozumieć.

Do rzędu teorii, takie niezwykle wzbudzających zaufanie, przybyła w nowszych czasach także atomistyczno-kinetyczna teoria materii. Zyskała ona po dłuższym okresie upadku tak jaskrawe potwierdzenia, z zarzutów przeciwko niej podnoszonych wyrosły tak niespodziewane „dowody”, że utwierdziło się jej stanowisko, jako jednej z najpewniejszych i najważniejszych teorii fizycznych. Dowodów tych (w znaczeniu ograniczonym słowa) dostarczyły głównie badania dwu kategorii zjawisk: właściwości gazów rozrzedzonych oraz fluktuacji termodynamicznych.

Badania nad gazami rozrzedzonymi<sup>1)</sup> wykazały istotne znaczenie pojęcia t. zw. „drogi swobodnej” drobin i tym samym stwierdziły słuszność nowszych pojęć o drobinowej strukturze gazów. Pomiar Maxwella, a później Kundta i Warburga, sprawdziły nieprawdopodobnie brzmiące przypuszczenie teorii kinetycznej: że lepkość gazu nie zależy od stopnia jego rozrzedzenia, że natomiast przy bardzo wielkich rozrzedzeniach, gdy swobodna droga drobin jest porównalna z rozmiarami naczyń, występuje ślizganie się gazu wzdłuż ścian naczyń, dające się także ilościowo dokładnie określić jako funkcja drogi swobodnej.

Zupełnie analogiczne zjawisko znalazł autor niniejszego referatu, zgodnie z teorią, w zakresie przewodnictwa cieplnego, a doszedł równocześnie do wniosku dalszego: że w gazach bardzo rozrzedzonych („gaz ultrararéfii”) — t. j. gdy droga swobodna większa jest niż rozmiary naczyń — zjawisko przewodnictwa powinno się odbywać w sposób zupełnie różny od normalnego, a mianowicie tak, jak gdyby ono było promieniowaniem cieplnym, o natężeniu proporcjonalnym do gęstości gazu. Dzięki wydoskonaleniu techniki eksperymentalnej (pompa Gaedego i t. p.), Knudsen zdołał stwierdzić doświadczalnie nie tylko te wnioski, ale również inne ciekawe konsekwencje teoretyczne, odnoszące się do transpiracji i występowania sił radyometrycznych w gazach rozrzedzonych, a Gaede w ostatnich latach jeszcze dalej poprowadził te badania i uwieńczył je wynalezieniem swej słynnej „pompy molekularnej”.

Jakkolwiek ważnem jest jednak doświadczalne sprawdzenie owych przewidywań teorii kinetycznej w zakresie Fizyki gazów rozrzedzonych, jako dowód słuszności naszych poglądów na strukturę drobinową gazów, przecież druga kategoria zjawisk — badania nad fluktuacjami — posiada jeszcze wiele donioślejsze ogólne znaczenie, gdyż wiążą się one bezpośrednio z zasadniczym rysem teorii kinetycznej, który w przeciwstawieniu do poglądu termo-

dynamicznego podkreśla pewien indeterminizm<sup>1)</sup> makroskopijnych zjawisk materialnych, pociągający za sobą wprowadzenie w dziedzinę Fizyki pojęć przypadku i prawdopodobieństwa i wyrażający się już w zewnętrznej formie tej teorii: używaniem statystycznej metody rozumowania.

Wcieleniem owego indeterminizmu jest w dawnej klasycznej teorii kinetycznej słynne prawo rozdziału prędkości drobinowych, ogłoszone przez Maxwella w roku 1860. Nie tylko kierunek prędkości każdej drobin jest przypadkowy, ale tak samo od przypadku zależy jej wielkość. Waha się ona około pewnej wartości średniej i tylko ta wartość średnia jest ściśle określona przez temperaturę gazu. Jest to pierwszy przykład zjawisk, które dzisiaj określamy ogólną nazwą „fluktuacyj” i którymi w niniejszem studium bliżej zająć się zamierzamy.

Genialna myśl Maxwella wprowadziła zupełnie nowy rys w rozważania kinetyczne, ale znaczenie jej ograniczało się na razie do czystej teorii, gdyż potrafiono tylko pośrednią drogą obliczać owe średnie prędkości, a nie znano sposobu bezpośredniego, doświadczalnego wyznaczania ich, a tem mniej sprawdzenia Maxwellowskiego prawa rozdziału. Dopiero ostatnie lata zaznaczyły się wybitnym pod tym względem postępem; poznano eksperymentalną metodę wyznaczania prędkości drobinowych, snując dalej badania, rozpoczęte niegdyś przez Rayleigha i Michelsona, nad szerokością linii widmowych, która na mocy prawa Dopplera musi odzwierciedlać rozkład prędkości drobin światło wysyłających. Pomiar widmowe, dokonane przez francuskich fizyków Buissona i Fabry'ego<sup>2)</sup> przy użyciu rozrzedzonych gazów jednoatomowych (He, Ne, Kr, pobudzonych do świecenia w rurkach Geisslera), dały wyniki najzupełniej zgodne z teoretycznym obliczeniem średnich prędkości drobinowych. Zyskano zatem doświadczalne sprawdzenie twierdzenia zasadniczego, które wydawało się zrazu najzupełniej nieprzystępnem dla obserwacji bezpośredniej; nie zdołano jednak jeszcze wydoskonalić tej metody tak dalece, żeby mogła posłużyć jako kontrola całego prawa rozdziału prędkości<sup>3)</sup>.

W rozwoju teorii kinetycznej właśnie ów indeterminizm stanowił najpoważniejszą trudność, która przez pewien czas tak dalece dyskredytowała

<sup>1)</sup> Używamy słowa „indeterminizm” dla oznaczenia, że przebieg zjawiska zależy od okoliczności, nie przystępnych nigdy bezpośredniej kontroli doświadczalnej, t. j. od spórzednych i od prędkości wszystkich atomów; przyjmujemy wszakże, że od tych wielkości zależą w sposób prawidłowy. Nie jest to zatem właściwy indeterminizm w filozoficznym znaczeniu słowa.

<sup>2)</sup> H. Buisson et Ch. Fabry, Journ. d. phys. 2, p. 442, 1912.

<sup>3)</sup> Interesujące próby zostały pod tym względem także podjęte przez Richardsona (Phil. Mag. 16, p. 890, 1908; 18, p. 681, 1909) oraz Millikana (Phys. Zeitschr. 11, p. 11, p. 1102, 1910) przy sposobności zbadania pewnych zjawisk elektronowych. Zbyt wiele jednak zawierają one hipotez dodatkowych, żeby można z nich wyciągnąć wnioski stanowcze.

<sup>1)</sup> Pewien ogólny pogląd, wraz z wskazówkami bibliograficznymi dają artykuły: L. Dunoyer, Les gaz ultrararéfies, w dziele: Les idées modernes sur la constitution de la matière, Paris 1913 p. 215; M. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac, 1911 p. 432; M. Knudsen, Rapp. Congrès Solvay, Paris 1912.

tę teorię, że liczba jej zwolenników stopniała do szczupłego grona pod koniec 19-go wieku. Wszak zdawało się, że owa nieokreśloność zjawisk elementarnych drobinowych musi za sobą pociągnąć także pewną nieokreśloność wypadkowych zjawisk makroskopijnych, najzupełniej sprzeczną z doświadczeniem codziennym, które przekonało nas tak dalece o prawdziwości zjawisk fizycznych, że uważamy ją za pewnik niewzruszony.

Najdobitniej sprzeczność ta występuje w uwadze, uczynionej pierwszy raz, zdaje się, przez Loschmidta, że wszystkie zjawiska materialne powinny być odwracalne, jeżeli w nich się ujawniają tylko siły konserwatywne (jak się przyjmuje w teorii kinetycznej). Zdawałoby się, że w przeciwstawieniu do chwilowego, rzeczywistego układu prędkości wszystkich drobin równie dobrze istnieć mogłyby inny układ, w którym wszystkie prędkości miałyby wielkości takie same ale kierunki przeciwne, a wówczas zjawisko całe musiałoby przebiegać w sposób odwrotny. Tymczasem taki przebieg odwrotny tworzyłby jaskrawą sprzeczność z doświadczalnie ugruntowanym twierdzeniem Termodynamiki o bezustannem wzrastaniu entropii.

Pokrewny w treści, choć pod względem formy odmienny, zarzut przeciwko teorii kinetycznej podniósł Zermelo w roku 1896, powołując się na twierdzenie Poincarégo, według którego ruchy skończonych, konserwatywnych systemów mechanicznych są „quasi-peryodyczne”, gdyż zawsze „podać można skończony okres czasu, w obrębie którego spórządne i prędkości wszystkich punktów materialnych zbliżą się dowolnie blisko do swych wartości początkowych”. Z tego twierdzenia również wynikałoby, że entropia musiałaby z czasem powrócić do wartości początkowej.

Boltzmann wprawdzie usiłował wytlómaczyć te sprzeczności w ten sposób, że przebieg „odwrotny” zjawiska termodynamicznego jest wprawdzie możliwy, ale nadzwyczaj nieprawdopodobny, że ów „quasi-peryod” (Poincaré-Zermelo) jest w przypadkach dostępnych obserwacji okresem niezmiernie długim, tak że nie możemy się spodziewać, żebyśmy kiedykolwiek spostrzegli zjawisko, wykazujące zboczenia od przebiegu normalnego.

Nie da się jednak zaprzeczyć, że wywody Boltzmanna posiadały jeszcze liczne wady. Ogólne twierdzenia jego opierały się w znacznej części na intuicji, a nie na rachunku, metoda matematyczna zaś, której najczęściej używał, polegała na twierdzeniu o prawdopodobieństwie zjawisk złożonych i usprawiedliwić się daje tylko przy założeniu, że gaz jest „drobinowo nieuporządkowany” (molekular ungeordnet), albo przynajmniej, że stan jego dąży zawsze do coraz większego nieporządku. Hypotezie tej, którą także jeszcze np. Planck<sup>1)</sup> uważa za niezbędną, słusznie zarzucano niejasność; autorowi

<sup>1)</sup> M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Leipzig 1910, p. 50.

niniejszego referatu zaś wydaje się ona niesłuszną, a co więcej niepotrzebną (Patrz § 42).

Niejasności owe, czy sprzeczności, tkwiące właściwie już w samym indeterminizmie założeń podstawowych, które teorii kinetycznej zarzucali zwłaszcza zwolennicy szkoły energetycznej, wyznającej bezwzględną ścisłość praw Termodynamiki (jak Ostwald, Duhem, Mach, Helm), przyczyniły się bardzo do tego, że pod koniec ubiegłego wieku teorię tę uważano zazwyczaj za przeżytek, skazany na zagładę<sup>1)</sup>. Zastanowiło to wprawdzie krytyków, że w roku 1901 jeden z najgenialniejszych badaczy na polu Termodynamiki, Gibbs, wydał dzieło p. t. „Elementary principles of statistical mechanics”, którego tendencją było udowodnić, że pewnego rodzaju zbiorowiska systemów mechanicznych muszą się w przeciągu długich okresów czasu zachowywać na ogół w sposób zgodny z zasadami Termodynamiki i że owe zboczenia, przewidywane przez teorię kinetyczną, pozostaną niedostrzegalnie małymi w przypadkach dostępnych doświadczeniu, gdyż wobec olbrzymiej liczby drobin prawo wielkich liczb musi się stosować z wielką dokładnością. Metody matematyczne Gibbsa pod niektórymi względami stoją wyżej od metod Boltzmanna, ale i w nich znajdują się pewne luki argumentacji logicznej, wypełnione rozumowaniem intuicyjnym, tak że i one sceptyków, wątpiących o możliwości pogodzenia pojęć kinetycznych z Termodynamiką, nie zdołali przekonać.

Przyznać musimy, że, mimo cennych prac późniejszych (Einstein, Hertz, Ehrenfest, Ornstein i inni), nie wszystkie jeszcze trudności znalazły całkowite wyjaśnienie, i w Mechanice statystycznej jeszcze pozostaje pole do utratienia struktury logiczno-matematycznej<sup>2)</sup>.

Jeżeli zatem w ciągu ostatniego dziesięciolecia taki zupełny przewrót nastąpił w poglądach świata naukowego na wartość teorii atomistyczno-kinetycznej, że w roku 1906 nawet dawny, zacięty jej przeciwnik, Ostwald pod jej wpływem wątpić zaczął o nieomyślności Termodynamiki dogmatycznej<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Patrzą np. Wstęp do drugiego tomu dzieła Boltzmanna: Gastheorie (1898); W. Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie 2 wyd. (1899) str. 11, 95; tenże: Überwindung d. naturwissensch. Materialismus Leipzig 1895; E. Mach, Prinzipien d. Wärmelehre (1896) p. 364, 429; P. Duhem, Ewolucja Mechaniki. Wiadom. mat. t. 7, 8 (1903, 1904).

<sup>2)</sup> Co do literatury tego przedmiotu odsyłamy przede wszystkim do świetnego artykułu sprawozdawczego B. i T. Ehrenfestów w Encyklopedii nauk matematycznych; uzupełnić trzeba go pracami najnowszymi, między którymi wymieniamy: J. Kroo (Bull. Acad. Crac. 1913, p. 548).

<sup>3)</sup> W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, p. 383, 1906; na innym miejscu, we wstępie do czwartego wydania wymienionego wyżej Grundriss (1908), autor ten powiada (odnośnie do ruchów Browna): „Ich habe mich überzeugt, dass wir seit kurzer Zeit in den Besitz der experimentellen Nachweise für die discrete oder körnige Natur der Stoffe gelangt sind, welche die Atomhypothese seit Jahrtausenden vergeblich gesucht hatte“.

jeżeli dzisiaj teoria ta odzyskała w zupełności znaczenie podstawowego poglądu dla Fizyki materyi, to zawdzięczać należy te zmiany nie wydoskonaleniu subtelnej analizy Mechaniki statystycznej, lecz po części pośredniemu wpływowi potężnego rozwoju Teorii elektronowej, głównie zaś tym badaniom, które wykazały w sposób zupełnie naoczny, że owe przewidywane przez teorię kinetyczną zbroczenia od normalnego przebiegu zjawisk faktycznie istnieją.

To właśnie stanowi główne znaczenie tych zjawisk fluktuacyjnych, że one stanowiąc rozstrzygają dawny spór z Termodynamiką — na niekorzyść tejże. Dowodzą one, że makroskopijne parametry termodynamiczne nie wystarczają do ścisłego określenia stanu układu materalnego i że indeterminizm mikroskopijnych zjawisk drobinowych nie jest wytworem wyobraźni fizyków teoretyków, tylko że przejawia się w dostrzegalny sposób, w owych przypadkowych fluktuacjach. Tem samem statystyczna metoda rozumowania i złączony z nią rachunek prawdopodobieństwa wysuwają się na czoło Fizyki, jako właściwe metody badania teoretycznego, a Termodynamika i wszystkie dotychczasowe prawa Fizyki, — o ile odnoszą się do ciał materalnych<sup>1)</sup> — schodzą do rzędu przybliżenie ważnych reguł przeciętnego przebiegu zjawisk.

### Fluktuacje gęstości.

§ 1. Prawdopodobieństwo obecności pewnej liczby drobin w danej przestrzeni. Istotę zjawisk fluktuacyjnych najlepiej zrozumiemy, rozstrząsając najprzód najprostszy przykład takich zjawisk, a następnie stopniowo uogólniając poznane prawidła. Tym najprostszym przykładem są fluktuacje gęstości gazu idealnego, znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej, i od nich też rozpocząłem systematyczne badanie tych zjawisk w r. 1904<sup>2)</sup>. Wyróżnia się on między innymi tym, że można go zanalizować teoretycznie prostym sposobem bezpośrednim, nie wymagającym wcale powoływania się na ogólne wzory Mechaniki statystycznej.

W klasycznej teorii kinetycznej przyjmuje się zawsze, że liczba drobin, zawartych w pewnej objętości gazu, jest proporcjonalna do tejże objętości, tak jak gdyby chodziło o substancję ciągłą, i wszystkie obliczenia Maxwella, Clausiusa, Boltzmanna, w nowszych czasach Langevina, Jeansa, J. J. Thomsona i t. d. opierają się na tem założeniu. Widocznie jednak przyjęcie takie musi za sobą pociągnąć błędy, z powodu nieciągłości drobinowo-

<sup>1)</sup> Wylączamy same prawa Mechaniki oraz grawitacji. Kto wie jednak, czy nie uda się kiedyś także rozłożyć zjawisk grawitacji lub równań Lorentza na prostsze mikroskopijne zjawiska składowe.

<sup>2)</sup> M. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, p. 626. 1904; Bull. Acad. Crac. 1907, p. 1057.

wych, gdy chodzi o przestrzenie, których rozmiary są tego rzędu wielkości (albo też mniejsze), jak odległości drobinowe. Ale nawet i w większych przestrzeniach wadliwość jego musi występować, gdyż drobiny w gazie idealnym nie będą ułożone w regularnych odstępach — jak to zapewne ma miejsce w kryształach — tylko zupełnie przypadkowo, a wskutek tego muszą występować przypadkowe ich nagromadzenia i rozrzedzenia.

Prawdopodobieństwo takiego przypadkowego zgęszczenia można w tym razie ocenić w następujący sposób:<sup>1)</sup>

Jeżeli w naczynie o objętości  $V$  wpuściliśmy jedną drobinę gazu  $a$ , wówczas prawdopodobieństwo, ażeby ona chwilowo się znajdowała w części owego naczynia, posiadającej objętość  $v$ , wynosić będzie  $\frac{v}{V}$ . Wpuszczając drugą drobinę  $b$ , trzecią drobiną  $c$ , ..., drobinę  $n$ , otrzymamy dla analogicznych prawdopodobieństw takie same wyrażenia, gdyż założenie, że mamy do czynienia z gazem idealnym, wyklucza istnienie sił międzydrobinowych, więc obecność jednej drobin nie wpływa wcale na prawdopodobieństwo obecności innych.

Prawdopodobieństwo, ażeby równocześnie wszystkie owe drobiny  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ...,  $n$  znajdowały się w objętości  $v$ , będzie zatem wynosiło  $\left(\frac{v}{V}\right)^n$ . Jeżeli zaś w całości wpuściliśmy  $N$  drobin do naczynia  $V$ , prawdopodobieństwo, ażeby pozostające  $N-n$  drobin nie znalazły się w objętości  $v$ , tylko w pozostałej części  $V-v$ , będzie analogicznie  $\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$ .

Jeżeli zaś indywidualność drobin jest nam obojętna i tylko o to chodzi, żeby jakiegokolwiek  $n$  z pomiędzy wszystkich  $N$  znajdowały się w przestrzeni  $v$ , a reszta w przestrzeni  $V-v$ , otrzymamy odpowiednie wyrażenie na prawdopodobieństwo, mnożąc iloczyn powyższych wyrażeń przez odpowiednią liczbę kombinacji:

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}. \quad (1)$$

W razie równomiernego rozkładu przypadłaby na ową przestrzeń  $v$  liczba  $\frac{vN}{V}$ , którą dla skrócenia oznaczmy przez  $\nu$ . Przy użyciu tego skrócenia

<sup>1)</sup> Niedawno R. Lorenz i W. Eitel przedstawili wyniki mojej pracy w obszernym wywodzie, wykonywając z drobiazgową szczegółowością rachunki przezemnie krótko zaznaczone: Zeitschr. f. phys. Chem. 87, p. 293, 434. 1914. Więcej systematyczna, ale rachunkowo zawilsza metoda rozważania, na którą przed kilkoma miesiącami prof. Wł. Natanson zwrócił moją uwagę, polega na podzieleniu całej przestrzeni  $V$  na pewną liczbę przedziałów o jednakowej wielkości i obliczeniu prawdopodobieństwa różnych rozkładów drobin na owe przedziały — podobnie jak według Boltzmanna postępuje się przy obliczeniu entropii. Ostateczne wyniki są oczywiście te same.



otrzymujemy ostateczne wyrażenie, przyjmując że  $\frac{n}{N}$ ,  $\frac{v}{V}$ , są dostatecznie małymi liczbami, przez użycie znanego wzoru Stirlinga:

$$\log N! = (N + \frac{1}{2}) \log N - N + \frac{1}{2} \log 2\pi + \dots$$

w formie następującej:

$$P(n) = \frac{e^{-v} v^n}{n!}. \quad (2)$$

To jest owo wyrażenie, do którego dążyliśmy; oznacza ono prawdopodobieństwo, ażeby  $n$  drobin było zawartych w przestrzeni, na którą w razie równomiernego rozkładu przypadłaby liczba  $v$  drobin. Prawdopodobieństwo, żeby żadna drobina w niej się nie znalazła, będzie zatem  $P(0) = e^{-v}$ . Prawdopodobieństwo obecności tylko jednej, właśnie dwóch, właśnie trzech... drobin będzie wynosiło:  $v e^{-v}$ ,  $\frac{v^2}{2} e^{-v}$ ,  $\frac{v^3}{2 \cdot 3} e^{-v}$ ...

Suma tych wszystkich wyrazów oczywiście musi się równać jedności, a przeciętna liczba drobin jest  $v$ , zatem:

$$P(1) + 2P(2) + 3P(3) + \dots = v,$$

co również łatwo się daje sprawdzić.

**§ 2. Odległość najbliższej drobiną sąsiedniej.** Pierwsze z powyższych wyrażeń,  $P(0)$ , można zresztą jeszcze w inny sposób interpretować, jeżeli się przyjmie przestrzeń  $v$  w kształcie kuli, wykreślonej około pewnej drobin; ujawnia się wówczas związek w pewnym zagadnieniu, które P. Hertz opracował w roku 1907, nie wiedząc zresztą widocznie o mojej dawniejszej pracy<sup>1)</sup>.

Wyrażenie  $P(0)$  oznacza w takim razie prawdopodobieństwo, ażeby owa przestrzeń kulista pozostała pustą, czyli ażeby najbliższa drobina posiadała odległość większą niż promień owej kuli  $r_1$ . Można wówczas rozróżnić dwie alternatywy: 1) drobina najbliższa znajduje się w odległości większej niż promień  $r_2$ , przy czym zakładamy  $r_2 > r_1$ , a prawdopodobieństwo tego przypadku wynosi  $e^{-v_2}$  — albo 2) odległość jej jest zawarta między granicami  $r_1 > r > r_2$ . Prawdopodobieństwo tej drugiej alternatywy oznaczmy przez  $P(r_1 r_2)$ .

Wynika zatem:

$$e^{-v_2} = e^{-v_1} + P(r_1 r_2),$$

czyli otrzymujemy tym sposobem prawdopodobieństwo  $P(r_1 r_2)$  takiego

<sup>1)</sup> P. Hertz, Mathem. Ann. 67, p. 387 (1909).

układu, w którym najbliższa sąsiadka danej drobin znajduje się w warstwie kulistej o promieniach  $r_1$ ,  $r_2$ . Przechodząc zaś do granicy dla małych  $(r_2 - r_1) = dr$ , mamy prawdopodobieństwo pobytu jej w obrębie elementarnej warstwy kulistej o promieniu  $r$ :

$$P_r dr = e^{-v} \frac{dv}{dr} dr. \quad (3)$$

Wyrażenie to można w innej formie napisać, wprowadzając pojęcie gęstości (czyli liczby drobin przypadającej na jednostkę objętości)  $\gamma$ , gdyż wówczas mamy  $v = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma$ , a zatem:

$$P_r dr = 4 \pi r^2 \gamma e^{-\frac{4}{3} \pi r^3 \gamma} dr.$$

Stąd oblicza się przeciętna odległość najbliższej drobin:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r P_r dr = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \gamma} \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx = \frac{0.554}{\frac{4}{3} \pi \gamma}. \quad (4)$$

Hertz doszedł do takich samych wyników inną metodą, a rozważał również analogiczne przykłady w przestrzeni wielowymiarowej. Dla porównania zważmy, że w razie równomiernego układu prostokątnego odległość drobin wynosiłaby  $r = \frac{1}{\sqrt[3]{\gamma}}$ , a w razie układu czworosiennego (który jest

najgęstszym układem równomiernym):  $r = \frac{1}{\sqrt[4]{\gamma}} = \frac{0.891}{\sqrt[4]{\gamma}}$ . Różnica tych

liczb, w porównaniu z obliczonym  $\bar{r}$ , ilustruje dobrze nieregularność układów drobinowych, zresztą jednak zagadnienia te mają wyłącznie teoretyczne znaczenie. Większą doniosłość natomiast posiadają kwestie następujące.

**§ 3. Średnie i przeciętne odchylenie. Prawdopodobieństwo pewnego zgęszczenia.** Nierównomierność przypadkowego układu drobin ocenić się daje według „przeciętnej” lub „średniej” wielkości odchylenia rzeczywistej liczby drobin  $n$  od normalnej ich liczby  $v$ . Określenia te rozumiemy w następujący sposób: jeżeli wprowadzimy pojęcie zgęszczenia  $\delta$ , czyli stosunku nadmiaru liczby drobin do przeciętnej ich liczby:

$$\frac{n - v}{v} = \delta,$$

wtedy „przeciętnym odchyleniem” nazwiemy średnią arytmetyczną bezwzględnych wartości  $|\delta|$ ; natomiast przez „średnie odchylenie” rozumiemy będziemy pierwiastek z przeciętnego kwadratu wartości  $\delta$ .

Obie te wielkości dają się łatwo obliczyć na podstawie wzoru (2). Dla pierwszej z nich wynika:

$$|\bar{\delta}| = 2 \frac{\nu^k e^{-\nu}}{k!}, \quad (5)$$

gdzie  $k$  oznacza liczbę całkowitą równą  $\nu$ , albo jeżeli  $\nu$  nie jest całkowite, najbliższą liczbę całkowitą mniejszą od  $\nu$ <sup>1)</sup>.

Dla średniego odchylenia otrzymuje się jeszcze prostszy wzór:

$$\sqrt{\bar{\delta}^2} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}, \quad (6)$$

który wskazuje, że wielkość ta zależy wyłącznie od liczby normalnie przypadającej na daną przestrzeń i jest do pierwiastka z niej odwrotnie proporcjonalna.

Zasadniczy wzór na prawdopodobieństwo pobytu pewnej liczby drobin w danej przestrzeni (2) przyjmuje uproszczoną postać przez wprowadzenie pojęcia zgęszczenia  $\delta$ , jeżeli stosując go do wielkich liczb  $\nu$ , użyjemy wzoru Stirlinga na rozwinięcie liczby  $\nu!$ . Staje się on identycznym z prawem rozdziału błędów Gaussa:

$$P(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta. \quad (7)$$

Średnie zgęszczenie wówczas znów oblicza się za pomocą tego wzoru (6) jak poprzednio, a przeciętne odchylenie gęstości będzie mniejsze od średniego w stosunku  $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ .

**§ 4. Wpływ sił międzydrobinowych.** Zanim przejdziemy do kwestyi, o ile wyniki naszych rozważań dają się sprawdzić doświadczalnie, zastanówmy się jeszcze, jakie zmiany w tem zjawisku spowodować musiałoby istnienie międzydrobinowych sił przyciągających lub odpychających. Zrozumieć można bez żadnego rachunku, że siły przyciągające muszą stwarzać tendencję asocjacyjną, a zatem przyczyniać się będą do powiększenia owych przypadkowych nierównomierności, jakieby także w gazie idealnym musiały istnieć. Odpychające siły natomiast będą miały skutek przeciwny: będą dążyły do wyrównania gęstości.

Taki istotnie otrzymałem wynik przy szczegółowym obliczeniu (w pracy cytowanej), opartem na metodach statystyki drobinowej, których używali

<sup>1)</sup> Podał ten wzór listownie Th. Svedbergowi, który go ogłosił w Zeitschr. f. phys. Chem. 73, p. 547, 1910.

Maxwell i Boltzmann w swych badaniach nad ekwipartycją energii. Nie wchodząc w szczegóły, ograniczę się na przytoczeniu rezultatu końcowego, który się tym właśnie sposobem utrzymuje, wprowadzając założenia, służące za podstawę do wyprowadzenia wzoru Van der Waalsa, mianowicie że drobinę zachowują się jak kule sprężyste, działające na siebie siłami przyciągającymi (o stosunkowo wielkiej sferze działania).

Prawdopodobieństwo zgęszczenia  $\delta$  jest w takim razie dane przez wyrażenie:<sup>1)</sup>

$$P(\delta) = ae^{-\frac{\nu\delta^2}{2} \left[ 1 + \frac{2b}{c} + \frac{15}{8} \frac{b^2}{c^2} - \frac{2c}{\nu b^2} \right]}, \quad (8)$$

w którym  $b$  jest czterokrotną objętością drobin kulistych,  $c$  jest wielkością zależną od natężenia sił przyciągających,  $a$  zaś jest współczynnikiem proporcjonalności, określającym się w znany sposób z warunku:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) d\delta = 1.$$

Kształt tego wzoru ilustruje wyżej wygłoszone twierdzenie: siła przyciągająca zmniejsza bezwzględną wartość wykładnika, a zatem powiększa owe nierównomierności, podczas gdy siły odpychające, które się ujawniają w chwili zderzeń kul sprężystych, potęgują dążność do wyrównania gęstości.

**§ 5. Ogólne wzory na fluktuacje gęstości.** Znacznie prostszą formę przybierają powyższe rachunki dla gazów nieidealnych, jeżeli opieramy je nie na owej bezpośredniej metodzie obliczenia, tylko na użyciu  $e^{-h\chi}$  — prawa Boltzmann'a, co umożliwi wyprowadzenie wniosków w bardzo ogólnej postaci, dającej się zastosować do jakiegobądź ośrodka płynnego, o znanym równaniu charakterystycznym.<sup>2)</sup>

Owo prawo Boltzmann'a można wyrazić w następującej formie<sup>3)</sup>: Jeżeli porównujemy stany równowagi termodynamicznej (w tej samej temperaturze) dwóch analogicznych systemów drobinowych, które różnią się w swym ustroju jedynie tem, że w jednym z nich  $A$  panują pewne siły potencjalne (zewewnętrzne albo międzydrobinowe), których brakuje w drugim  $B$ , wtedy prawdopodobieństwo pewnej konstelacji drobin w systemie  $A$  będzie większe od analogicznej konstelacji w systemie  $B$  w stosunku  $e^{-h\chi}$ , gdzie  $\chi$

<sup>1)</sup> Wzór (18) loc. cit. p. 639, w nieco odmiennej pisowni.

<sup>2)</sup> M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Krak. 47, p. 179, 1908; Ann. d. Phys. 25, p. 205, 1908.

<sup>3)</sup> Porównaj n. p. Boltzmann, Gastheorie II Th. p. 137.

oznacza energię potencjalną owej konstelacji, a  $h$  jest znanym skróceniem:

$$h = \frac{N}{H\theta}.$$

Prawo to, które uważać można za uogólnienie znanego wzoru, określającego rozkład ciśnienia barometrycznego, jest w związku z Boltzmanowskim pojęciem entropii i tworzy w nieco odmiennym sformułowaniu ważny składnik Mechaniki statystycznej; zobaczmy później, że na nim oprócz można ogólną teorię fluktuacji (§ 37).

Wyobraźmy sobie gaz, zamknięty w naczyniu walcowatym zapomocą tłoka, do którego przykładamy siłę  $F$ , równoważącą stałe ciśnienie zewnętrzne  $p_0$ , oraz zależne od położenia tłoka, wewnętrzne ciśnienie  $p$ . W takim razie wypadkowa wszystkich sił działających na tłok jest zero i tłok z równym prawdopodobieństwem może przyjąć jaką bądź pozycję w obrębie owego naczynia. Będzie on je istotnie przebiegał, wykonywając rodzaj ruchu Browna (patrz Rozdział II), i pod względem energii kinetycznej będzie się tak zachowywał, jak gdyby był drobiną pewnego rodzaju.

Jeżeli zaś usuniemy owe dodatkowe siły  $F$  (czyli przyłożymy takie same siły w przeciwnym kierunku) i tłok pozostawimy wyłącznie działaniu ciśnienia gazu, wtedy prawdopodobieństwo pewnej jego pozycji będzie określone przez powyższe twierdzenie, przy podstawieniu za wielkość  $\chi$ : pracy wykonanej przez owe siły dodatkowe —  $F$ , przy poruszeniu się tłoka z pewnej pozycji początkowej. Ponieważ zaś rodzaj tłoka w tem rozważaniu jest zupełnie obojętny, można go też usunąć zupełnie i otrzymuje się tym sposobem prawdopodobieństwo konstelacji, w której objętość właściwa gazu będzie zawarta między  $v$  i  $v + dv$ :

$$P(v) dv = A e^{-\frac{v}{R\theta} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv} \quad (9)$$

Jeżeli chodzi o niewielkie odstępstwo od gęstości normalnej, można rozwinąć całkę, zawartą w wykładniku, a oznaczając pracę użytą na izotermiczne zgęszczenie gazu z objętości normalnej do objętości rozważanej, na szereg Taylora i otrzymuje się:

$$P(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha \delta^2} d\delta, \quad (10)$$

gdzie  $\alpha$  jest skróceniem wyrażenia:

$$\alpha = - \frac{v}{2R\theta p} \left( \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right). \quad (11)$$

Stąd wynika średnie przypadkowe zgęszczenie:

$$\bar{\delta}^2 = \sqrt{-\frac{R\theta p}{v} \left( \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right)}. \quad (12)$$

Wielkość średniego zgęszczenia zależy zatem w danym ośrodku od liczby drobin  $v$  przestrzeni rozważanej w taki sam sposób, jak to już widzieliśmy w poprzednim przykładzie (§ 3). Jakie zaś w różnych ośrodkach panować będą zgęszczenia, to zależy głównie od ściśliwości tychże; im mniejsza ściśliwość, tem większa tendencya do przypadkowych nierównomierności. Jeżeli ośrodek jest gazem idealnym, to przez podstawienie prawa Boyle-Charles'a powracamy znów do wzoru (7); tak samo, podstawiając wzór Van der Waals'a w formie przez Boltzmanna poprawionej:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v} \left[ 1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{v^2} \right],$$

kładąc zatem

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R\theta}{v^2} \left[ 1 + \frac{2b}{v} + \frac{15}{8} \frac{b^2}{v^2} - \frac{2a}{vR\theta} \right],$$

otrzymujemy wynik zupełnie zgodny z poprzednio wyprowadzonym wzorem (8):

W celu lepszego uzmysłowienia sobie wielkości owych zgęszczeń i rozrzedzeń rozważmy kilka przykładów liczbowych. W jednym centymetrze sześciennym gazu o normalnym ciśnieniu gęstość będzie się różniła od normalnej przeciętnie tylko o  $2 \cdot 10^{-10}$  część, natomiast w obrębie kostek o rozmiarach mikroskopijnie jeszcze wyraźnie widzialnych  $[0.2 \mu]^3$ , które zawierają około  $2.4 \cdot 10^8$  drobin, muszą panować średnie nierówności gęstości rzędu 0.2%. Podobnie, w objętości  $[0.2 \mu]^3$  eteru etylowego (o temperaturze  $20^\circ$ ) będą istniały średnie  $\delta$  rzędu 0.03%.

§ 6. Wpływ fluktuacji gęstości na równanie charakterystyczne i inne obliczenia teoretyczne. Łatwo zrozumieć można, że fluktuacje gęstości wpłynąć muszą na obliczenie wszelkich wielkości fizycznych, które zależą od innej potęgi liczby drobin aniżeli pierwszej potęgi. Wielkości proporcjonalne do liczby drobin (jak ciężar właściwy, ciepło właściwe), doznają odpowiednich oscylacji, ale średnia wartość ich nie zmienia się, w porównaniu z ośrodkiem o równomiernej gęstości. Natomiast wszystkie znane dotychczas obliczenia drogi swobodnej, współczynników lepkości, przewodnictwa cieplnego, obliczenia dotyczące przewodnictwa elektryczności w gazach i t. p., które bez wyjątku opierają się na przyjęciu równomiernego rozkładu drobin, wymagają pewnych poprawek, ze względu na powyższe zjawiska. Nie będą one na ogół bardzo

znaczne, ale z zasadniczego punktu widzenia potrzeba rewizji owych rachunków jest ważna.

Te same uwagi odnoszą się również do obliczenia równania charakterystycznego z pewnych założeń co do istoty drobin i sił międzdrobinowych. Tak np. równanie Van der Waalsa zmienia, wskutek poprawki wyrazu  $\frac{a}{v^2}$ , która okazuje się zależną od temperatury, swój kształt w sposób bardzo zasadniczy. Poprawka ta byłaby tylko w tym razie znikomo mała, gdyby sfera działania sił przyciągających międzdrobinowych była bardzo duża w porównaniu z przestrzenią, w której jeszcze panują dostrzegalne nierównomierności.

Podobne rozważania stosują się także do wyrazów, zależnych od objętości. Obliczenia tych wyrazów, zawierających wyższe potęgi wielkości  $\frac{b}{v}$ , dokonane przez Boltzmanna, H. A. Lorentza, Jägera, Van Laara<sup>2)</sup> w celu wyprowadzenia wzoru „ściśłego“, wymagają rewizji, gdyż przyjęcie rozkładu równomiernego drobin jest równoważne z pominięciem wyrazów tego samego rzędu wielkości. Nie wchodzimy jednak na tem miejscu w te szczegóły, gdyż nie mają one zapewne wielkiego znaczenia praktycznego; wiemy dobrze, że założenia Van der Waalsa odbiegają wogóle dość daleko od rzeczywistości.

Z teoretycznego punktu widzenia zastosowanie powyższych rozważań do równania stanu przedstawia jednak pewien interes i pod tym względem, że w ciekawy sposób oświetla przejście z fazy gazowej do fazy ciekłej, jako zjawisko prawdopodobieństwa, i stwarza odpowiednią interpretację t. zw. reguły Maxwella, służącej do obliczenia ciśnienia pary nasyconej. Idąc dalej tą drogą, doszłoby się do racjonalnej teorii zjawisk przesycenia i przegrzania — dział to dzisiaj jeszcze leżący zupełnie odłogiem. Nie ma tu miejsca na rozstrząsanie wszystkich owych zagadnień; odsyłamy do obszerniejszych uwag w miejscu wyżej wskazanem.

§ 7. **Fluktuacje gęstości w stanie krytycznym.** Rozumie się, że wszystkie omawiane poprzednio poprawki będą bardzo nieznaczne w zwykłych warunkach, jednak wielkość ich może niepominiernie wzrosnąć w pewnych przypadkach osobliwych, które sprzyjają występowaniu nierównomierności gęstości, a mianowicie w pobliżu „punktu krytycznego“ danej substancji. Wszak wiadomo, że stan krytyczny określa się matematycznie warunkami:

<sup>1)</sup> Przybliżone obliczenie podałem w Boltzmann Festschrift, p. 635, 1904.

<sup>2)</sup> Porówn. np. L. Boltzmann, Gastheorie II, p. 164, J. P. Kuenen, Zustandsgleichung, Braunschweig 1907, p. 164.

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0,$$

zatem w tym punkcie tendencja do nierównomierności jest nadmiernie zwiększona. Zastosowanie wzoru (10) byłoby jednak błędne, gdyż rozwinięcie całki wzoru (9) na szereg Taylora musi w tym przypadku objąć wyrazy czwartego rzędu; w samym punkcie krytycznym ważny będzie zatem wzór kształtu

$$P(\delta) d\delta = A e^{-\gamma \delta^4}, \quad (13)$$

gdzie

$$\gamma = - \frac{v}{R\theta_k} \frac{v_k^4}{4!} \left( \frac{\partial^4 p}{\partial v^4} \right)_k,$$

który przy podstawieniu równania Van der Waalsa daje średnie odchylenie gęstości, zależne tylko od liczby drobin, nie zaś od rodzaju gazu, wyrażające się w funkcjach  $\Gamma$  w formie:

$$\sqrt{\gamma} = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{8\Gamma(\frac{3}{4})}{3\Gamma(\frac{1}{4})}} = \frac{0.949}{\sqrt{v}}. \quad (14)$$

Obliczenie to daje pojęcie o nadzwyczajnym wzroście fluktuacji w punkcie krytycznym. Tak np. w przykładzie wymienionym w § 5 średnie fluktuacje osiągnęłyby wartości dwóch procentów gęstości przeciętnej, gdyby chodziło o eter, znajdujący się w temperaturze krytycznej, w przestrzeni [0.2  $\mu$ ]<sup>3</sup>.

Z drugiej strony rachunek ten może uchodzić tylko za pewne przybliżenie, po pierwsze ze względu na znane wątpliwości, dotyczące dokładności równania Van der Waalsa, po drugie dlatego, że z powodu owych nierówności właśnie sam kształt owego równania powinien doznać pewnych zmian. Ta ostatnia uwaga ma znaczenie ogólniejsze, gdyż stosuje się do każdego równania charakterystycznego i wskazuje na potrzebę dalszego pogłębienia analizy matematycznej, o ile chodzi o ilościowo ściśle obliczenie fluktuacji w stanie krytycznym.

§ 8. **Teoria opalescencji ośrodków pozornie jednorodnych.** Dotychczasowe nasze rozważania miały charakter wyłącznie teoretyczny; obecnie zaś zajmiamy się pytaniem, czy obecność owych fluktuacji gęstości, których wielkość obliczyliśmy, nie objawia się może bezpośrednio w jakichś zjawiskach dostępnych kontroli doświadczalnej. Pod tym względem wskazałem w drugiej z cytowanych prac zjawisko Tyndalla czyli „opalescencji“, które występuje bardzo wybitnie w gazach, gdy znajdują się niedaleko punktu krytycznego, a podobnie też w podwójnych mieszaninach cieczy, w pobliżu t. zw. krytycznego punktu rozpuszczalności. Jeżeli np. rurkę Natterera, ogrzaną



powyżej temperatury krytycznej, powoli ochładzamy, przepuszczając przez nią równocześnie snop intensywnego światła, zawartość zaczyna wysyłać wyraźne niebieskawe światło opalescency, w obrębie 1 do 2 stopni powyżej temperatury krytycznej, a natężenie tegoż światła wzrasta aż do chwili, kiedy mienisk się okazuje i ciecz się oddziela od gazu. Także w fazie ciekłej jeszcze przez jakiś czas trwa to zjawisko, ale zanika przy dalszym stygnięciu.

W myśl poglądów Rayleigha<sup>1)</sup>, który teorii zjawiska Tyndalla poświęcił szereg klasycznych w historii nauki prac, występowanie tego zjawiska dowodzi, że ośrodek jest pod względem optycznym niejednorodny, a mianowicie, że rozmiary ziarn optycznie różnorodnych, które powodują dyfrakcję światła, są małe w porównaniu z długością fal świetlnych. Jeżeli bowiem promień światła, o długości fali  $\lambda$ , przechodzi przez ośrodek, zawierający w jednostce objętości  $n$  cząstek, każdą o objętości  $T$  i współczynniku załamania, większym o  $\Delta\mu$  od współczynnika czystego ośrodka  $\mu$ , — wówczas natężenie promienia pierwotnego maleje według zwykłego prawa absorbcy:

$$I = I_0 e^{-hx}, \quad (15)$$

przy czym współczynnik absorbcy, albo raczej ekstynkcji,  $h$  określa się wzorem:

$$h = \frac{32}{3} \frac{\pi^2 n T^2}{\lambda^4} \left( \frac{\Delta\mu}{\mu} \right)^2. \quad (16)$$

Równocześnie odpowiednia ilość energii uchodzi w kierunkach bocznych jako owo (liniowo spolaryzowane) światło rozproszone, które określamy właśnie nazwą opalescency.

Autorowie, którzy badali opalescencję krytyczną<sup>2)</sup>, nie mogli sobie wytłómaczyć, skąd pochodzi owa niejednorodność fazy ciekłej i gazowej — zupełnie zagadkowa z punktu widzenia Termodynamiki — i wymyślali w tym celu bardzo sztuczne hipotezy. Według teorii kinetycznej zaś tłómaczy się cała sprawa w bardzo prosty sposób, jako optyczny skutek owych nierównomierności gęstości ośrodka; chodzi tylko o ocenę ilościową tego czynnika, co osiągnąć można przez odpowiednie dostosowanie obliczenia Rayleigha.

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh, Phil. Mag. 41, p. 107, 274, 447, 1891; 12, p. 81, 1881; 47, p. 375, 1899; Pr. Roy. Soc. 84, p. 25, 1910; 90, p. 219, 1914.

<sup>2)</sup> M. Altschul, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, p. 578, 1893; K. v. Wesendonck, Naturw. Rdschau 9, p. 210, 1894; 22, p. 145, 1907; M. Travers, u. F. Usher, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, p. 365, 1906; S. Young, Pr. Roy. Soc. 78, p. 262, 1906; F. B. Young, Phil. Mag. 20, p. 793, 1910; F. Donnan, Chem. News 20, p. 139, 1904; Rep. Brit. Ass 1904, p. 504.

Donnan oświadczył mi listownie w r. 1913, że przyłącza się do mojej teorii.

Wymaga ono wprowadzić na ogół znajomości liczby i objętości cząstek rozpraszających światło, ale w naszym przypadku, sprawa upraszcza się przez uwagę, że z części gęstszych i rzadszych składa się cała objętość, więc  $nT=1$ ; a z drugiej strony znane równanie Lorenz-Lorentza, określające związek współczynnika załamania ze zmianą gęstości:

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \text{const.} \quad (17)$$

daje wartość wyrażenia:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)}{6\mu^2} \delta.$$

W równaniu (16) znikają zatem nie dające się z osobna określić wyrazy  $n$ ,  $T$  i wynika wreszcie przy podstawieniu wzoru na fluktuację  $\delta$  (10):

$$h = \frac{8\pi^3}{27} \frac{[(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)]^2}{\mu^4 \lambda^4} \frac{H\theta}{N} \cdot \left( -\frac{\partial v}{\partial p} \right). \quad (18)$$

Ścisłość wzoru powyższego<sup>1)</sup> wydaje się na pierwszy rzut oka wątpliwa, zwłaszcza że obliczenie Rayleigha odnosi się do cząstek jednorodnych, zawieszonych w innym ośrodku jednorodnym, i z góry niewiadomo, o ile ono ważnem pozostaje w naszym przypadku, gdzie chodzi o zmienność ciągłą. Wątpliwości te jednak zostały rozproszone przez pracę Einsteina<sup>2)</sup>, w której optyczna strona problemu doznała pewnego pogłębienia. Szczegółowe obliczenie rozproszonych fal elektromagnetycznych, oparte o równania Maxwella, wzór Lorentza (17) oraz o rozważania ogólnych fluktuacji (Rozdział IV), dały wynik ten sam (18), jaki wypływa z powyższego uproszczonego rozumowania.

Wzór ten oczywiście, tak samo jak wzór (10), nie daje się stosować do bezpośredniego otoczenia punktu krytycznego, gdyż tam uwzględnić trzeba wpływ wyższych potęg zgęszczenia  $\delta$ , a z drugiej strony założenie rachunku Rayleigha, że „ziarna“ są małe w porównaniu z długością fal świetlnych, nie będzie dokładnie ważne. W każdym razie to jest rzeczą pewną, że ziarzystość optyczna w punkcie krytycznym osiąga wartość maksymalną, choć

<sup>1)</sup> Uważając wywód ów za grube przybliżenie, nie wypisałem w pracy mojej z r. 1908 (cyt. § 5) końcowego wzoru (18), tylko podałem metodę rachunku oraz, jako ilustrację, wartość liczby  $h$ , odnoszącą się do powietrza (co prawda wskutek błędu rachunkowego o połowę za małą). Wywód powyższy został „in extenso“ podany przez Keesoma w pracy poniżej cytowanej.

<sup>2)</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys. 33, p. 1275. 1910.

ściśłego obliczenia współczynnika ekstynkcji  $h$  dla tego przypadku jeszcze nie wykonano.<sup>1)</sup>

§ 9. Kontrola doświadczalna kinetycznej teorii opalescencji. Teoria powyższa znalazła też pewne poparcie ilościowe w pomiarach, wykonanych przez Keesom i Kamerlingh Onnesa<sup>2)</sup> nad etylenem w temperaturach od 0·06° do 2·41° ponad punktem krytycznym. Autorowie ci stwierdzili przybliżoną zgodność wzoru (18) z doświadczeniem co do zależności współczynnika  $h$  od temperatury jak i też co do bezwzględnej jego wielkości, przy czym jako podstawa rachunku służył im empiryczny wzór Verschaaffelta, ważny dla otoczenia punktu krytycznego:

$$v \frac{\partial p}{\partial v} = -10 \frac{p_0}{\theta_0} (\theta - \theta_k). \quad (19)$$

Dalsze i ściślejsze pomiary byłyby bardzo pożądane; nastroczając one jednak znaczne trudności, gdyż owe zjawiska są nadzwyczajnie czułym wskaźnikiem nie tylko temperatury ale też objętości krytycznej. Trzeba zatem obie te wielkości wyznaczać z niezmierną starannością, co dla drugiej jeszcze większe przedstawia trudności niż dla pierwszej. Systematyczne badania wielkości  $h$ , w zależności od obu owych czynników, byłyby niewątpliwie najdokładniejszym sposobem wyznaczania punktu krytycznego<sup>3)</sup>.

Nieprzychylnie stanowisko zajmuje wobec powyższej teorii Hein<sup>4)</sup>, powołując się zwłaszcza na pewne doświadczenia, które rzekomo dowodzą możliwości przejścia substancji przez stan krytyczny bez występowania opalescencji. Nie wchodząc w szczegółowe rozstrząsanie tej pracy, zauważymy tylko, że autor ten walczy wogóle przeciwko teorii „ciągłości przejścia” ze stanu ciekłego do gazowego, przyjętej powszechnie od czasów Andrews i Van der Waalsa, i jest zwolennikiem teorii—bardzo zresztą niejasnej—Traubego, o istnieniu dwóch zasadniczo różnych rodzajów cząsteczek „liquidonów” i „gazonów”. Podkładem doświadczalnym dla tej teorii są doświadczenia, wykazujące pewnego rodzaju „opóźnienie” zmian stanu, które

<sup>1)</sup> Ponieważ „ziarna”, o rozmiarach większych niż długość fal świetlnych, jeszcze pokaźne wykazują różnice gęstości (porówn. § 7), zatem obok opalescencji właściwej musi wystąpić białe zmętnienie ośrodka, co też istotnie się obserwuje w samej chwili tworzenia się menisku ciekłego.

<sup>2)</sup> W. Keesom i Kamerlingh Onnes, Comm. Leyden Phys. Labor., N° 104, p. 15, 1908; W. Keesom, Ann. d. Phys., 35, p. 591, 1911.

<sup>3)</sup> M. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1911, p. 493, Phil. Mag., 23, p. 165, 1912; Z. Klemensiewicz, Stähler's Handb. d. Arbeitsmethoden d. anorgan. Chemie, Bd. III, p. 199, 217.

<sup>4)</sup> P. Hein, Zeitschr. f. phys. Chem., 86, p. 385, 1914.

zresztą znika natychmiast przy zakłóceniu substancji. Wydaje się rzeczą bardzo możliwą, że zjawiska te polegają tylko na opóźnieniu wyrównania temperatury oraz na niedostatecznej czystości substancji<sup>1)</sup>. Jeżeliby się jednak obserwacje owe miały sprawdzić, niezależnie od tych powodów, nie mogłoby to stanowić zarzutu przeciwko mojej teorii opalescencji krytycznej, gdyż z góry zrozumiałą jest rzeczą, że stosuje się ona tylko do stanu równowagi termodynamicznej, a zatem do substancji „rozemieszanej”.

Zjawiska opalescencji zupełnie analogiczne, jak w gazach, znajdujących się w stanie krytycznym, występują również, jak już wspominaliśmy, w t. zw. krytycznym punkcie rozpuszczalności mieszanin podwójnych. Także do nich obliczenia analogiczne do § 8 dają się łatwo dostosować, i wzór końcowy jest niemal identyczny z wzorem (18). Ilościowe pomiary współczynnika ekstynkcji  $h$  zostały na tem polu wykonane przez Friedländera<sup>2)</sup> i przy pomocy tychże Wo. Ostwald wykonał z pomyślnym skutkiem kontrolę wzoru teoretycznego, stwierdzając tę samą zależność od temperatury (odwrotną proporcjonalność do  $\theta - \theta_k$ ), jaką znaleźli dla gazów Keesom i Kamerlingh Onnes.

§ 10. Błękit nieba. Z temi zjawiskami łączy się bardzo ciekawy problem: kwestya niebieskiej barwy nieba. Wiadomo, że Lord Rayleigh tłumaczył ją właśnie na podstawie wzoru (16), jako skutek opalescencji, spowodowanej przez drobiny powietrza; uważał zatem powietrze za „mętny ośrodek”, składający się z próżni i zawieszonych w niej drobin gazowych. Trudność, polegająca na tem, że niewiadomo, jaką tym drobinom należy przypisać objętość  $T$  i jaką wielkość  $\Delta\mu$ , ominął Rayleigh, wyprowadzając ze swojej teorii wynik ogólny, że ośrodek mętny jako całość musi posiadać pozorny współczynnik załamania, wynoszący:  $(\mu + n T \Delta\mu)$ . Przyjmując w powyższym przypadku, że to właśnie jest normalny współczynnik załamania powietrza, który oznaczyć możemy znakiem  $\mu_0$ , nadajemy zapomocą wzoru

$$\mu_0 = 1 + n T \Delta\mu, \quad \text{równaniu (16) ostateczną formę:}$$

$$h = \frac{32}{3} \frac{\pi^3}{n \lambda^4} (\mu_0 - 1)^2, \quad (20)$$

Występują tu już tylko same wielkości przystępne kontroli liczbowej i — o ile można wnioskować z dotychczasowych pomiarów — zdaje się, że

<sup>1)</sup> Te same czynniki prawdopodobnie tłumaczą pewne obserwacje W. Łepkowskiego, Zeitschr. f. phys. Chem. 75, p. 608, 1910.

<sup>2)</sup> I. Friedländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 38, p. 385, 1901. Wo. Ostwald Ann. d. Phys. 36, p. 848, 1911.

rzęd wielkości  $h$ , wynikający z tego obliczenia, istotnie daje się pogodzić ze stopniem obserwowanej w korzystnych warunkach przezroczystości atmosfery, oraz z barwą i stanem polaryzacji światła, pochodzącego z „nieba“.

Trómaczenie błękitu nieba w myśl teorii Rayleigha na pozór nie ma żadnego związku z naszym tematem, tymczasem pokazuje się fakt nadzwyczajnie ciekawy, że także wzór (18) daje tę samą formułę (20), jeżeli zastosujemy go do gazu idealnego. Początkowo sądziłem, że istnieją zatem dwa niezależne powody opalescencji gazów w stanie normalnym: rozproszenie światła, spowodowane przez drobiny same (według Rayleigha), oraz rozproszenie, wywołane nierównomiernością rozkładu gęstości gazu. Dzisiaj natomiast przechyliam się raczej do przekonania, że tak nie jest, i że obydwa czynniki są w rzeczy samej identyczne.<sup>1)</sup>

Analizując bowiem obliczenie Rayleigha, spostrzegamy, że otrzymuje on natężenie światła ugiętego, pochodzącego od  $n$  drobin, dodając po prostu wartości natężenia światła, wzbudzonego przez każdą z nich, z osobna wziętą — bez względu na możliwe interferencje — a to oczywiście może być usprawiedliwione jedynie w takim razie, jeżeli źródła drgań wtórnych są zupełnie przypadkowo, nieregularnie rozmieszczone. W takim zaś razie układ musi właśnie zadość czynić prawidłom wyłożonym w § 1—3. Gdyby, przeciwnie, istniały między drobinami bardzo silne siły odpychające, znikłyby fluktuacje gęstości, drobiny musiałyby się ułożyć w regularną siatkę przestrzenną — a równocześnie rachunek Rayleigha straciłby wówczas wszelką podstawę.

Teorię błękitu nieba Rayleigha możnaby zatem uważać za specjalny przypadek naszej teorii opalescencji, w zastosowaniu do gazu idealnego; obliczenie metodą Einsteina uwydatnia właśnie owe niezbędne założenia co do prawdopodobieństwa układu drobin, które także w rachunku Rayleigha są potrzebne, choć tam nie występują tak wyraźnie. Metoda matematyczna Einsteina nie może nas jednak jeszcze zupełnie zadowolić, gdyż opiera się na pół empirycznym, pół teoretycznym wzorze Lorentza oraz na Maxwella równaniach elektromagnetycznych, podczas gdy z dzisiejszego punktu widzenia mechanizm wszelkich zjawisk promieniowania polega na ruchach elektronów i ścisła teoria właściwie na rozważaniu tychże powinna być oparta. Te same zarzuty także podnieść można zresztą przeciwko metodzie rachunkowej Rayleigha, która również posługuje się makroskopijnymi pojęciami stałej dielektryczności i t. p., podczas gdy pełne zrozumienie owych zjawisk wymaga zastąpienia tych pojęć przez składowe zjawiska elektronowe.

Wielki postęp w tym właśnie kierunku stanowią prace Wł. Natanson<sup>2)</sup>, w których autor ten wydoskonala teorię Rayleigha, rozważając wła-

ściwy mechanizm powstawania fal wtórnych opalescencji wskutek drgań elektronowych, wzbudzanych przez światło wpadające. Pokazały one, że do wywodu wzoru (20) wystarczy przyjęcie pewnych założeń, których uzasadnienie swoją drogą dane być może tylko przez rozważania z zakresu prawdopodobieństwa.

Dotychczas zatem przeciwieństwo dwóch kategorii teorii błękitu nieba, tu omówionych, nie zostało jeszcze całkowicie wyjaśnione. Przypuszczam jednak, że są to nie tyle przeciwieństwa treści, ile raczej metody i że w ostatecznej, wydoskonalonej teorii znaleźć muszą miejsce myśli przewodnie obydwóch sposobów — szczegółowe rozstrząsanie mechanizmu elektronowego i statystyczne rozważania prawdopodobieństwa pewnego jego układu. Pokazuje się może, że wszystkie wymienione powyżej wywody dążą różnymi, mniej lub więcej ściśłymi drogami rozumowania, do tego samego wyniku ostatecznego i że przy konsekwentnem przeprowadzeniu całej analizy pozostanie dla gazu idealnego ważny ów wzór (20), który na razie jeszcze posiada pewną drobną domieszkę hypotetyczności.

Bardzo pożądana byłaby oczywiście ścisła kontrola doświadczalna powyższych rozważań, dotyczących błękitu nieba. Niestety jest ona bardzo utrudniona ubocznymi zjawiskami, spowodowanymi wilgocą atmosfery, pyłkami w niej się unoszącymi i t. d. i mało jest nadziei, żeby pomiarami nad optycznymi właściwościami atmosfery ziemskiej można stanowczo rozstrzygnąć kwestję ścisłości wzoru (20). Można jednak obliczyć z tego wzoru, że istnienie opalescencji musiałyby się dać stwierdzić w gazach przy odpowiednich warunkach bezpośrednim sposobem laboratoryjnym, nie tylko gdy gaz znajduje się w pobliżu stanu krytycznego, ale nawet już przy zwykłym ciśnieniu. Rozpocząłem badania doświadczalne nad tym przedmiotem, który mi zwłaszcza także z tego względu wydaje się ciekawym, że istniałaby tu możliwość skontrolowania wzoru (20) dla gazów o wyraźnych prążkach absorpcyjnych i zbadania, czy istotnie opalescencja wzrasta w bliskości tych prążków, w miarę zmian współczynnika  $n$  — co łączy się z badaniami Wooda<sup>1)</sup> nad rzekomą rezonancją optyczną par i gazów.

§ 11. Opalescencja roztworów koloidalnych. Oprócz dwóch rodzajów opalescencji krytycznej (§ 9) istnieje jeszcze trzeci przypadek, w którym obserwujemy wybitne występowanie zjawiska Tyndalla, a mianowicie w roz-

<sup>1)</sup> Wł. Natanson, Bull. Acad. Crac., 1910, p. 915; 1914, p. 1.

<sup>2)</sup> R. W. Wood ogłosił szereg prac w Phys. Zeitschr. i t. d. Treściwie przedstawić nie znaleźć można w dziele „Researches in Physical Optics“ New York, Columbia University Press 1913. Najnowszy przyczynek stanowi praca: R. W. Wood et L. Dunoyer, Radium 11 p. 119, 1914.

<sup>1)</sup> Skrytykowanie tego poglądu zawdzięczam rozmowie prywatnej z Einsteinem.

<sup>2)</sup> Wł. Natanson, Bull. Acad. Crac., 1910, p. 915; 1914, p. 1, 335.

tworach koloidalnych, tak że nawet uważamy je za jedno z głównych kryteriów, służących do rozpoznawania tych roztworów.

Tłómaczy się to bardzo łatwo na mocy wzoru (16), który ważnym pozostanie dla roztworu koloidalnego, jeżeli ten jest tak rozrzedzony, że cząstki jego rozdzielają się zupełnie przypadkowo, czyli że dla ciśnienia osmotycznego przez nie wywieranego przyjąć można prawo Van't Hoffa (porówn. § 13, 36)<sup>1)</sup>. Ponieważ  $nT$  oznacza całkowitą objętość cząstek zawiesziny, widzimy, że opalescencya roztworów o danej zawartości będzie tem silniejsza, im większa jest objętość pojedynczych cząstek  $T$ , t. j. im dalej od właściwych roztworów przechodzimy do emulsji i zawiesin.

Pomiary współczynnika  $h$  dałyby nam zatem środek do wyznaczenia wielkości  $T$ ; byłyby to zatem — o ile mi wiadomo — nowa, optyczna metoda wyznaczenia ciężaru drobinowego cząsteczek roztworów koloidalnych.

§ 12. Wykazanie fluktuacji gęstości w emulsiach. Jeżeli z właściwych, „amikroskopowych“ roztworów koloidalnych przejdziemy do zawiesin cząstek, dostrzegalnych ultramikroskopem lub mikroskopem, otwierają się nowe możliwości doświadczalnego skontrolowania i użytkowania wzorów (2) i (10), gdyż wówczas można bezpośrednio zliczyć cząstki, zawarte w jednakowych objętościach — albo lepiej: można obserwować wciąż tę samą przestrzeń i powtarzać wyznaczania liczby cząstek, w niej zawartych, w regularnych przedziałach czasu. Tym sposobem odchylenia od liczby przeciętnej  $\bar{\nu}$  dają się empirycznie określić.

Wykonaniem takich pomiarów zajął się pierwszy Svedberg, posługując się przy tem bardzo prostą metodą eksperymentalną: obserwował koloidalne zawiesiny złota lub innych substancji (rtęci, selenu, gumiguty, tłuszczów) za pomocą ultramikroskopu, którego pole widzenia tak było zwężone (przez wstawienie odpowiedniej zasłony), że widoczną w nim była tylko mała, odrazu wyznaczyć się dająca liczba cząstek. Oświetlając preparat tylko chwilowymi błyskami światła (39 razy na minutę), otrzymał np. w jednym przypadku szereg 517 liczbowych wyznaczeń, którego początek poniżej podajemy:

$$n = 12000200132412310211113112511102331 \dots$$

Średnia liczba  $\bar{\nu}$ , wynikająca z całego szeregu jest  $\bar{\nu} = 1.55$ . Widzimy zatem, że liczba cząstek, obecnych w danej przestrzeni, nie jest niezmiennie

określona, nie wynosi 1 lub 2, jakby musiało być w razie równomiernego rozdziału, lecz waha się bardzo znacznie, między granicami 0—5 (a w całym szeregu dochodzi kilkakrotnie do 7). Czy układ cząstek zaś jest zupełnie przypadkowy, to skontrolujemy, obliczając empiryczne wartości średniego lub przeciętnego odchylenia.

Otrzymuje się:

$$\bar{\sigma}^2 = 0.637,$$

podczas gdy z wzorów teoretycznych (5) i (6) wynikałoby  $\bar{\sigma}^2 = 0.645$ . Zgodność jest zatem zupełnie zadawalająca.

Podobne pomiary wykonał też Ilijin<sup>1)</sup>, używając jednorodnych rozrzedzonych emulsji gumiguty i otrzymał również wyniki, potwierdzające zupełnie owe wzory. Jako przykład podajemy zestawienie stu pomiarów, odnoszących się do pewnego przypadku, kiedy przeciętna liczba cząstek znajdujących się w polu widzenia była 1.50. W drugiej kolumnie podajemy, jak często zauważono pojawienie się  $n$  cząstek, a w trzeciej kolumnie odnośne wartości, obliczone na mocy wzoru (5).

$n$	$P$ obs	$P$ obl.
0	22	22
1	33	34
2	26	25
3	13	13
4	4	5
5	2	1

$$\begin{aligned} |\bar{\delta}| \text{ obl.} &= 0.66 & |\bar{\delta}| \text{ obl.} &= 0.67 \\ \bar{\sigma}^2 \text{ obs.} &= 0.64 & \bar{\sigma}^2 \text{ obs.} &= 0.67 \end{aligned}$$

Zgodność liczb drugiej i trzeciej kolumny, a tak samo wartości przeciętnego odchylenia, jest wprost zadziwiająca, lepsza nawet, niż można się było spodziewać, uwzględniając stosunkowo małą liczbę obserwacji.

Dowodzi to wszystko, że w tego rodzaju zawiesinach koloidalnych i emulsiach cząstki istotnie się zachowują jak drobinny gaz idealny, t. j. że nie podlegają żadnym siłom międzydrobinowym.

§ 13. Możliwość odstępów od prawa Van't Hoffa. Tym ciekawszy jest wobec tego wynik dalszych badań Svedberga i jego współpracowników, które wykazały istnienie systematycznych odstępów od owych praw dla roztworów koloidalnych o większej koncentracji. Ponieważ kwadrat średniego odchylenia  $\bar{\sigma}^2$  jest według wzoru (12) związany ze współczynnikiem ściśliwości

<sup>1)</sup> B. Ilijin, Żurn. russ. chim. fiz. Obszcz. 43, p. 134, 1912; Zeitschr. f. phys. Chem. 83, p. 592, 1913.

<sup>1)</sup> Nasuwa się zagadnienie, czy i o ile rzekome odchylenia od prawa Van't Hoffa u gęstych emulsji odzwierciedlają się w zjawisku opalescency.

<sup>2)</sup> Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 73, p. 547, 1910; Koll. Zeitschr. 9, p. 219, 1911; Th. Svedberg u. K. Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, p. 145, 1911. Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912, p. 148.



substancji, więc stosunek tej wielkości, doświadczalnie wyznaczonej, do teoretycznie obliczonej, będzie odpowiadał stosunkowi ściśliwości rzeczywistej  $\beta$  do ściśliwości  $\beta_0$ , obliczonej dla gazu idealnego:<sup>1)</sup>

$$\frac{\partial^2 \text{dos.}}{\partial^2 \text{obl.}} = \frac{\beta}{\beta_0}.$$

Odstępstwa od prawa Van t'Hoffa dla ciśnienia osmotycznego, wywieranego przez cząstki roztworu koloidalnego, muszą się zatem ujawnić w tem, że stosunek ten wypadnie większy lub mniejszy od jedności. Przy użyciu roztworów rozrzedzonych stosunek był prawie dokładnie równy jedności, natomiast zmniejszał się znacznie w miarę wzrostu koncentracji, przy wszystkich badanych roztworach; to znaczy, że ściśliwość była stosunkowo za mała, z czego wynikałoby, że cząstki muszą na siebie wywierać siły odpychające, wchodzące w grę przy zmniejszeniu ich odległości.

Tak otrzymano dla pewnej emulsji gumiguty, której cząstki miały promień  $a = 0.95 \cdot 10^{-4}$  mm., następujące wartości stosunku  $\frac{\beta}{\beta_0}$  przy różnych koncentracjach  $v$  [podanych w liczbach cząstek na  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>]:

$$v = 1.5 \quad 3.7 \quad 7.4 \quad 12.2 \quad 18.3 \quad 24.5 \quad 29.3 \quad 36.8 \quad 49.0 \quad 73.5$$

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 0.921 \quad 0.826 \quad 0.776 \quad 0.697 \quad 0.675 \quad 0.637 \quad 0.605 \quad 0.554 \quad 0.525 \quad 0.522.$$

Westgren zdołał nawet materyał zebrany przez siebie i Svedberga ująć w przybliżoną regułę empiryczną, według której stosunek  $\frac{\beta}{\beta_0}$  jest mniejszy od jedności o wielkość proporcjonalną do koncentracji roztworu, do kwadratu promienia i trzeciego pierwiastka z gęstości cząstek.

Co do natury owych sił odpychających, które się ujawniają w zmniejszeniu ściśliwości, nie posiadamy żadnej jeszcze wskazówki. Nie może być mowy o wpływie objętości cząstek, i sądzę, że odnośne rozważania Svedberga, dążące do wykazania analogii z równaniem Van der Waalsa, nie mają podstaw realnych, gdyż drobiny w owych roztworach zajmowały zawsze tylko część minimalną (rzędu  $10^{-6}$ ) całej objętości, zatem wyraz  $\frac{b}{v}$  był znikomo mały. Można by myśleć o nabojach elektrycznych, lub może o siłach napięcia powierzchniowego, albo też o siłach hydrodynamicznych, spowodowanych

<sup>1)</sup> Svedberg używa do obliczenia wartości przeciętnych  $|\delta|$ , co na to samo wychodzi.

obecnością ciekłego ośrodka między poruszającymi się cząstkami — ale na razie są to kwestye dalsze, gdyż w ostatnich czasach wyniki, dotyczące owych odstępstw od prawa Van t'Hoffa, do pewnego stopnia zachwiane zostały przez inne badania, wykonane przez Westgrena oraz Constantina, które przemawiają za zupełną ściślnością owego prawa, w znacznie szerszym obrębie koncentracji. Powróćmy do tego zagadnienia jeszcze w dalszym ciągu (§ 36); na razie zaznaczamy tylko, że ewentualne wątpliwości mogą dotyczyć w każdym razie tylko sposobu wykonania pomiarów, nie zaś użytej metody. Zasluguje ona przeciwnie na większe jeszcze zastosowanie, gdyż daje nam nadspodziewanie prosty sposób badania praw ciśnienia osmotycznego w roztworach koloidalnych i zawiesinach.

§ 14. Wpływ fluktuacji gęstości na fluktuacje promieniotwórczości. Jeszcze o jednej spornej kwestyi wypada nam wspomnieć, która się łączy z naszym przedmiotem. Svedberg<sup>1)</sup> usiłował dowieść istnienia fluktuacji koncentracji w roztworach właściwych, mianowicie używając roztworu substancji promieniotwórczej i mierząc fluktuacje prądu jonizacji przezeń wzbudzonego. Sądził, że w takim razie fluktuacje prądu elektrycznego muszą być większe (w stosunku  $1:\sqrt{2}$ ) niż t. zw. fluktuacje Schweidlera (§ 43), występujące wskutek przypadkowości rozkładu promieniotwórczego przy użyciu stałej substancji promieniotwórczej, gdyż przy użyciu roztworu kombinują się fluktuacje dwóch czynników niezależnych: koncentracji roztworu i prędkości rozkładu promieniotwórczego. Dokładna analiza prawdopodobieństwa wykazuje jednak błąd w argumentacji Svedberga i dowodzi, że nie powinna tu istnieć dostrzegalna różnica między substancjami stałymi a roztworami, jako czynnikami jonizującymi — przynajmniej jeżeli słuszne jest powszechnie dzisiaj przyjęte przypuszczenie, że rozkład atomu nie zależy od koncentracji substancji, ani od rozkładu innych atomów. Wobec tego wyniki doświadczalne Svedberga, które zdawały się potwierdzać jego rozważania teoretyczne, przedstawiają się zupełnie zagadkowo; na razie wyciąganie jakichbyś konkluzji byłoby przedwczesne.

§ 15. Czasowa zmienność fluktuacji gęstości. Badania doświadczalne, które omawialiśmy w § 12, dowodzą, że cząstki rozrzedzonych roztworów koloidalnych układają się zupełnie przypadkowo i nieregularnie, zupełnie jak drobiny gazu idealnego. Wykazują one zatem w sposób bardzo prosty i oczywisty ów charakterystyczny rys teorii kinetycznej, który nazwaliśmy inde-

<sup>1)</sup> Th. Svedberg, Ark. f. Kemi, Svensk. Akad. 4, № 22, 1911; Phys. Zeitschr. 14, p. 22, 1913; M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1074, 1912; E. v. Schweidler, Phys. Zeitschr. 14, p. 198, 1913; T. Ehrenfest, Phys. Zeitschr. 14, p. 675, 1913; Th. Svedberg, Phys. Zeitschr. 15, p. 512, 1914.

terminizmem. Ale ponadto stwierdzają one jeszcze fakt o zasadniczym znaczeniu dla tejże teorii: że układ cząstek ciągle się zmienia, gdyż poruszają się one bezustannie.

Pewnego rodzaju miarę tej zmienności mógłby stanowić przeciętny kwadrat różnicy dwóch po sobie następujących liczb; wielkość ta musi zależeć w dość zawiły sposób od kształtu przestrzeni, wypełnionej emulsją, od przedziałów między kolejnymi wyznaczeniami liczb cząstek, a oprócz tego od właściwej ruchliwości tychże. Prawidłą tych zjawisk do dziś dnia jeszcze nie są wyświetlone, ale tyle przewidzieć można, że wystąpi tu zasadnicza różnica, zależnie od wielkości przedziałów. W razie jeżeli są one bardzo długie, cząstki przybiorą za każdym razem układ, niezależny od poprzedniego, i zmienność przypadkowa tych liczb daje się stosunkowo łatwo wyznaczyć. Natomiast w razie dostatecznie krótkich przedziałów zmienność musi przedewszystkiem zależeć od ruchliwości owych cząstek i może służyć za pewną miarę tejże.

Tym sposobem badania te wiążą się swoją treścią ze zjawiskiem oddawania znanem pod nazwą ruchów Browna, do których w dalszym ciągu przechodzimy.

## II. Ruchy Browna.

§ 16. **Zarys historyczny.** Dzieje wiadomości naszych o t. zw. ruchach Browna stanowią tak ciekawy rozdział w historii Fizyki, że wypada im na tem miejscu poświęcić kilka słów. Dowodzą one bowiem, jak zjawisko, od dawien dawna znane i niezliczone razy obserwowane przez badaczy zajętych pracami mikroskopowymi, mogło pójść w niepamięć i doznawało pogardy ze strony nauki oficjalnej, zapoznawającej przez długie lata jego właściwą istotę. Pokazują też, jak puste i bezpłodne są usiłowania eksperymentatorów, nie kierujących się teorią racjonalną, jak wreszcie zjawisko pogardzane od razu się wyjaśnia i nabiera pierwszorzędного znaczenia, jako ważne ogniwo w dzisiejszym poglądzie atomistycznym, gdy tylko teoria właściwa dała klucz do jego zrozumienia i bliższego zbadania.<sup>1)</sup>

Nazwa „ruchu drobinowego“ (Molekularbewegung) pochodzi od angielskiego botanika Browna, który w r. 1827 zauważył przy badaniach mikro-

<sup>1)</sup> Bibliografię badań nad ruchem Browna, oraz dyskusję różnych prac nad tym przedmiotem czytelnik znaleźć może w rozprawie mojej: M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Krak. 46, p. 257, 1906; Ann. d. Phys. 21, p. 756, 1906; oraz w artykułach sprawozdawczych: St. Jahn, Jahrb. d. Radioakt. 6, p. 229, 1909; Th. Svedberg, ibidem 10, p. 467, 1913; wreszcie w książce: Dr. Haas-Lorentz, Die Brown'sche Bewegung, Braunschweig 1913. Badania Perrina i jego szkoły są dobrze przedstawione w artykułach: J. Perrin, Die Brown'sche Bewegung i t. d. Kolloid, chem. Beihefte 1, p. 221, 1910; Rapp, Congrès Solvay, Les preuves de la réalité moléculaire, Paris 1912.

skopowych, że drobne ziarenka skrobi, zawieszone w cieczy, wykonują nieregularne, trzęsące ruchy, przypominające ruchy roju komarów albo gromady mrówek, a przy bliższym badaniu przekonał się, że jest to zjawisko ogólne, wykazywane przez jakiegądy drobne cząstki substancji organicznych lub też anorganicznych, jeżeli się znajdują w takich warunkach.

Zjawisko same, co prawda, już inni uczeni przed Brownem spostrzegli, jak Needham 1750, von Gleichen 1764, ale bliżej niem się nie zajęli. Z nazwą ową Brown łączył zresztą myśl nieco odmienną od naszego dzisiejszego poglądu, gdyż przez molekuly — pojęcie wówczas jeszcze nie tak wyraźnie skryształizowane jak dzisiaj — rozumiał właśnie owe drobne, poruszające się cząstki; więc nazwa oznaczała tylko fakt zauważony, bez jakiegokolwiek myśli jego wytlómaczenia.

W późniejszych czasach natomiast pojawiło się więcej pomysłów wytłómaczenia, niż istotnych przyczynków do znajomości zjawiska samego. Powodem jego powstawania miały być: wewnętrzna cyrkulacja wśród cieczy (S. Exner), prądy konwekcyjne wywołane przez promienie ciepłe, pochłonięte przez cząstki (Regnault), zjawiska radyometryczne (Kołaček, Quincke), różnice napięcia włoskowatego wskutek zanieczyszczeń (Maltézos, Mensbrugghe), nierówności napięcia włoskowatego wskutek ogrzania (Quincke), siły elektryczne (Jevons, Rühlmann), specyficzne siły odpychające (Meade Bache) i t. d. Niektórzy wreszcie autorowie upatrywali w tem zjawisku objaw wewnętrznych ruchów drobinowych, wśród cieczy panujących (Wiener, Cantoni, Thirion, Carbonelle, Gouy), nie potrafili jednak na ogół podać argumentów decydujących na korzyść tej interpretacji. Z pomiędzy tych ostatnich najtrafniejszymi z dzisiejszego punktu widzenia wydają się nam rozważania Gouy'a; autor ten istotnie zdołał swemi doświadczeniami do pewnego stopnia wykazać niezależność owego zjawiska od takich zewnętrznych okoliczności, jak natężenie oświetlenia, wstrząśnienia, parowanie cieczy i t. d., co w związku z jego powszechnością wykłucha z góry przeważną część innych, wymienionych poprzednio, hipotez.

Pozostawało jednak nietknięte właściwe jądro tej kwestyi: t. j. czy zjawisko obserwowane odpowiada ilościowo wymogom teorii atomistyczno-kinetycznej. Pod tym względem zdawała się istnieć sprzeczność zasadnicza. Prędkości cząstek, podane np. przez F. Exnera, wynosiły mniej więcej 0-0003 cm./sek. (dla cząstek gumiguty o średnicy 0-001 mm. w wodzie). Tymczasem przyjmując, zgodnie z teorią kinetyczną, że średnia energia drobin cieczy musi się równać energii kinetycznej owych cząstek, otrzymałoby się prędkość teoretyczną rzędu 0-4 cm./sek., więc przeszło tysiąc razy większą.

Sprzeczności między spostrzeżeniami różnych autorów oraz różnorodność i chwiejność teoretycznych tlómaczeń zapewne były powodem, że wogóle zjawisko to ignorowano, tak że w żadnym z obszernych dzieł i podręczników

Fizyki (z jedynym wyjątkiem Lehmana „Molekularphysik“) aż do ostatnich lat ani wzmianki o nim nie znajdujemy. Jak obcą zaś ogółowi uczonych była myśl o jego molekularno-kinetycznej istocie, tego dowodzi charakterystyczny fakt, że wówczas gdy w ostatnim dziesięcioleciu ubiegłego wieku szkoła energetyków i fenomenalistów (Mach, Ostwald, Zermelo i t. d.) okrzyczała poglądy atomistyczno-kinetyczne, jako naiwne, nie naukowe wierzenia, nie znalazł się nikt, nawet po stronie zwolenników owych poglądów, ktoby wskazał był na ruchy Browna, jako na oczywisty dowód termicznych ruchów drobinowych.

Gdy zaś w latach 1905 i 1906 pojawiły się prace teoretyczne Einsteina oraz autora niniejszego referatu, które obie, przy użyciu metod rozumowania całkiem odmiennych, prowadziły jednak do wyników zgodnych co do właściwej istoty ruchów Browna, eksperymetatorowie zajęli się tym przedmiotem na nowo, stosując jedyną właściwą w tym przypadku metodę badania, polegającą na sporządzeniu statystyki przesunięć, osiągniętych przez cząstki w pewnych czasach. Zrozumiano, że owe liczby, które Exner uważał za miarę prędkości cząstek, nie odpowiadają bynajmniej prędkości ruchu rzeczywistego, tylko są to wypadkowe przesunięcia, wynikające z geometrycznego składania wielkiej liczby drobnych wychyleń, posiadających wszystkie możliwe orientacje w przestrzeni. Znikła zatem też sprzeczność wyżej zaznaczona, gdyż oczywiście przesunięcie, osiągnięte w jednostce czasu, musi być wielkością znacznie niższego rzędu, niż rzeczywista prędkość ruchu, odbywającego się po niezmiernie zawiłym, zygzakowatym torze.

Co do owych prac teoretycznych zaznaczyć wypada pewną różnicę punktu wyjścia. Rozważania Einsteina mają charakter więcej abstrakcyjny, gdyż wypłynęły z ogólnych jego badań w zakresie Mechaniki statystycznej; on też pierwszy podał wzór teoretyczny, określający przesunięcia cząstek zawieszonych w cieczy; ale na razie pozostawił on kwestię otwartą, czy przewidziane teoretycznie zjawisko odpowiada temu, co znane było jako ruch Browna. Autor niniejszej pracy<sup>2)</sup> zaś przekonany był o molekularno-kinetycznej istocie ruchu Browna od roku 1900, kiedy się dowiedział z pracy Exnera o jego istnieniu, i od tego czasu usiłował stopniowo rozwijać jego teorię, rozważając zrazu prawdopodobny układ cząstek, następnie zjawiska ruchu, wynikające z kombinacji dróg swobodnych, wreszcie sam mechanizm ruchów cząstek, spowodowanych przez uderzenia drobin otaczających. W wy-

<sup>1)</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, p. 549, 1905; 19, p. 371, 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. 13, p. 41, 1907; 14, p. 235, 1908.

<sup>2)</sup> M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Krak. 46, p. 257, 1906; 47, p. 179, 1908; Ann. d. Phys. 21, p. 756, 1906; 25, p. 205, 1908; Bull. Acad. Crac. 1913, p. 418.

nikach spotkał się z Einsteinem, odrębną drogą postępującym. Autor też pierwszy na to zwrócił uwagę, że zjawiska analogiczne, ale kierowane nieco odmiennymi prawami ilościowymi, muszą występować w gazach. Przedmiotem tym zajmujemy się jeszcze w § 30.

W rzędzie eksperymentatorów, którzy podjęli owe badania, należy wymienić przede wszystkim Svedberga i Perrina, wraz z ich współpracownikami. Zwłaszcza temu ostatniemu uczonemu udało się sprawdzić z wielką dokładnością wzory teoretyczne, odnoszące się do ruchów Browna, jako też do rozkładu cząstek w polu grawitacyjnym (§ 33—35), tak że pomiary takie mogą na odwrót posłużyć do obliczenia liczby Avogadra, tej fundamentalnej stałej w teorii kinetycznej.

Kończąc ten przegląd historyczny, wypada może jeszcze zwrócić uwagę na jedną z nowszych prac teoretycznych, t. j. dysertację doktorską pani De Haas-Lorentz,<sup>1)</sup> zawierającą dobre streszczenie wszystkich innych badań teoretycznych na tem polu, wraz z pewnymi własnymi przyczynkami autorki, które stanowią wcale interesujące uzupełnienia dotychczasowej teorii.

§ 17. Przybliżone bezpośrednie obliczenie przesunięć w ośrodku ciekłym. Zasadniczą myśl, na której spoczywa teoria ruchów Browna, jest przyjęcie, że cząstki zawiesiny (o pewnej temperaturze) zachowują się do pewnego stopnia analogicznie jak drobiny, a mianowicie, że średnia energia kinetyczna ruchu postępowego, wykonanego przez środek masy takiej cząstki, równa się średniej energii ruchu postępowego, jaką posiada drobina gazowa przy tejże temperaturze. Oznaczając masę cząstki przez  $M$ , masę drobinę przez  $m$ , prędkość cząstki przez  $C$ , prędkość drobinę przez  $c$ , mamy:

$$MC^2 = mc^2 = \frac{3H\theta}{N} \quad (21)$$

Przyjęcie to odpowiada podstawowemu założeniu teorii kinetycznej gazów i jest bezpośrednią konsekwencją Maxwella zasady ekwipartycji energii. Analogia drobin gazowych i cząstek emulsji została zresztą także empirycznie stwierdzona w zjawiskach, omawianych w ustępach § 12, 34.

W myśl tego, co poprzednio już powiedziano, nie chodzi jednak przy pomiarach doświadczalnych o prędkość  $C$ , tylko o przesunięcie, osiągnięte po upływie danego czasu, które jest sumą geometryczną wielkiej liczby drobnych przesunięć, dokonanych z prędkością średnią  $C$  we wszystkich możliwych kierunkach. Do ilościowej oceny tego przesunięcia można dojść różnymi metodami argumentacji.

<sup>1)</sup> G. L. Dr. Haas-Lorentz, Die Brown'sche Bewegung u. einige verwandte Erscheinungen, Braunschweig 1913.

Najbezpośredniejszy, choć rachunkowo mniej ścisły od innych sposób jest następujący:

Według znanych praw Mechaniki ruch ciała  $M$ , rzuconego w ciecz lepłą z prędkością początkową  $C_0$ , musiałby się opóźniać według prawa wykładniczego:

$$\frac{dx}{dt} = C_0 e^{-\frac{W}{M}t}, \quad (22)$$

przyczem  $W$  oznacza spóścinnik oporu dla owego ciała, wynoszący np. dla kuli według prawa Stokesa

$$W = 6\pi\mu a \quad (23)$$

Opór pochodzi oczywiście od uderzeń drobin otaczającego ośrodka, które przeważnie będą przeciwdziały chwilowemu ruchowi ciała. Impulsy uderzeń nie będą jednak rozmieszczone zupełnie równomiernie, lecz muszą powstać pewne przypadkowe nadwyżki, posiadające składowe, prostopadłe do początkowego kierunku  $X$ , i te składowe impulsy muszą czasem nadać odpowiednie prędkości składowe w kierunkach  $Y$ ,  $Z$ . Ponieważ zaś według (21) przeciętna energia kinetyczna ma zachować wartość niezmienną, widzimy, że dla cząstki poruszającej się z „drobinową” prędkością, hamowanie ruchu w kierunku  $X$  i równoczesne nabywanie składowych prędkości prostopadłych są zjawiskami ze sobą sprzężonymi, wypadkowa prędkość pozostaje niezmienną, tylko tor się zakrzywia.

Jako miarę czasu, podczas którego ruch zachowuje pierwotny kierunek, można uważać czas relaksacji  $\tau = \frac{M}{W}$ ; po upływie tego czasu cząstka porusza się w kierunku zupełnie zmienionym, pod kątem zależnym od przypadku. Można zatem ruch cząstki porównać z ruchami drobiny gazowej, dla której przeciętna długość „drogi swobodnej” (t. j. drogi między kolejnymi spotkaniami) wynosi:

$$\lambda = C\tau$$

i która przy każdym spotkaniu zmienia kierunek ruchu całkiem przypadkowo. Tym sposobem zagadnienie nasze zredukowaliśmy do obliczenia średniego przesunięcia z pozycji pierwotnej, osiągniętego przez drobinę gazową po przebyciu większej liczby „drog swobodnych”  $\lambda$  we wszystkich możliwych kierunkach.

Otóż łatwo możnaby obliczyć przeciętny kwadrat odległości, osiągniętej po  $n$ -krotnym spotkaniu, przyjmując każdorazowe drogi  $s$  jednakowo długie. Jeżeli kąt zawarty między kierunkami promienia wodzącego  $r_{n-1}$  i drogą  $s$  oznaczmy przez  $\varphi$ , mamy:

$$r_n^2 = r_{n-1}^2 + s^2 - 2r_{n-1}s \cos \varphi,$$

a ponieważ wszystkie kąty nachylenia  $\varphi$  są jednakowo prawdopodobne, jeżeli kierunki dróg po sobie następujących są całkiem niezależne, będzie

$$r_n^2 = r_{n-1}^2 + s^2.$$

Przeciętny kwadrat odległości, osiągniętej w czasie  $t$ , to jest po przebyciu  $n$  dróg  $s$ , skombinowanych według reguły przypadku, będzie zatem:

$$r_n^2 = ns^2 = \frac{t}{\tau} C^2 \tau^2 = C^2 t \tau. \quad (24)$$

Nie jest to jednak jeszcze ów wzór, który należy stosować w naszym przypadku, gdyż w rzeczywistości drogi  $s$  nie są wszystkie jednakowe, tylko istnieją drogi wszelkich możliwych długości, a prawdopodobieństwo tychże określone jest wzorem Clausiusa:

$$P(s) ds = \frac{e^{-\frac{s}{\lambda}}}{\lambda} ds. \quad (25)$$

Wywód poprzedni zmieni się wówczas o tyle, że zamiast  $s^2$  należy podstawić średnią wartość kwadratu tych dróg, czyli:

$$r_n^2 = n\bar{s}^2.$$

Ponieważ zaś

$$\bar{s}^2 = \int_0^\infty s^2 P(s) ds = 2\lambda^2,$$

otrzymujemy przy uwzględnieniu zmienności tych dróg wyrażenie<sup>1)</sup>

$$r_n^2 = 2n\lambda^2 = 2C^2 t \tau. \quad (26)$$

Stosując ten wynik do ruchu Browna, mamy zatem

$$r_n^2 = \frac{2C^2 M}{W} t = \frac{6H\theta}{N} \frac{t}{W}. \quad (27)$$

Jeżeli zaś chodzi nam o wyznaczenie przesunięcia składowego w kierunku stałym, który obrać możemy za oś  $X$ , w takim razie widocznie na podstawie związku

$$\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 = r_n^2$$

<sup>1)</sup> W odmienny sposób wyprowadziłem taki wzór dla drobin gazowych w pracy Bull. Akad. Crac. 1906, p. 203; Rozpr. Ak. Krak. 46, p. 129, 1906.



średnia wartość kwadratu rzutu  $\Delta x$ , osiągniętego w dłuższym czasie, będzie trzecią częścią przeciętnego kwadratu całkowitej odległości od punktu wyjścia:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{v^2 \tau}{3}.$$

Otrzymujemy zatem wzór końcowy dla składowej średniej odległości, osiągniętej w danym czasie, w formie zwykle podawanej, jeżeli jeszcze za Einsteinem wielkość  $\frac{1}{W}$  nazwiemy ruchliwością cząstki (= prędkość odpowiadająca jednostce siły) i oznaczmy ją znakiem  $B$ :

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \sqrt{2 \frac{H\theta}{N} B t} = \sqrt{\frac{H\theta}{N} \frac{t}{3\pi\mu a}}. \quad (28)$$

§ 18. Dyskusja wyniku. W obliczeniu powyższym trzeba było zastosować uproszczenia rachunkowe, oddalające się dość znacznie od rzeczywistości, gdyż drogi  $s$  właściwie nie są prostolinijne, a w związku z tem istnieje pewna dowolność w przyjęciu co do długości czasu  $\tau$  i t. d. Dlatego też a priori można oczekiwać tylko tyle, że wzór końcowy trafnie określać będzie rząd wielkości  $\overline{\Delta x^2}$ , oraz ogólną zależność od różnych czynników, nie zaś współczynnik liczbowy.<sup>1)</sup> Przekonamy się jednak później, że ściślejsza teoria do tego samego dochodzi wyniku.

W każdym razie metoda ta daje wyraźny obraz całego zjawiska i wystarczy do określenia jego rysów charakterystycznych. Pod tym względem podkreślimy zwłaszcza następujące wnioski:

1) Średnie odległości  $\overline{\Delta x}$  od pozycji początkowej wzrastają proporcjonalnie nie do czasu  $t$ , tylko do pierwiastka z czasu; jest to prawidło bardzo ogólne, cechujące zjawiska, które wynikają według zasad prawdopodobieństwa, jako wypadkowe z wielkiej liczby indywidualnych wydarzeń (mogących się równie dobrze przyczynić do całości w sposób dodatni, jak i ujemny). Rozumie się równocześnie, że nie można wcale podać „prędkości” ruchów Browna w zwykłym znaczeniu słowa, bo zależy wszystko od długości czasu obserwacji: im krótszy przeciąg czasu bierzemy pod uwagę, tem większy bę-

<sup>1)</sup> Pierwotnie sądziłem, że poprawi się ten wzór przez wprowadzenie pewnego współczynnika liczbowego, wyprowadzonego na podstawie rozważań związanych z § 30 i wynoszącego  $\frac{8}{3\sqrt{3}}$ . Ściślejsza teoria (§ 24) oraz wyniki doświadczalne (§ 28) przekonały mnie,

że ta poprawka nie jest uzasadniona. Zresztą w ówczesnej mojej pracy zastrzegłem się z góry, że współczynnik liczbowy uważam za wątpliwy i do tego szczegółu obliczenia żadnej nie przywiązywałem wagi. (Patrz Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1071, 1912).

dzie stosunek: odległość/czas. Co prawda, istnieje tu granica ważności wzoru (28), gdyż stosować go można tylko, dopóki stosunek ten nie przekracza lub nie zbliża się zbyt do wartości  $C$ . Dla krótszych przedziałów, podczas których ruch odbywa się prawie prostoliniżnie, prędkość będzie określona i średnia jej wartość będzie równa  $C$ .

2) Ruch Browna jest całkiem niezależny od gęstości cząstek poruszających się i zależy tylko od ich rozmiarów. Rozumieć to można, zważywszy, że cząstka o większej masie  $M$  posiada wprawdzie mniejszą prędkość  $C$ , ale za to przez dłuższy czas  $\tau$  odbywa drogą przybliżenie prostoliniżną, tak że w wartości stosunku  $C^2\tau$  wpływ masy znika zupełnie.

3) Ruchliwość Brownowska jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika lepkości cieczy. Od dawien dawna już zauważono, że np. w glicerynie ruchy te są bardzo słabe. Z drugiej strony także znany przyspieszający wpływ podniesienia temperatury pochodzi przedewszystkiem od zmniejszenia lepkości.

4) Ruchy Browna wzrastają w odwrotnym stosunku do promienia cząstek. Również i ten fakt był znany od samego początku, że mniejsze cząstki szybciej się poruszają od większych, ale dokładnych danych liczbowych dostarczyli dopiero późniejsi eksperymentatorowie. Zresztą zajmmy się później (§ 28) jeszcze szczegółową dyskusją nowszych badań.

§ 19. Prawo rozkładu przesunięć. Wypada nam jeszcze zastanowić się nad jedną kwestyą, której nie rozwiązał wywód dotychczasowy. Bo wprawdzie udało się nam wyznaczyć średnią wielkość przesunięć, ale nie zastanawialiśmy się jeszcze, według jakiego prawidła rozdzielone są odległości, przebyte przez cząstki w jednakowych czasach.

Rozumowanie powyższe daje nam odpowiedź bardzo prostą co do tego punktu. Porównywaliśmy naszą cząstkę z drobiną gazową, zakreślającą drogi swobodne  $\lambda$ , skierowane po każdym spotkaniu z jednakowym prawdopodobieństwem w jakimkolwiek kierunku przestrzeni. Równie prawdopodobne są zatem każdym razem dodatnie jak i ujemne przyrosty wielkości  $\Delta x$ . W całości pozostanie suma dodatnia, o ile przypadkowo wytworzy się nadmiar przesunięć dodatnich ponad ujemnych; do określenia tego prawdopodobieństwa zaś służy znane „prawo błędów” Gaussa.

Jeżeli bowiem pojedyncze zjawisko równie dobrze może mieć znak dodatni jak ujemny, wtedy prawdopodobieństwo, ażeby wyniki  $n$  prób miały znak dodatni  $\gamma$  razy częściej niż ujemny, będzie:

$$P(\gamma) = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\frac{n-\gamma}{2}! \frac{n+\gamma}{2}!}, \quad (29)$$

co dla dużych  $n$ ,  $\gamma$ , na mocy wzoru Stirlinga, przechodzi na

$$P(\gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{\gamma^2}{2n}} d\gamma.$$

Przyjmując wielkości przesunięć pojedynczych  $\pm \lambda_x$  jednakowe, tak że całkowite przesunięcie  $x$  jest proporcjonalne do  $\gamma$ , otrzymujemy widoczne dla przesunięcia, zawartego między  $x$  a  $x+dx$ , prawdopodobieństwo w formie charakterystycznej dla rozdziału błędów:

$$P(x) dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}, \quad (30)$$

przy czym średnia wartość przesunięć związana jest ze współczynnikiem  $\alpha$  za pomocą wzoru:

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{2\alpha}. \quad (31)$$

Łącząc ten wynik z wzorem (28), dochodzimy do konkluzji, że prawdopodobieństwo przesunięć przy ruchu Brownowskim określone będzie wzorem

$$P(\Delta x) = \sqrt{\frac{N}{4\pi H\theta Bt}} e^{-\frac{N}{4H\theta Bt} x^2} dx. \quad (32)$$

Zupełnie ten sam rezultat daje się również wyprowadzić pod ogólniejszym założeniem, że przesunięcia  $\lambda_x$  są różne, jeżeli tylko spełnione są warunki: że 1) dodatnie i ujemne wartości przesunięć  $\lambda_x$  są równie prawdopodobne; 2) przesunięcia pojedyncze  $\lambda_x$  są zjawiskami wzajemnie niezależnymi; 3) liczba ich jest duża.

§ 20. Stwierdzenie doświadczalne prawa rozkładu przesunięć. Wzór (30) sprawdzili Perrin i Chaudesaigues przy sposobności badań, o których jeszcze dalej w § 28 będzie mowa, obserwując przesunięcia  $\Delta x$  cząstek pewnej emulsji gumiguty (o promieniu  $a=0.212 \mu$ ), doznane w przedziałach 30 sekundowych. Tabliczka następująca wskazuje w pierwszym rzędzie wielkość przesunięć (w mikronach), w drugim rzędzie częstość owych przesunięć, doświadczalnie wyznaczoną, w trzecim rzędzie od powiednie liczby, obliczone na podstawie wzoru (30) przy empirycznym określeniu współczynnika  $\alpha$ ;

$\Delta x$	0—1.7	—3.4	—5.1	—6.8	—8.5	—10.2	—11.9	—13.6	—15.3	—17.0
$P$ doś. . .	48	38	36	29	16	15	8	7	4	4
$P$ obl. . .	44	40	35	28	21	15	10	5	4	2

Podobnie można też (według Langevina) wykreślić z wspólnego porządku współrzędnych widziane pod mikroskopem (w płaszczyźnie XY) przesunięcia, jako wektory o długości  $\sqrt{x^2+y^2}$ . Diagram tak otrzymany przypomina wyglądem swym tarczę, której środek służył jako cel przy strzelaniu, a porównanie ilościowe z wzorem teoretycznym dwuwymiarowym

$$P(r) dr = 2\alpha e^{-\alpha r^2} r dr, \quad (33)$$

który się łatwo wyprowadzić daje z (30), przedstawione jest w zestawieniu niżej. Liczby, w rzędzie pierwszym wypisane, oznaczają zewnętrzne promienie stref kołowych (przy czym jako jednostka służy czwarta część pierwiastka z empirycznie wyznaczonego średniego kwadratu odległości od środka), liczby drugiego szeregu określają, wiele punktów wpada w owe strefy, a liczby trzeciego szeregu wielkości, obliczone na mocy wzoru (33):

$r$	1	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
$P$ dos. . .	34	78	106	103	75	49	30	17	9
$P$ obl. . .	32	83	107	105	75	50	27	14	9

Uznać trzeba, że jest to piękne potwierdzenie prawideł rozdziału przypadkowego.

§ 21. Związek z teorią dyfuzji. Wzór (32), określający prawdopodobieństwo przesunięć, daje się napisać w postaci:<sup>1)</sup>

$$P(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{V\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx, \quad (34)$$

przy użyciu skrócenia:

$$D = \frac{H\theta}{N} B = \frac{H\theta}{N} \frac{1}{6\pi\mu a}. \quad (35)$$

Jeżeli zatem w chwili  $t=0$  istniał pewien dany rozkład cząstek wzdłuż osi  $X$ , tak że gęstość ich — to znaczy liczba cząstek przypadająca na jednostkę objętości — była oznaczona przez funkcję  $F_0(x)$ , wówczas po upływie czasu  $t$  ustali się rozkład prawdopodobny:

$$F(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{V\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} F_0(x) e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi. \quad (36)$$

<sup>1)</sup> Analogiczne rozważania podałem dla dyfuzji drobin gazowych w Rozpr. Akad. Krak. 46. p. 129, 1906.

Znaczą to, że na mocy rozkładu początkowego przepowiadamy rozkład późniejszy, czyli podajemy skutek samoistnej dyfuzji cząstek emulsji. Wiadomo istotnie,<sup>1)</sup> że w tej właśnie formie (36) przedstawia się całka ogólna zasadniczego równania dyfuzji:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \quad (37)$$

i łatwo sprawdzić można „a posteriori”, że wyrażenie (36) zadość czyni temu równaniu.

Poznajemy zatem znaczenie współczynnika  $D$ , który powyżej jako skrócenie wprowadziliśmy: jest to współczynnik dyfuzji cząstek emulsji, a związany jest on z średnim przesunięciem, osiągniętym przez cząstki w czasie  $t$ , w skutek swych ruchów Brownowskich, równaniem

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt. \quad (38)$$

Do wyprowadzenia tego związku nie potrzeba zresztą nawet znać prawa rozkładu (34), wystarczy (za Einsteinem) następujące rozważanie:

Niech funkcja  $\varphi(\xi)$  oznacza prawdopodobieństwo, ażeby cząstka w czasie  $t$  nabyła przesunięcia, zawartego między  $\xi$  i  $\xi + d\xi$ . W takim razie rozkład cząstek, który się ustanowi w czasie  $t$ , będzie związany z pierwotnym rozkładem  $F_0(x)$  zapomocą związku:

$$F_t(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_0(x+\xi) \varphi(\xi) d\xi. \quad (39)$$

Rozwijając  $F_0(x+\xi)$  na szereg Taylora i zważając że

$$\int \varphi(\xi) d\xi = 1, \quad \int \xi \varphi(\xi) d\xi = 0, \quad \int \xi^2 \varphi(\xi) d\xi = \overline{\Delta x^2},$$

można prawą stronę tego równania zastąpić przez

$$F_0(x) + \frac{\overline{\Delta x^2}}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2},$$

jeżeli czas  $t$  będzie tak krótki, że średnie odstępów cząstek będą dostatecznie małe, a zatem będzie można pominąć dalsze wyrazy szeregu Taylora.

Zmiana liczby cząstek równa się zatem dla dostatecznie krótkich czasów  $t$ :

$$F_t(x) - F_0(x) = \frac{\partial F}{\partial t} t = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2},$$

<sup>1)</sup> Porówn. np. Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen II t., p. 125.

co w związku z zasadniczym równaniem dyfuzji (37) daje znów nasz wzór (38). Słabą stroną tego wywodu jest to, że wzbudza on mniemanie, jakoby wzór ten był ważny tylko dla krótkich czasów  $t$ .

§ 22. Doświadczenia nad dyfuzją emulsji. Istnienie zjawisk dyfuzji w tego rodzaju emulsiach znane było już S. Exnerowi w r. 1867, ale ilościowe obserwacje są bardzo utrudnione powolnością tych zjawisk, czyli małością liczby  $D$ . Zwykle nawet chemicy uważali dawniej — przed powstaniem powyższej teorii — brak ciśnienia osmotycznego za jedną z cech charakterystycznych dla roztworów koloidalnych.

Udało się jednak L. Brillouinowi<sup>1)</sup> wykonać nawet precyzyjny pomiar ilościowy tego współczynnika dla emulsji gumiguty, zapomocy metody bardzo pomysłowej. Polegała ona na fackie, że cząstki gumiguty, zawieszone w glicerynie, przylepiają się do ścian naczynia szklanego, gdy tylko przypadkowo się z nimi zetkną. Powoduje to zmniejszenie koncentracji warstw powierzchniowych, któremu przeciwdziała dyfuzja z głębszych warstw, tak że z liczby cząstek gumiguty, które się osadzały na ścianie w pewnym czasie, obliczyć się daje współczynnik dyfuzji.

Brillouin otrzymał w owym przypadku (ziarna gumiguty o promieniu 0.52  $\mu$ )  $D = 2.3 \cdot 10^{-11}$ , a zatem liczbę 140 000 razy mniejszą niż współczynnik dyfuzji cukru w wodzie, a stwierdził równocześnie zgodność jej z równaniem (35), określającym związek z rozmiarami cząstek i lepkością cieczy. Einstein<sup>2)</sup> pokazał zresztą, że wzór ten jest ważny w szerszym zakresie, niż a priori przypuścić można, gdyż nawet dla drobin cukru wielkość współczynnika dyfuzji zgadza się bardzo dobrze z wielkością tych drobin, innymi metodami wyznaczoną. Pomiary dyfuzji dają się zatem użyć do oceny rozmiarów cząstek tak małych, że inne metody zawodzą.

§ 23. Obliczenie ruchów Browna na podstawie dyfuzji. Rozumowanie, stosowane w § 17, dało nam pogląd bezpośredni na mechanizm ruchów Browna, ale posiadało tę niedogodność, że wymagało pewnych uproszczeń rachunkowych, które pociągają za sobą niepewność, czy we wzorze (28) nie należy wprowadzić jeszcze jakiegoś współczynnika liczbowego. Pod tym względem inne metody, natury więcej pośredniej, dają ściślejsze wskazówki. Tak

<sup>1)</sup> L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, p. 412, 1912.

Obserwacje nad dyfuzją roztworów koloidalnych złota wykonał Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 67, p. 105, 1909.

<sup>2)</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys., 19, 289, 1906; pewną omyłkę rachunkową autor później poprawił: A. Einstein, Ann. d. Phys. —, p. —, 1911; Banellin, C. R. —, p. 1911.

można (według Einsteina)<sup>1)</sup> za punkt wyjścia obrać poprzedni nasz wniosek końcowy o istnieniu zjawisk dyfuzji, wiążąc go z prawami ciśnienia osmotycznego, omawianymi w § 12, 33—35.

Prędkość ruchu dyfuzyjnego daje się obliczyć, jeżeli się opieramy na powszechnie przyjętej hipotezie, że dyfuzję spowodować można do działania fikcyjnego ciśnienia osmotycznego, które cząstki z miejsc większej koncentracji posuwają ku miejscom o mniejszej koncentracji. Dla roztworu rozrzedzonego przyjąć można w każdym razie prawo Van t'Hoffa (§ 12), które przez wprowadzenie liczby cząstek  $n$ , zawartych w jednostce objętości, przyjmuje kształt

$$p = n \frac{H\theta}{N}. \quad (40)$$

Jeżeli liczba  $n$  jest zmienna w kierunku osi  $X$ , na cząstki zawarte w warstwie o grubości  $\Delta x$  musi działać nadwyżka ciśnienia osmotycznego:

$$F = - \frac{\partial p}{\partial x} \Delta x = - \frac{\partial n}{\partial x} \frac{H\theta}{N} \Delta x. \quad (41)$$

Każda z tych cząstek podlega ułamkowi całej siły  $F$ , który otrzymamy, dzieląc  $F$  przez  $n\Delta x$ ; cząstki nabywają wskutek jej działania prędkości postępowej:

$$u = - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \frac{H\theta}{N} B, \quad (42)$$

gdzie  $B$  znów oznacza ruchliwość cząstek, czyli odwrotność współczynnika oporu.

Z drugiej strony masa cząstek, przechodzących przez przekrój jednostkowy w czasie jednej sekundy, musi się równać iloczynowi spadku koncentracji i współczynnika dyfuzji:

$$nu = - D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (43)$$

zatem zgodnie z równaniem (35) wynika współczynnik dyfuzji:

$$D = \frac{H\theta}{N} B.$$

Wreszcie, na mocy rozważań § 21, lub podobnych argumentacji, uodwadniamy wzór (38):

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt$$

i dochodzimy tym sposobem znów do tego samego wyniku (28) jak przedtem.

<sup>1)</sup> Sprawozdanie z dokładnych pomiarów dyfuzji cząstek gumiguty, wykonanych przy pomocy centryfugi, ogłosił podczas druku niniejszej pracy I. Nordlund, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, p. 40, 1914.

§ 24. Obliczenie oparte na rozkładzie cząstek w polu grawitacyjnym. Przeciwno wywodowi powyższemu można by podnieść zarzut, że polega on na pewnej dwoistości poglądów na zjawisko dyfuzji, gdyż z jednej strony tłumaczymy je, całkiem słusznie, jako wynik mikroskopijnych ruchów Browna, z drugiej strony zaś uważamy je za skutek „ciśnienia osmotycznego“, które w tym przypadku jest raczej makroskopijnym pojęciem fikcyjnym.

Wątpliwość dotyczącą tego pojęcia można jednak usunąć, unikając zupełnie jego wprowadzenia i formułując powyższy wywód w następujący sposób.<sup>1)</sup> Powołujemy się na twierdzenie, które później (§ 33) jeszcze obszerniej rozstrząsać będziemy, mianowicie, że jednorodna emulsja pod wpływem ciężkości przyjmuje rozkład analogiczny do rozkładu gęstości atmosfery ziemskiej:

$$n = n_0 e^{-Mgy \frac{N}{H\theta} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)}, \quad (44)$$

gdzie  $M$  oznacza masę cząstek,  $\rho$  ich gęstość,  $\rho_0$  gęstość ośrodka.

Ustalenie się takiego układu oznacza zrównoważenie dwóch tendencji przeciwnych: prądu, dążącego do wyrównania koncentracji wskutek ruchów Browna, oraz prądu, pochodzącego od opadania cząstek pod wpływem ciężkości. Liczby cząstek, przechodzących wskutek tych dwóch czynników, z dołu do góry i w kierunku przeciwnym, muszą być jednakowe, zatem:

$$D \frac{\partial n}{\partial y} = Mg \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) Bn. \quad (45)$$

Przez podstawienie wzoru (44) powracamy znów do znanego nam już wzoru na współczynnik dyfuzji (35), a dalej tą samą drogą, jak poprzednio, dochodzimy do prawidła (28).

§ 25. Langevina metoda obliczenia. Podajemy jeszcze jedną metodę wyrowadzenia tego zasadniczego prawidła, której zasada pochodzi od Langevina<sup>2)</sup>, ponieważ jest rachunkowo bardzo prosta i łatwo daje się dostosować do ogólniejszych założeń.

Wyobraźmy sobie zbiorowisko ciał jednakowych, podlegających przypadkowym impulsom, wskutek uderzeń drobinowych. Chwilowe wartości jednej ze współrzędnych (oczywiście dla wszystkich ciał tej samej), służących do określenia ich orientacji, oznaczmy przez  $\alpha$ , przy czem wartość początkową dla każdego ciała stawiamy  $\alpha = 0$ . Może nią być np. rzut odległości na oś  $X$ , albo kąt obrotu koło osi stałej.

<sup>1)</sup> Jest to uproszczenie pewnej metody Einsteina: Ann. d. Phys. 19, p. 371. 1906.

<sup>2)</sup> P. Langevin, C. R. 146, 530, 1908.



Przyjmijmy dalej, że energia kinetyczna takiego ciała daje się wyrazić w postaci

$$L = \frac{m}{2} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \frac{m'}{2} \left( \frac{d\beta}{dt} \right)^2 + \dots$$

ze stałymi współczynnikami  $m$ , oraz że zmiana współrzędnej  $\alpha$  połączona jest z oporem  $W \frac{d\alpha}{dt}$ . Równanie ruchu wówczas będzie postaci:

$$m \frac{d^2 \alpha}{dt^2} = F - W \frac{d\alpha}{dt}. \quad (46)$$

Mnożąc przez  $\alpha$ , otrzymujemy, po wykonaniu prostego przekształcenia,

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\alpha^2) + \frac{W}{2} \frac{d}{dt} (\alpha^2) = F\alpha + m \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)^2$$

lub, całkując według czasu  $t$  i uwzględniając, że  $\alpha = 0$  dla czasu  $t = 0$ ,

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} (\alpha^2) + \frac{W}{2} \alpha^2 = \int \alpha F dt + 2t \bar{L}_\alpha.$$

Przez  $\bar{L}_\alpha$  rozumiemy tutaj część energii kinetycznej  $L$ , zależną od ruchu  $\frac{d\alpha}{dt}$ .

Otóż jeżeli dodamy odpowiednie wyrazy równań dla wszystkich owych ciał i podzielimy przez liczbę tychże, otrzymamy równanie, określające zależność przeciętnych wartości  $\bar{\alpha}^2$ :

$$\frac{m}{2} \frac{d(\bar{\alpha}^2)}{dt} + \frac{W}{2} \bar{\alpha}^2 = 2t \bar{L}_\alpha. \quad (47)$$

Opuściliśmy tu po prawej stronie wyraz  $\Sigma \int \alpha F dt$ , gdyż według Langevina impulsy drobinowe, wyrażające się w siłach  $F$ , mają charakter zupełnie przypadkowy, zatem z równem prawdopodobieństwem mogą posiadać znak dodatni i ujemny, tak że przeciętna wartość owego wyrazu musi być znikomo mała, po dostatecznie długim czasie, w porównaniu z pozostającym wyrazem  $2t \bar{L}_\alpha$ .

Ze względu na Maxwella zasadę ekwipartycji energii mamy:  $\bar{L}_\alpha = \frac{1}{2} \frac{H\theta}{N}$ ; zatem otrzymuje się przez całkowanie równania (47):

$$\bar{\alpha}^2 = \frac{1}{W} \left[ \frac{2H\theta}{N} t - c e^{-\frac{Wt}{m}} \right].$$

Ponieważ zaś początkowe wartości  $\alpha$  są równe zeru, więc wyraz, zawierający stałą całkowania  $c$ , musi zniknąć i otrzymujemy wzór dobrze nam już znany (por. (38)):

$$\bar{\alpha}^2 = 2 \frac{H\theta}{N} B t \quad (48)$$

w ogólniejszej niż poprzednio postaci, przy czym znów położyliśmy  $\frac{1}{W} = B$  i rozumiemy przez tę wielkość: ruchliwość współrzędnej  $\alpha$ .

Zresztą także metoda, przedstawiona w § 24, daje się uogólnić w analogiczny sposób, jak wyżej wskazano.<sup>1)</sup>

Wreszcie wypada jeszcze wymienić metodę dowodzenia wzoru (28), podaną przez panią De Haas-Lorentz w jej rozprawie doktorskiej (por. § 16), w której autorka zrobiła użytek ze sposobu argumentacji, zastosowanego w pewnej pracy Einsteina i Hopfa. Nie będziemy tej argumentacji rozwijali na tem miejscu, gdyż jest bardzo zawiła pod względem rachunkowym, choć z drugiej strony o tyle jest ciekawa, że umożliwia obliczenie średniej wielkości impulsów, doznanych przez cząstkę ruchomą wskutek uderzeń drobin cieczy otaczającej.

§ 26. Zastosowanie wzoru uogólnionego. Wzór ogólny (48) daje się stosować nie tylko do ruchu postępowego kuli (przez co powracamy do wzoru (28)), ale także do pewnych innych przypadków, jak np. do ruchu obrotowego cząstki kulistej koło osi stałej. Wówczas bowiem opór tarcia doznany przez kulę wynosi  $W = 8\pi\mu\alpha^3$ , a zatem otrzymujemy:

$$\bar{\Delta\alpha}^2 = \frac{H\theta}{N} \frac{t}{4\pi\mu\alpha^3}. \quad (49)$$

W podobny sposób można wyprowadzić wzory dla ciał o postaci elipsoidalnej, na mocy obliczeń oporu, doznanego przez elipsoidy w ośrodku lepkim.<sup>2)</sup> Jeżeli np. chodzi o ruchy postępowe krążka (o promieniu  $a$ ), można go uważać za elipsoidę spłaszczoną; długość małej osi pozostaje bez wpływu w granicznym przypadku i otrzymuje się współczynnik oporu dla ruchu w kierunku osi krążka:

$$\frac{1}{B_1} = 16\pi\mu a,$$

oraz opór dla ruchów równoległych do płaszczyzny krążka:

$$\frac{1}{B_2} = \frac{32}{3} \pi\mu a.$$

<sup>1)</sup> Patrz Einstein, loc. cit.

<sup>2)</sup> Por. np. H. Lamb, Hydrodynamics, p. 555.

Przeciętny zaś opór dla wszystkich możliwych orientacji, który miarodajny będzie dla dyfuzji:

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{B_1} + \frac{2}{B_2} \right] = \frac{112}{9} \mu a.$$

W przeciwnym przypadku krańcowym, dla elipsoid wydłużonych, współczynniki oporu nie dążą do granicy określonej; można jednak dla pręcików obliczyć opór przybliżenie według pełnych wzorów, podanych przez Lamba, podstawiając jako osi elipsoidy długość i grubość pręcika. Zastosowanie znalazły te rachunki w doświadczeniach Przibrama (§ 29).

§ 27. Porównanie poprzednich metod dowodzenia. Porównując krytycznie różne sposoby wyprowadzenia wzoru dla ruchów Browna, musimy jeszcze zaznaczyć pewną słabą stronę ostatnio podanego (Langevina), to jest pominięcie wyrazu  $\Sigma f a F dt$ . Można się łatwo zgodzić na to, że będzie on wielkością stosunkowo małą, ale niewiadomo a priori, czy będzie wielkość ta zupełnie znikoma, zwłaszcza, że w analogicznym obliczeniu równania charakterystycznego gazów odpowiada on t. zw. „silnikowi“ Clausiusa  $\Sigma f (Xx + Yy + Zz) dt$ , którego tam wcale pominąć nie wolno.

Oprócz tego podnieść musimy jedną trudność, wspólną wszystkim dotychczasowym wywodom owego wzoru, t. j. użycie prawa oporu Stokesa. Wiadomo, że prawo to ważne jest tylko w pewnym obrębie prędkości, dla t. zw. trwałych ruchów powolnych, w których bezwładność cieczy odgrywa rolę znikomą w porównaniu z jej lepkością. Reynoldsa „kryterium powolności ruchu“, wymagające, żeby stosunek  $\frac{a C \rho_0}{\mu}$  był liczbą małą, jest zawsze spełnione, gdy chodzi o obserwacje ruchów Browna dla cząstek mikroskopijnych. Natomiast trudno dowieść, że owe ruchy są dostatecznie trwałe.

Nie znamy ogólnego prawidła, określającego opór dla ruchów zmiennych; w jednym przypadku zaś, w którym udało się rozwiązać równania hydrodynamiczne, t. j. gdy chodzi o prostoliniowy ruch wahadłowy, wykonywany przez kulę w ośrodku lepkiem, pokazuje się, że opór uśmierzający wahania wynosi (dla prędkości 1):<sup>1)</sup>

$$W = 6\pi\mu a \left( 1 + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{2\mu\tau}{\rho}} \right), \quad (50)$$

gdzie  $\tau$  oznacza okres wahań. Prawo Stokesa jest zatem w tym przypadku ważne tylko, o ile wyraz dodatkowy w nawiasach jest znikomo mały. Chcąc

<sup>1)</sup> Porówn. H. Lamb, Hydrodynamics, p. 584.

zaś porównać z tym przykładem stosunki panujące przy ruchu Browna, wypadałoby podstawić czas  $\tau$  z rozważań § 17:

$$\tau = \frac{M}{W} = \frac{2}{9} \frac{a^2 \rho}{\mu},$$

tak że ów wyraz dodatkowy byłby wielkością, wynoszącą  $\frac{2}{9}$  właściwego oporu Stokesa. Początkowo sądziłem istotnie, że przyjęcie wzoru Stokesa pociąga za sobą pewną niedokładność i że trzeba wskutek tego zadowolić się przybliżonem określeniem rzędu wielkości ruchów Browna<sup>2)</sup>.

Późniejsze pomiary doświadczalne (§ 28) stwierdziły jednak wzór (28) z taką dokładnością, że można to uważać za empiryczne sprawdzenie ważności prawa Stokesa przy ruchach Browna. Ten nieoczekiwany fakt zdaje się wskazywać, że porównanie ruchów Browna z ruchem wahadłowym nie jest trafne, albo może raczej stwierdza ważność metody rozumowania § 24, gdzie prawo Stokesa — czy ogólnie założenie proporcjonalności oporu do prędkości — jest stosowane w nieco odmienny sposób. Wywód ów, który wogóle wydaje mi się z wszystkich najściślejszym, usunąłby się całkowicie z pod omawianego zarzutu, gdyby się udało dowieść, że superpozycja ruchu wahadłowego na trwały ruch postępowy kuli nie wywołuje zmiany oporu, doznanej przez nią względem ruchu postępowego. Przypuszczam, że da się to udowodnić na mocy liniowego kształtu równań hydrodynamicznych dla cieczy lepkich (w razie ruchu powolnego), ale na razie ograniczam się do zaznaczenia tego problemu.

Łączy się z tym przedmiotem jeszcze druga kwestya, posiadająca — co prawda — tylko teoretyczne znaczenie i nie mogąca wpłynąć na ważność wzorów (23), (32), podlegających kontroli doświadczalnej. Wiadomo bowiem<sup>2)</sup>, że ciało zanurzone w cieczy tak się zachowuje wobec sił dążących do zmiany jego prędkości ruchu, jak gdyby masa jego była powiększona, gdyż ujawnia się w tem bezwładność cieczy otaczającej, biorącej udział w ruchu. Jeżeli chodzi o kulę, poruszającą się w cieczy idealnej, owo powiększenie masy równa się połowie masy cieczy, wypartej przez kulę. Gdy zaś chodzi o kulę, wykonywającą wahania w cieczy lepkiej, doliczyć trzeba jeszcze pewien wyraz dodatkowy, analogiczny do poprawki występującej wówczas we wzorze Stokesa. Nawet jeżeli pominiemy tę poprawkę, w każdym razie „masa pozor-

<sup>1)</sup> Obliczenie moje, odnoszące się do ruchów Browna w gazie stosunkowo rozrzedzonym (§ 30), w którym długość drogi swobodnej drobin jest duża w porównaniu z rozmiarami cząstek, nie podlega natomiast temu zarzutowi, gdyż obchodzi się bez użycia prawa Stokesa.

<sup>2)</sup> Patrz np. H. Lamb, Hydrodynamics, p. 115, 584.

na<sup>4</sup> cząstek emulsji mastyksu, gumiguty i t. d. musi być prawie o połowę większa od ich masy rzeczywistej.

Wobec tego nasuwa się niepokojące zrazu pytanie, czy owo powiększenie masy nie objawi się w zmniejszeniu prędkości postępowej cząstek  $C$ , która określa się na mocy prawa o wyrównaniu energii kinetycznej (21). Pytamy się dalej: czy nie spowoduje ono błędów, jeżeli wyznaczamy masy lub „ciężary drobinowe” substancji rozpuszczalnych metodami kryoskopijnymi i podobnymi sposobami, związanymi z prawami ciśnienia osmotycznego?

Łatwo jednak daje się wykazać, że zjawisko wspomniane nie może mieć żadnego wpływu ani na dostrzegalne ruchy Browna — które nie zależą od masy cząstek (por. § 18) — ani na określenie ciężarów drobinowych w rozтворach. Na razie wogóle nie widzimy możliwości doświadczalnego rozstrzygnięcia, czy prędkość  $C$  obliczyć wypada z wzoru (21) przy wprowadzeniu masy rzeczywistej, czy też pozornej. Pewne okoliczności, związane z zasadą ekwipartycji Maxwella, przemawiają za pierwszą ewentualnością, ale nie będziemy się na tem miejscu zajmowali szczegółowo ich rozstrząsaniem, gdyż cała kwestya na razie pozbawiona jest znaczenia praktycznego i odsyłaamy tylko do artykułu<sup>1)</sup>, gdzie rzecz ta jest obszerniej przedstawiona.

§ 28. **Pomiary postępowych ruchów Browna, wykonywanych przez cząstki kuliste.** Zanim prace teoretyczne wskazały właściwą metodę badania ruchów Browna, różni obserwatorowie dążyli zazwyczaj do wyznaczenia „prędkości” tych ruchów lub ich amplitud. Z tych pomiarów można już wyczytać pewne wyniki jakościowe, przemawiające za wzorem (28), o ile chodzi o wpływ rozmiarów cząstek (Exner, Zsigmondy), temperatury i lepkości (Exner, Svedberg) i rząd wielkości przesunięć  $\Delta x$ . Ten materiał doświadczalny przytoczyłem w pierwszych pracach o tym przedmiocie, jako poparcie kinetycznej teorii ruchów Browna. Teoria ta wszakże wyjaśniła równocześnie, że pojęcie prędkości wogóle nie daje się tutaj stosować, natomiast stosunek  $\frac{\Delta x^2}{t}$  posiada wartość określoną, wyznaczyć się dająca.

Pierwsze ścisłe pomiary z tego teoretycznego punktu widzenia wykonał Seddig<sup>2)</sup>, stosując metodę migawkowych, w regularnych przedziałach co  $\frac{1}{10}$  sek. powtarzanych zdjęć mikrofotograficznych. Celem jego pracy było porównanie średniego przesunięcia  $\sqrt{\Delta x^2}$  dla tej samej zawiesiny (cynober w wodzie) w temperaturach 170° i 90°. Otrzymał stosunek 2:20, podczas gdy wzór (28) daje 2:05, zgodność dość zadawalająca, wobec znacznej niepewności w wyznaczeniu temperatury.

<sup>1)</sup> M. Smoluchowski, Księga pamiątek. Uniw. Lwowskiego, 1911.

<sup>2)</sup> M. Seddig, Phys. Zeitschr. 9, p. 465, 1908.

Mniej więcej w tym samym czasie V. Henri<sup>1)</sup> badał ruchy cząstek emulsji kauczuku drogą zdjęć kinematograficznych i doszedł do stwierdzenia proporcjonalności przesunięć do pierwiastku czasu; były one jednak znacznie mniejsze, niż wzór teoretyczny wskazuje. Bardzo możliwe jest, że spowodowane to zostało — jak Svedberg sądzi — zbyt małym odstępem między szkłem przedmiotowym i przykrywkowym, co by powiększyć musiało opór przeciwdziałający ruchom cząstek.

Niekorzystne wrażenie tych ostatnich badań szybko zostało zatarte przez świetne potwierdzenia teorii, których dostarczyły systematyczne i nadzwyczaj staranne pomiary, wykonane przez Perrina i jego współpracowników<sup>2)</sup>. Metoda polegała na obserwacji ruchu cząstek (zawiesin gumiguty lub mastyksu) i oznaczeniu ich pozycji w jednakowych odstępach czasu w przyrządzie rysunkowym. Kontrolowano przy tem wpływ wszystkich czynników zmiennych, występujących we wzorze (28).

Tak np. proporcjonalność wychyleń do pierwiastku czasu uwydatnia się w pewnej seryi pomiarów, wykonanej przez Chaudesaigues'a, które przedstawione są w niniejszej tabliczce. Pierwsza jej kolumna określa przeciąg czasu obserwacji, druga średnie przesunięcia doświadczalne, trzecia wartości, obliczone na podstawie założenia proporcjonalności do  $\sqrt{t}$ :

$t$	$\Delta x$ doś.	$\Delta x$ obl.
30	6·7	
60	9·3	9·46
90	11·8	11·6
120	13·95	13·4

Jak dokładnie zaś stwierdzona została zależność od rozmiarów cząstek oraz do współczynnika lepkości, to najlepiej uwidocznia zestawienie następujące, w którym zawarte są ostateczne wyniki wszystkich seryj pomiarów. Jako kontrola służy w tym przypadku zgodność liczb  $N$ , wyrachowanych na podstawie wzoru (28) z ruchu obserwowanego. Wymienione są równocześnie, pod  $M$  masy cząstek, pod  $n$  liczba zmierzonych przesunięć.

<sup>1)</sup> V. Henri, C. R. 146, p. 1024, 1908; 147, p. 62, 1908.

<sup>2)</sup> J. Perrin, C. R. 146, p. 967, 1908; 147, p. 475, 530, 594, 1908; 149, p. 549, 1909; 152, p. 1165, 1380, 1911; J. Perrin et St. Dąbrowski, C. R. 149, p. 477, 1909; J. Perrin et N. Bjerrum, C. R. 152, p. 1569, 1911; oprócz tego ogólne opracowania tego tematu przez Perrina, wymienione w § 16.

Rodzaj emulsji	$\mu \cdot 10^2$	$\alpha \cdot 10^4$	$M \cdot 10^{15}$	$n$	$N \cdot 10^{-22}$	Obserwator
I gumiguta w wodzie . .	1	0.50	600	100	80	Perrin i Ch.
II „ „ „ . .	1	0.212	48	900	69.5	Chaudesaigues
III „ roztw. cukru . .	4—5	„	„	400	55	„
IV mastyks w wodzie . .	1	0.52	650	1000	72.5	Dąbrowski
V „ roztw. mocznika . .	1.3	5.50	750000	100	78	Perrin <sup>1)</sup>
VI gumiguta w glicerynie .	125	0.385	290	100	64	Bjerrum
VII „ w wodzie . .	1	0.367	246	1500	68.8	Perrin

Wobec olbrzymich różnic czynników  $\mu$ ,  $M$ , zgodność wypadkowych liczb  $N$  jest bardzo zadawalająca, a zbliżają się one również do najprawdopodobniejszej w inny sposób oznaczonej wartości  $N=6.05 \cdot 10^{23}$ , choć istnieje tu jeszcze pewna różnica między tą liczbą a wartością  $N=6.88 \cdot 10^{23}$ , uznaną przez Perrina za najdokładniejszą. Do tej ostatniej kwestyi jeszcze powrócimy w §§ 32, 35.

Z późniejszych badań nad tym przedmiotem zasługują na uwagę prace Svedberga i Inouye'go nad koloidalnymi roztworami złota, wykonane przy pomocy ultramikroskopu. Dowiodły one, że ruchliwość cząstek o jednokowej masie jest różna, zależnie od tego, jaką drogą dany roztwór został sporządzony. Roztwory świeże, otrzymane drogą redukcji, okazywały prawie zupełną zgodność z wzorem (28), jeżeli rozmiary cząstek obliczano z ich masy, przy założeniu kształtu kulistego. Natomiast w roztworach starszych, lub sporządzonych metodą zarodników (Keimbildung), występowały wielkie, do 47% dochodzące odchylenia. Svedberg tłumaczy to bardzo przekonywająco tem, że cząstki takie tworzą gąbczaste skupienia, złożone z mniejszych ziarenek, więc współczynnik oporu musi być większy, niż podaje prawo Stokesa.

Jednak także i w tych pomiarach proporcjonalność przesunięć do pierwiastku z czasu bardzo dokładnie się sprawdzała, jak to okazuje następujący przykład, w którym wymienione są czasy, jako wielokrotności przedziału  $\tau = 1.48$  sekund.

$t = n\tau$	1	2	3	4	5	6
$\Delta x$ doś. .	3.1	4.5	5.3	6.4	7.0	7.8
$\Delta x$ obl. .	3.2	4.4	5.4	6.2	6.9	7.6

<sup>1)</sup> Pomiar tu podany nie odnosi się do ruchu postępowego, lecz do obrotowego, o czym bliżej w § 29.

<sup>2)</sup> Th. Svedberg, K. Inouye, Arkiv p. Kemi, Svensk. Ak. 19, 1911; Th. Svedberg, D. Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912.

Poważne źródło niepewności we wszystkich wspomnianych dotychczas pomiarach tworzy okoliczność, że wielkość promieni cząstek oraz przesunięć określano jako wypadkową pomiarów, odnoszących się do całej gromady cząstek. Zastosowanie wzoru (28) jest zatem tylko wtedy usprawiedliwione, jeżeli wszystkie cząstki są zupełnie jednakowe, a pod tym względem nawet staranne i mozolne metody frakcyonowanego centrifugowania, używane przez Perrina, nie dają pełnej gwarancji.

Dlatego za postęp uważamy metody, wprowadzone w pracach Zanggera, Böhi'ego, Ettenreicha, Nordlunda<sup>1)</sup>, w których obserwowano tylko jedną cząstkę, a rozmiary jej obliczano z prędkości opadania pod wpływem ciężkości. Doświadczenia te nie były jednak wyczerpujące. Celem pierwszej z wymienionych właśnie prac było dokładne obliczenie liczby  $N$ ; autorowie dla niej otrzymali wartość  $N=6.1 \cdot 10^{23}$ . Ettenreicha pomiary zaś zawierają jakieś niewyjaśnione jeszcze źródła błędów, gdyż średnie przesunięcia  $\Delta x$  okazały się inne — o kilka procent mniejsze — w kierunku pionowym niż w kierunku poziomym. Pomiary Nordlunda znów są spalone bardzo poważną wadą, t. j. użyciem naczynia zbyt ciasnego (odstęp ścian  $4 \mu$ ), co musiało spowodować znaczne powiększenie oporu i uniemożliwia teoretyczne zużytkowanie liczb podanych. Bardzo pożądane byłoby nagromadzenie dalszego systematycznego materiału zapomocą tej metody.

§ 29. Obserwacje cząstek niekulistych i ruchów obrotowych. Dotychczas omawiane badania odnosiły się do obserwacji ruchów postępowych Browna u cząstek kulistych. Rozważania teoretyczne, uogólnione w formie wzoru (48), mają jednak, jak już wspominaliśmy, znaczenie wiele ogólniejsze i dają też również stosować do ruchów cząstek o odmiennym kształcie oraz do ruchów obrotowych.

Interesujące jest porównanie kilku tego rodzaju zjawisk.

Ilościowe pomiary nad cząstkami wydłużonymi o kształcie pręcików, zostały wykonane przez Przibram<sup>2)</sup>. Autor ten obserwował ruchy martwych okazów drobnoustroju „bacillus subtilis“, który tworzy sztywne łańcuchy, posiadające kształt pręcików, mniej więcej  $0.16 \mu$  grubości, a kilka lub kilkanaście razy większej długości. Pozycje ich wyznaczał w przyrządzie rysunkowym w taki sposób, że oddzielnie się dały wyznaczyć z tych danych ruchy składowe środka ciężkości pręcików w kierunku osi, oddzielnie w kierunku prostopadłym, oraz wreszcie kąty obrotu.

<sup>1)</sup> H. Zangger, Kolloid-Zeitschr. 9, p. 216, 1911; P. Böhi, Vierteljahrsschrift d. naturf. Gesell. Zürich 56, p. 183, 1911; R. v. Ettenreich; Sitzgsber. Wien. Akad. 121, II p. 1163, 1912. Co do pracy Nordlunda patrz referat Svedberga cytow. § 16.

<sup>2)</sup> K. Przibram, Sitzgsber. Wien. Akad. 121 II, p. 2339, 1912; 122 II p. 1895, 1913.



W celu porównania z wzorem ogólnym (48) Przybrałem obliczać współczynniki oporu, posługując się wzorami Lamba (§ 26) dla ruchów postępowych, oraz wyznaczając empirycznie współczynniki oporu dla ruchu obrotowego, zapomocą doświadczeń nad prętami (o długości kilku centymetrów ale o kształcie geometrycznie podobnym do owych bakcyliów), obracanymi w cieczach lepkich (gliceryna, olej rycynowy).

Jako przykład podajemy zestawienie wyników, odnoszących się do ruchu obrotowego, w którym  $\frac{a}{b}$  oznacza stosunek długości pręcików do ich grubości, zaś  $\Delta\alpha$  średni kąt obrotu przypadający na 30 sekund:

$\frac{a}{b}$ . . .	5·85	5·85	7·83	8·58	9·75	10·9	14·5	16·9	16·9
$\Delta\alpha$ doś. .	45·4	46	28	22·4	19·8	16·1	9·95	8·9	8·3
$\Delta\alpha$ obl. .	43·4	43·4	29·0	24·7	19·4	16·5	11·4	9·0	9·0

Przy obliczeniu ostatniej kolumny trzeba było przyjąć wynik średni  $N = 8·05·10^{23}$ , a odstępstwo tej liczby od wartości wymienionej w § 28 tłumaczy się zbyt małymi rozmiarami komory ultramikroskopijnej. Autor usiłuje uwzględnić rachunkowo pochodzące stąd powiększenie oporu i dochodzi do poprawionej liczby  $N = 5·63·10^{23}$ , ale wątpić można, czy poprawka ta jest dokładna. W każdym razie zgodność z wzorem teoretycznym jest zadziwiająco dobra, jeżeli się uwzględni wielkość możliwych błędów doświadczalnych. To samo odnosi się do ruchów postępowych, przy których przesunięcia „osiowe“ oczywiście wiele większe były niż „poprzeczne“.

Pierwsze obserwacje ruchów obrotowych wykonał już przed kilku laty Perrin<sup>2)</sup>, obserwując duże ziarna mastyksu (średnica  $2a = 13 \mu$ ), zawieszone w roztworze mocznika (o jednakowym ciężarze właściwym). Obroty ziarn dawały się poznać przy pomocy pewnych cech przypadkowych; wynosiły one średnio  $14·5^\circ$  na minutę, z czego wynika na podstawie wzoru (49) liczba  $N = 6·5·10^{23}$ , w zupełnej zgodności z innymi wyznaczeniami Perrina.

Słusznie jednak pani De Haas-Lorentz podniosła przeciwko obliczeniu Perrina zarzut, że zastosowanie wzoru (49) w tym przypadku nie jest prawidłowe. Odnosi się on tylko do obrotu ciała posiadającego jeden stopień swobody ruchu około osi stałej, nie zaś do osi o kierunkach zmien-

nych w przestrzeni. W razie osi swobodnych wzór ów daje się stosować tylko w przybliżeniu, o ile kąty obrotu są bardzo małe; zdaje się, że właśnie warunk ten w doświadczeniach Perrina był dostatecznie spełniony.

§ 30. Ruchy Browna cząstek zawieszonych w gazach. Zdaje się, że pierwszy Bodaszeński w r. 1882 spostrzegł istnienie ruchów Browna u cząstek zawieszonych w gazach (dymy salmiaku, tytoniu), a powtórzył jego doświadczenia Lehmann<sup>1)</sup>. Obserwacje te uległy jednak zapomnieniu i zwróciłem na nie dopiero w r. 1906 uwagę, widząc w nich poparcie kinetycznej teorii ruchów Browna, gdy, rozwijając tę teorię, doszedłem do wniosku, że analogiczne, ale stosunkowo jeszcze wydatniejsze ruchy niż w cieczach, muszą występować w ośrodkach gazowych.

Istnieje tu wszakże różnica z punktu widzenia teoretycznego. Jeżeli długość drogi swobodnej drobin gazu nie jest znikomą małą w porównaniu z rozmiarami cząstek, nieciągłość struktury ośrodka gazowego ujawni się w tem, że wzór Stokesa dla oporu wymagać będzie pewnej poprawki. A gdy przejdziemy do krańcowo przeciwnego przypadku — drogi swobodnej dużej w porównaniu z rozmiarami drobin — prawa oporu będą zupełnie odmiennie, niż w zwykłych warunkach, gdyż wówczas opór nie zależy wcale od współczynnika lepkości, tylko jest proporcjonalny do przekroju i do prędkości drobinowej.

W tym przypadku rozważanie upraszcza się o tyle, że nie potrzeba wcale odwoływać się do równań Hydrodynamiki, tylko można opór bezpośrednio obliczyć, jako skutek uderzeń drobin o ciało poruszające się, gdyż wówczas normalny Maxwellowski rozkład prędkości drobinowych w gazie otaczającym nie doznaje dostrzegalnych zmian wskutek ruchu owego ciała. Każde uderzenie spowoduje stosunkowo drobne odchylenie kierunku ruchu, odbywającego się przeciętnie z prędkością  $C$ , i jeżeli się przyjmie dla uproszczenia, że wielkość wszystkich odchyżeń jest jednakowa, oraz że długości dróg prostych są jednakowe, łatwo obliczyć można średnią odległość, osiągniętą po  $n$  uderzeniach. Nie podajemy rachunku szczegółowego, gdyż uproszczenia owe powodują niepewność co do wartości współczynnika wzoru końcowego. Podałem<sup>2)</sup> go w postaci:

$$\sqrt{\Delta x^2} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{H^6}{N} \frac{1}{a^2 \rho c}}, \quad (51)$$

<sup>1)</sup> Ł. Bodaszeński, Kosmos, 7 p. 177, 1882; Dinglers Journal 239, p. 325, 1882. O. Lehmann, Molekularphysik II p. 5. Później także R. Zsigmondy obserwował ruchy cząstek dymu: Zur Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, p. 152.

<sup>2)</sup> M. Smoluchowski, Rozpr. Ak. Krak. 46, p. 274, 1906.

<sup>1)</sup> I. Perrin, C. R. 149, p. 549, 1909; G. L. De Haas-Lorentz, Die Brown'sche Bewegung, Braunschweig 1913, p. 43.

gdzie  $\rho$  oznacza gęstość,  $c$  prędkość drobinową gazu, ale zaznaczyłem wyrażenie, że chodzi tylko o ogólny jego kształt oraz rząd wielkości, które też istotnie się zgadzają z późniejszymi wynikami.

W razie jednak, jeżeli ciśnienie gazu albo rozmiary cząstek są tak duże, że długość drogi swobodnej drobin jest wielkością znikomą w porównaniu z rozmiarami cząstek, ważnym pozostaje wzór (28), ten sam jak dla cieczy.

Dla skontrolowania tej teorii podjął Ehrenhaft<sup>1)</sup> w r. 1907 pierwsze zbadanie ilościowe tego rodzaju zjawisk, obserwując przesunięcia cząstek dyumu oraz srebra, rozpylonego łukiem elektrycznym, i doszedł do wniosku, że rząd wielkości obserwowanych ( $\Delta x = 0.046$  mm. na sekundę) odpowiada zupełnie wzorowi teoretycznemu (51). Była, to co prawda, kontrola dość nieściśła, gdyż opierała się na niepewnej ocenie wielkości cząstek.

Obserwacje, wykonane później przez p. De Broglie<sup>2)</sup>, przyniosły dalej pewne ciekawe potwierdzenie teorii, gdyż ruchy Browna w pewnym przypadku pozostawały niezmienione w obrębie ciśnień, od atmosferycznego począwszy aż do 10 mm. rtęci, a przy dalszym rozrzedzeniu znacznie wzrastały, co się tłumaczy zmniejszeniem oporu występującego według (51), gdy długość drogi swobodnej staje się porównalna z rozmiarami cząstek.

**§ 31. Pomiary Millikana i Fletchera.** Dokładniejszych danych dostarczyły jednak dopiero badania podjęte wtedy, gdy kwestie te nabrały wielkiego znaczenia ze względu na słynne doświadczenia Millikana<sup>3)</sup>, służące do określenia naboju elektronowego. Wiadomo, że metoda Millikana polega na porównaniu prędkości ruchu elektrycznie naładowanej kropelki oliwy, gdy opada pod samym wpływem ciężkości, z prędkością wznoszenia się, gdy odpowiednie pole elektryczne przeciwdziała ciężkości. Millikan używał stosunkowo dużych kropelek ( $0.5 - 5.8 \cdot 10^{-4}$  cm.), dla których wzór Stokesa był przybliżeniem ważny, a poprawkę, zależną od długości drogi swobodnej  $\lambda$ , obliczał empirycznie, trzymając się formy wzoru teoretycznego podanego w roku 1910 przez Cunninghama:<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> F. Ehrenhaft, Sitzgsber. Wien. Ak. 116, II p. 1139, 1907. Patrz także H. Mo-  
lisch, Sitzgsber. Wien. Ak. 116, I p. 467, 1907.

<sup>2)</sup> De Broglie, C. R. 148, p. 1163, 1315, 1909; Radium 6, p. 203, 1909; Phys.  
Zeitschr. 11, p. 33, 1910; C. R. 154, p. 112, 1912.

<sup>3)</sup> R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 11, p. 1097, 1910; Phys. Review. 2, p. 109,  
1913.

<sup>4)</sup> E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. 83, p. 357, 1910; M. Knudsen u. S. We-  
ber, Ann. d. Phys. 36, p. 981, 1911; J. Roux, C. R. 152, p. 1168, 1911; Mc. Keehan,  
Phys. Zeitschr. 12, p. 707, 1911; M. Smoluchowski, Proc. Int. Math. Congress, Cambrid-  
ge, 1912, II p. 192.

$$W = \frac{6\pi\mu a}{1 + \frac{\lambda}{a}}. \quad (52)$$

Ażeby dla wielkości szukanej naboju elektronowego otrzymać liczby zupełnie zgodne we wszystkich doświadczeniach, trzeba było przyjąć współczynnik  $A = 0.817$ , obliczając  $\lambda$  z wzoru O. E. Meyera:

$$\lambda = 3.099 \frac{\mu}{\rho c}. \quad (53)$$

Istnieją tu jednak jeszcze pewne kwestie niezupełnie wyjaśnione, które właśnie ze względu na nasz główny temat poruszyć musimy. Po pierwsze, wzór Cunninghama jest pozbawiony głębszych podstaw teoretycznych i posiada wyłącznie wartość wzoru interpolacyjnego, który tylko w krańcowych przypadkach znikomo małego lub bardzo dużego  $\frac{\lambda}{a}$  posiada znaczenie istotne.

W tych razach bowiem redukuje się on do wzoru Stokesa albo też do wzoru:

$$W = \frac{6\pi a^2 c \rho}{A}, \quad (54)$$

którego kształt przewidzieć się daje nawet bez rachunku, jak już wspominaliśmy, w razie dużego  $\lambda$ .

Powstaje jednak i w tym krańcowym przypadku niepewność co do liczbowej wartości współczynnika  $A$ , która zależeć musi od sposobu, w jaki drobinę gazu od powierzchni kuli się odbijają, a zatem od stopnia „szorstkości“ jej powierzchni. Gdyby powierzchnia była idealnie gładka i uderzenie sprężyste, byłoby  $A = 1.58$ ; szorstkość powierzchni, czy też niesprężystość uderzeń musi zaś powiększyć opór i zmniejszyć wartość współczynnika  $A$ .

W ostatniej swojej, ulepszonej metodami poprowadzonej pracy Millikan<sup>1)</sup> otrzymał empiryczny wzór na opór:

$$W = \frac{6\pi\mu a}{1 + \frac{\lambda}{a} \left[ 0.874 + 0.32 e^{-1.54 \frac{a}{\lambda}} \right]}, \quad (55)$$

który także nie posiada ogólniejszego znaczenia, ale wskazuje, że wzór (52) nie może być wystarczający, a dla wielkich rozrzedzeń daje wartość krańcową  $A = 1.193$ . Inni autorowie, Knudsen i Weber, Roux, doszli do nieco

<sup>1)</sup> R. A. Millikan, Phys. Rev. 1, p. 218, 1913.

odmiennych wyników i bardzo być może, iż tu także indywidualne właściwości różnych powierzchni odgrywają wielką rolę.

Wszystkie te kwestie posiadają takie samo znaczenie również dla ruchu Browna, gdyż chcąc dostosować do tego przypadku wzór ogólny (48), trzeba znać współczynnik ruchliwości  $B$ .

Na szczęście istnieje jednak sposób obejścia tych niepewności, podany przez Fletchera<sup>1)</sup> i polegający na tem, że się u jednej i tej samej cząstki mierzy prędkość opadania i wznoszenia się, oraz przesunięcia Browna, co umożliwia wyrugowanie nieznanego  $B$  z wzoru (48). Zważywszy mianowicie, że cząstka o masie  $m$  i naboju  $e$  wznosić się będzie w polu elektrycznym  $E$  w myśl równania:

$$Ee - mg = vB,$$

podczas gdy pod samym wpływem ciężkości opadać będzie według:

$$mg = vB,$$

otrzymujemy przez dodanie tych równań nieznaną wielkość  $B$  i podstawiając ją do wzoru (48), dochodzimy do równania:

$$|\Delta x|^2 = \int \frac{2H\theta}{Ne} \frac{v + v'}{E}. \quad (56)$$

Wzór ten nadaje się tem lepiej do kontroli, że nie wymaga wcale znajomości liczby Avogadry  $N$ , tylko zawiera dobrze znaną stałą Faradaya  $Ne = 96540$  coulombów.

Wyniki pomiarów Fletchera tworzą istotnie tak piękne potwierdzenie wzoru teoretycznego, że wypada je na tem miejscu przytoczyć, nie wchodząc zresztą w szczegóły metody eksperymentalnej. Wymieniamy w pierwszej kolumnie ciśnienia powietrza (mm. rtęci), w drugiej przeciętne przesunięcia Brownowskie zmierzone, w trzeciej te same wielkości, obliczone na mocy (56), wreszcie w czwartej kolumnie liczbę pomiarów.

$p$	$ \Delta x $ doś.	$ \Delta x $ obl.	$n$
21.2	28.3	27.7	125
20.8	23.65	23.2	136
231	9.90	9.45	321
143	10.61	10.57	202
99.7	11.62	11.83	171
70	12.56	12.15	200
65	12.78	12.52	84
29.8	19.5	20.5	411
22.8	24.3	23.8	85

<sup>1)</sup> H. Fletcher, Phys. Rev. 32, p. 251, 1911; 33, p. 81, 1911; Phys. Zeitschr., 12, p. 202, 1911; Radium, 8, p. 279, 1911.

§ 32. Doświadczenia Ehrenhafta. Podobne doświadczenia jak Millikan wykonał, nawet częściowo już przed tym autorem, Ehrenhaft<sup>1)</sup>, używając jednak cząstek znacznie mniejszych, o promieniach 0.04 — 0.2  $\mu$  i stosując metodę obserwacji ultramikroskopijnej. Doszedł przy tem do wyników najzupełniej sprzecznych z rezultatami prac Millikana.

Początkowo utrzymywał, że istnieją nie tylko całkowite wielokrotności pewnej wartości minimalnej, wogóle wszelkie możliwe wartości naboju, obecnie zgadza się z Millikanem co do istnienia niepodzielności naboju elementarnych, ale przyjmuje je znacznie mniejsze (dochodzące do  $1.4 \cdot 10^{-11}$  jednostek elektrost.) niż Millikan i inni autorowie ( $4.8 \cdot 10^{-10}$ ).

Sprawa ta pozornie nie ma bezpośredniego związku z naszym tematem; w rzeczywistości łączy się ona ściśle ze zjawiskiem Browna, które kombinuje z jednostajnym ruchem opadania lub wznoszenia się cząstek, i które — jak również odstępstwa od prawa Stokesa — w doświadczeniach Ehrenhafta z powodu małych rozmiarów cząstek bezporównania większy wpływ wywiera niż w pomiarach Millikana.

Znamienne pod tym względem jest twierdzenie Ehrenhafta, że wzór (56), który tak dobrze sprawdzony został przez Fletchera, zupełnie traci ważność dla cząstek mniejszych niż 0.2  $\mu$ , a mianowicie tak, że ruchy Browna wprawdzie wzrastają ze zmniejszaniem się promienia, ale wzrastanie w porównaniu z wzorem teoretycznym jest coraz mniej wybitnie.

Rzecz cała wymaga jeszcze bliższego wyświeślenia. Według dotychczasowych jednak naszych wiadomości można przypuścić, że te dziwne wyniki badań Ehrenhafta dadzą się w znacznej części, a może całkowicie, wyjaśnić następującymi okolicznościami:

1) Odchylenie postaci cząstek od kuli. Wskazują na to zwłaszcza pomiary E. Weissa, który wykazał, że anormalne wartości ruchliwości w polu elektrycznym znajdują się właśnie u tych samych cząstek, które wykazują anomalie ruchów Browna. Anomalie postaci ziarn zostały stwierdzone w innych doświadczeniach przez Svedberga (§ 28), a zapewne też tłómaczą osobliwe wyniki pracy Ettenreicha (§ 28).

2) Niedocenianie wpływu ruchów Browna.

Ta ostatnia okoliczność przedstawia ogólniejszy interes zasadniczy ze względu na zjawisko, którem się głównie zajmujemy. Już w pierwszej mojej pracy zauważyłem, że ruchów rzeczywistych, wykonywanych przez drobną

<sup>1)</sup> F. Ehrenhaft, Sitzgsber. Wien. Akad. 119, p. 815, 1910; i liczne dalsze prace; ostateczny rezultat swych badań autor podaje w obszernym opracowaniu: Sitzgsber. Wien. Akad. 132, p. 53, 1914. Patrz także: E. Weiss, Sitzgsber. d. Wien. Akad. 120, p. 1021, 1911; A. Mayer, ibidem 121, p. 1097, 1912.

cząstkę wcale spostrzedz nie możemy, gdyż odbywają się ze zbyt wielką (w powiększeniu mikroskopowym) prędkością i w sposób niesłychanie szybko zmienny. Tę samą myśl objaśniła później w sposób nieco więcej szczegółowy pani De Haas-Lorentz (loc. cit. § 16, p. 77).

Oceniamy chwilowe położenie cząstki na podstawie obrazu wzrokowego, który się składa z wrażeń, odebranych w przeciągu skończonego czasu (około  $\frac{1}{20}$  sekundy), zależnego od fizyologicznych właściwości oka. To, co uważamy za obraz cząstki, jest właściwie wynikiem „całkowania” ruchu Browna dla tego przedziału czasu. Rozumie się zatem, że wszelkie pomiary ruchów Browna dają wynik za mały, gdyż oko ludzkie nie potrafi podążyć za drobnymi, szybko przebieganymi zrygawkami, a błąd ten musi tem większego nabyć znaczenia, im krótszy jest czas obserwacji i im szybszy jest ruch cząstek, zatem im mniejsze są ich rozmiary.

Zepełnie naturalnym wydaje się nam zatem fakt, że właśnie dla cząstek ultramikroskopijnych w gazach zauważono odstępstwa od wzoru teoretycznego. Sprawa ta, na którą zbyt mało dotychczas zwracano uwagi, wymaga koniecznie jeszcze bliższego zbadania ilościowego, gdyż posiada ona zasadnicze znaczenie dla pomiarów ruchów Browna, zwłaszcza jeżeli chodzi o cząstki ultramikroskopijne.<sup>1)</sup>

### III. Rozkład cząstek emulsji w polu ciężkości.

§ 33. **Teoria.** Rozważania, dotyczące ruchów Browna, opierały się wszyskie na analogii cząstek, zawieszonych w ośrodku płynnym, z drobinami gazowymi, analogii, która się wyraża ilościowo w tem, że energia kinetyczna ruchu postępowego w obu przypadkach musi być jednakowa. Porównanie to nasuwa dalszą konsekwencję, którą prawie równocześnie wypowiedział Einstein i autor niniejszego referatu<sup>2)</sup>, a której Perrin użył jako podstawy do najściślejszych swych wyznaczeń liczby  $N$ .

Emulsja, złożona z takich cząstek, musi pod wpływem ciężkości przyjąć rozkład analogiczny do rozkładu gęstości w atmosferze ziemskiej. Różnica będzie tylko ilościowa, zależnie od ciężaru cząstek oraz od gęstości ośrodka otaczającego, który w przypadku emulsji działa tak, jak gdyby zmniejszał natężenie ciężkości.

<sup>1)</sup> Z drugiej strony powinno się także uwzględnić jeszcze inny szczegół natury fizyologicznej, jako możliwe źródło błędów przy wszelkich pomiarach tego zjawiska, t. j. ruch Browna, wykonywany przez rękę obserwatora, śledzącego ruch cząstek w przyrządzie rysunkowym, lub pozorny ruch Browna, pochodzący od przypadkowych niedokładności w oznaczeniu czasów. Takie subiektywne błędy muszą powiększyć średnie odchylenia, i powinno się dążyć do oceny ich wpływu.

<sup>2)</sup> loc. cit. § 16.

Najlepiej ocenimy te zjawiska, wprowadzając pojęcie wysokości warstwy, w obrębie której gęstość zmniejsza się do połowy. W myśl wzoru aerostatycznego:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{\gamma g}{R\theta}} \quad (57)$$

wielkość ta jest:

$$h = \frac{R\theta}{g} \log 2 = \frac{H\theta}{\omega g} \log 2,$$

wynosi zatem dla powietrza  $h=5600$  m., dla wodoru  $h=81\,000$  m., a ogólnie jest odwrotnie proporcjonalna do „ciężaru drobinowego”  $\omega$  danego gazu. Kula o promieniu  $a$ , gęstości  $\rho$ , zawieszona w cieczy o gęstości  $\rho_0$ , posiada ciężar pozorny  $\frac{4a^3\pi}{3}(\rho - \rho_0)g$ , a mnożąc tę wielkość przez liczbę Loschmidta  $N$ , otrzymujemy chemiczny „ciężar drobinowy”  $\omega$  cząstki kulistej jeżeli całą ją uważamy za taką drobinę.

Dla liczby cząstek emulsji będzie zatem ważne prawo:

$$n = n_0 e^{-\frac{\gamma}{h} \log 2}, \quad (58)$$

$$h = \frac{H\theta}{N} \frac{3}{4\pi a^3 (\rho - \rho_0) g} \log 2$$

Ten sam wynik można oczywiście także wyprowadzić z równań hydrostatycznych, zważywszy, że cząstki zawarte w  $1\text{ cm}^3$  emulsji podlegają sile ciężkości, oraz różnicom ciśnienia osmotycznego, wywołanym nierównomiernością rozkładu. Ponieważ ciśnienie osmotyczne emulsji rozrzedzonej podlegać musi prawu Boyle'a, przeto wyraża się to, w myśl poprzednich wywodów ustępu § 24, równaniem:

$$\frac{4\pi}{3} a^3 n (\rho - \rho_0) g = \frac{H\theta}{N} \frac{\partial n}{\partial y},$$

którego całką jest (58).

Liczba ziarn jednorodnej emulsji musi się zatem zmniejszać według szeregu geometrycznego, jeżeli rzędne  $y$  wzrastają według szeregu arytmetycznego. Wyznaczenie empiryczne współczynnika  $h$  daje prosty sposób obliczenia liczby  $N$ , taką fundamentalną rolę odgrywającej w teorii atomistycznej; potrzeba do tego tylko jeszcze znajomości rozmiaru i gęstości cząstek.

§ 34. **Pomiary Perrina i jego współpracowników.** Teoria ta została skontrolowana przez Perrina<sup>1)</sup> i jego współpracowników (Dąbrowskie-

<sup>1)</sup> J. Perrin, w licznych pracach ogłoszonych w Comptes Rendus Paryskiej Akademii, od r. 1908 począwszy. Patrz § 16, § 28.



go, Bjerruma, Bruhata) zapomocą metody doświadczalnej, w zasadzie zdumiewająco prostej. Polega ona na użyciu mikroskopu o znacznym powiększeniu i małej głębokości pola widzenia, tak że tylko cząstki zawarte w pewnej bardzo cienkiej warstwie wyraźnie się okazują. Przesuwając tę warstwę wyraźnego widzenia do różnych wysokości  $y$  ponad szkiełkiem przedmiotowym, tworzącym dno naczynia, napełnionego emulsią i licząc cząstki zawarte w polu widzenia, otrzymujemy wprost owe liczby doświadczalne, do których wzór (58) powinien się stosować.

Ułatwić można operację liczenia, albo przez zastosowanie metody fotograficznej, albo też zacieśniając pole widzenia tak, że tylko kilka cząstek równocześnie się okazuje, i dodając liczby, otrzymane w szeregu doświadczeń dla tej samej wysokości  $y$ . Tak np. Perrin otrzymał przy użyciu pewnej emulsji gumiguty, bardzo jednorodnej, o promieniach ziarn  $\alpha = 0.212 \mu$ , następujące liczby  $n$  (zestawione z liczbami odpowiedniego szeregu geometrycznego):

$y$ . . . .	5	35	65	95 $\mu$
$n$ obs. . .	100	47	22.6	12
$n$ obl. . .	100	48	23	11.1

Są to zresztą nie liczby bezpośrednio odczytane, tylko wartości przeciętne, wynikające z policzenia 13000 ziarn.

Widzimy, że zgodność z prawem wykładniczym rozkładu jest niemal zupełna, i rozumiemy że na tej podstawie Perrin mógł oprzeć najdokładniejszą kinetyczną metodę wyznaczenia liczby  $N$ . Następujące zestawienie daje nam pogląd na różnorodność warunków doświadczalnych tych pomiarów i na osiągniętą w nich zgodność:

[Wymieniamy w nim oprócz różnicy gęstości ( $\rho - \rho_0$ ) także objętość cząstek  $V$  oraz lepkość, która wpływa na ruchy Browna, ale nie na powyższe zjawisko]:

Rodzaj emulsji	$\mu \cdot 10^3$	$V \cdot 10^{23}$	$\rho - \rho_0$	$N \cdot 10^{-23}$	Obserwator
gumiguta w wodzie . . . . .	1	100	0.30	6.5	Perrin
" . . . . .		115	0.21	7.5	"
" . . . . .		370	0.21	7.2	"
" . . . . .		40	0.207	7.05	"
" . . . . .		206	0.1967	6.82	"
mastyks w wodzie . . . . .		610	0.063	7.0	"
gumiguta w glicerynie . . . . .	125	242	-0.0314	7.2	Dąbrowski N. Bjerrum
" w wodzie podchłodzon. $\theta = -9^\circ \text{C}$ . . . . .	2	225	0.196	7.17	Bruhata
" w wodzie $\theta = 58^\circ \text{C}$ . . . . .	0.5	225	0.21	7.2	"

§ 35. Dyskusja wyników, dotyczących liczby  $N$ . Wyniki te tworzą z pewnością jeden z najpiękniejszych dowodów doświadczalnych w obrębie teorii kinetycznej. Jest to istotnie najprostsza i najdokładniejsza dotychczas znana metoda kinetyczna wyznaczenia liczby  $N$ , przewyższająca znacznie nie tylko dawne sposoby obliczania, stosowane przez Loschmidta, Lorda Kelvina i t. d., ale też wszystkie inne, nowsze metody kinetyczne. Wogóle dotychczas tylko metoda elektryczna Millikana, wyznaczająca nabój elektronowy, a w następstwie za pomocą stałej Faradaya także liczbę  $N$ , może skutecznie z nią współzawodniczyć albo raczej – zdaniem moim – nawet ją przewyższa.<sup>1)</sup>

Perrin uważa jako właściwy wynik średni swych pomiarów, wykonanych tym ostatnim sposobem, liczbę  $N = 6.83 \cdot 10^{23}$ , a z pomiarów ruchu Browna otrzymał  $N = 6.88 \cdot 10^{23}$ , podczas gdy z najnowszych badań Millikana oblicza się  $N = 6.06 \cdot 10^{23}$ . Przybliżona zgodność liczb, tak zupełnie odmiennymi metodami otrzymanych, zdziwiłaby z pewnością niepomniernie Loschmidta, który się zadowolić musiał grubo przybliżonem określeniem potęg dziesiętnych, charakterystycznych dla tej liczby; zgodność tę uważałby za najwybitniejszy dowód teorii kinetycznej.

Dzisiaj takich „dowodów“ już nie potrzebujemy i raczej pytamy się, skąd pochodzi pozostająca jeszcze różnica. Z tego punktu widzenia zwróćmy jeszcze uwagę na pewne trudności doświadczalne, tkwiące w tych metodach.

Po pierwsze, wybór substancji, nadających się do takich doświadczeń, jest dosyć ograniczony, gdyż zazwyczaj cząstki emulsji przylepiają się do ścian przy zetknięciu, więc cała „atmosfera“ cząstek zostaje absorbowana przez dno naczynia. Dotychczas tylko gumiguta i mastyks okazały się praktycznymi, gdyż zawieszone w wodzie i pewnych innych roztworach nie wykazują owej wady.

Główną trudność jednak stanowi sporządzenie emulsji zupełnie jednorodnej i dokładne wyznaczenie rozmiarów ziarn. Perrin wielkie pod tym względem czynił starania i najlepsze jego emulsje były wynikiem kilkumiesięcznej pracy „frakcyonowanego centryfugowania“, ale mimo wszystko nie znamy stopnia ich jednorodności, gdyż metodą Perrina nie wyznacza się rozmiarów pojedynczych cząstek, tylko pewne przeciętne liczby.

§ 36. Plan nowej metody. Sądzę, że pod tym względem możnaby ulepszyć znacznie metodę tu omawianą, obserwując nie rozkład całego zbioru

<sup>1)</sup> Por. M. Smoluchowski, Liczba i wielkość cząsteczek i atomów. Wiad. mat. 17, p. 315, 1913

rowiska ziarn emulsji, tylko ruchy jednej jedynej cząstki i wykreślając statystykę jej pobytu w różnych wysokościach ponad dnem naczynia.

Wszak właściwy czynnik, przeciwdziałający skupieniu się wszystkich cząstek na dnie naczynia, są ruchy Browna; każda cząstka przebywa wprawdzie stosunkowo najwięcej w dolnych warstwach, ale czasami wznosi się też samodzielnie w większe wysokości i prawdopodobieństwo pobytu w pewnej wysokości będzie oczywiście tym samym wzorem (58) określone<sup>1)</sup>.

Zastępując zatem obserwację całej gromady cząstek przez systematyczną dłuższą trwającą obserwację jednej cząstki i obliczając jej promień z prędkości jej opadania (zamiast opadania całej emulsji, jak to czynił Perrin), uwalniamy się zupełnie od wpływu przypadkowych niejednorodności ziarn emulsji i dokonywamy analogicznego postępu, jakiego dokonał Millikan, obserwując w swych pomiarach naboju elektronowego ruch pojedynczych kropelek opadających, zamiast ruchu całego obłoku mgły, jak to czynił J. J. Thomson.

Łączy się z tem jeszcze inna korzyść: nie ulega wątpliwości, że pewien warunek zasadniczy całego rachunku jest spełniony, t. j. że emulsja jest dostatecznie rozrzedzona. Niewiadomo, jaka była koncentracja emulsji Perrina, ale przypominamy, że możliwe są odstępstwa od prawa Van t' Hoffa w emulsiach zgęszczonych, a pomiary Svedberga i innych autorów, omawiane w § 13, zdają się nawet stwierdzać ich istnienie. Odstępstwa owe powinny się oczywiście uwzględnić także w rozdziale cząstek (58) i jeżeli na mocy owych doświadczeń przypuszczamy, że ciśnienie osmotyczne wzrasta szybciej niż koncentracja, powinniśmy oczekiwać mniejszych różnic liczby cząstek w różnych poziomach, aniżeli według wzoru (58). Dokładne ilościowe badanie tego rodzaju daje nam zatem nowy sposób skontrolowania prawa Van t' Hoffa.

§ 37. **Badania nad emulsiami skoncentrowanymi.** Westgren<sup>2)</sup> wykonał takie pomiary w celu sprawdzenia wyników początkowo otrzymanych przez Svedberga — jednak z wynikiem ujemnym. Odchylenia od prawa (58) były nieznaczne, znacznie mniejsze w każdym razie niż według autora można było przypuszczać.

Istnieje tu zatem sprzeczność między wynikami, osiągniętymi obiema metodami. Niepodobna dzisiaj rozstrzygnąć, o ile polega ona na błędach systematycznych w sposobie liczenia, użytym przez Svedberga, o ile też, co

<sup>1)</sup> Liczba, pochodząca z bezpośrednich pomiarów ruchu Browna mniej jest pewna, już ze względów poruszonych w § 32.

<sup>2)</sup> A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Akad. 9, № 5, 1913; Zeitschr. f. phys. Chem. 83, p. 151, 1913. J. Perrin, C. R. 158, p. 1168, R. Constantin, C. R. 158, p. 1171, 1341 (1914).

wyduje się równie możliwem, na pewnej wadze badania Westgrena, t. j. że nie używał on emulsji ściśle jednorodnych. Zrozumiałem jest, że w emulsji niejednorodnej, zawierającej cząstki o różnych wielkościach, większe z nich gromadzą się w warstwach głębszych i może to wytworzyć zmienność całkowitej liczby cząstek  $n$ , znajdujących się różnych poziomach, znacznie większą niż w emulsji jednorodnej, a zatem zjawisko, przeciwne poprzednio omawianemu.

Że w pomiarach Westgrena musi tkwić jakaś wada zasadnicza, wskazuje zwłaszcza ten fakt, że zależnie od wielkości cząstek emulsji otrzymywał on różne wartości dla liczby  $N$ . Nikt zapewne nie zgodzi się na ryzykowny wniosek, który ów autor stąd wyciąga: że prawo o równomiernym rozdziale energii kinetycznej jest nieściśle, a nie można też przyjąć sposobu, w jaki Svedberg usiłuje pogodzić swoje wyniki z twierdzeniami Westgrena. Nie podlega to bowiem żadnej wątpliwości, że istnienie jakichbyś potencjalnych sił międzycząsteczkowych musiałoby się uwydatnić w jednakowy sposób w metodzie pola grawitacyjnego, jak i w metodzie nierównomierności rozkładu. A zdaje się, że także jakieś pozorne siły pochodzenia hydrodynamicznego, wywołane obecnością ośrodka, na których istnienie kiedyś zwróciłem uwagę, musiałyby wpływać — albo też nie wpływać — w jednakowy sposób na oba zjawiska. Przypuszczenia te zostały w ostatnich czasach stwierdzone przez badania Constantina i Perrina, ogłoszone po napisaniu artykułu niniejszego; autorowie ci wykonali pomiary drogą fotograficzną, stosując obie metody równocześnie, i doszli do wniosku, że występują istotnie zboczenia od prawa Van t' Hoffa, jednak dopiero przy koncentracjach znacznie większych, niż Svedberg podawał. Kwestya główna, zdaje się zatem, jest rozstrzygnięta, pozostaje tylko do wyjaśnienia, co jest powodem, że Svedberg, stosując subiektywną metodę liczenia, otrzymał wyniki odmienne. Równocześnie otwiera się wspaniałe pole do dalszych badań systematycznych około bliższego stwierdzenia natury sił międzycząsteczkowych, które się ujawniają w owych zboczeniach od prawa Van t' Hoffa. Może wyjaśnią one kiedyś właściwy mechanizm zjawisk kongulacji roztworów koloidalnych, problemat do dziś dnia zagadkowy.

## IV. Ogólna teoria fluktuacji około stanu równowagi.

§ 38. **Ogólny wzór dla fluktuacji spółrzednych.** W rozważaniach teoretycznych poprzednich rozdziałów opieraliśmy się głównie na znanych od dawna poglądach teorii kinetycznej gazów i na oczywistej analogii między cząstkami emulsji a drobinami gazowymi, a prócz tego osiągnięte wnioski kontrolowaliśmy na każdym kroku, przy pomocy badań doświadczalnych, służących za namacalne ich sprawdziany.

Można było zamiast tego stworzyć obraz więcej jednolity z punktu widzenia matematycznego, obierając, jako podstawę, pewne ogólne twierdzenia Mechaniki statystycznej i wyprowadzając z nich prawa poprzednio omawiane, jako najprostsze przypadki specjalne. Woleliśmy jednak postępować drogą ostrożniejszą i nie oddalającą się zbyt od zjawisk bezpośrednio dostrzegalnych, gdyż oparcie daleko sięgających konsekwencji na nieco niepewnym fundamencie abstrakcyjnej Mechaniki statystycznej wzbudziłoby może całkiem niesłuszne wrażenie niepewności owych wyników.

Obecnie jednak, przechodząc do teorii fluktuacji w ogólniejszej formie, zmuszeni jesteśmy powołać się na pewne twierdzenia z zakresu owej nauki, nie wchodząc zresztą bliżej w kwestię ich uzasadnienia. Chodzi tu głównie o słynne  $e^{-kT}$  twierdzenia Boltzmanna, które w nieco odmiennym sformułowaniu tworzy ważny składnik Mechaniki statystycznej Gibbsa, i które zwłaszcza przez Einsteina<sup>1)</sup> użyte zostało w ogólnej teorii fluktuacji. Powoływaliśmy się na to prawo już w § 5, obecnie zaś wyrazimy je w następującej formie ściślejszej.

Stany, które przechodzi z biegiem czasu ciało, będące w równowadze termodynamicznej ze swym otoczeniem, tworzą to, co Gibbs nazywa „systemem kanonicznym”. To znaczy, jeżeli ciało jest systemem mechanicznym, którego stan chwilowy jest określony przez podanie wartości współrzędnych  $q_1, q_2, \dots, q_n$  oraz momentów  $p_1, p_2, \dots, p_n$ , wówczas prawdopodobieństwo, ażeby te zmienne posiadały wartości, zawarte w obrębie

$$q_1, \quad q_1 + dq_1, \quad q_2 \dots q_2 + dq_2, \quad \dots p_1 \dots p_1 + dp_1,$$

$$p_2 \dots p_2 + dp_2 \dots p_n, \dots p_n + dp_n,$$

będzie

$$dP = A e^{-\frac{N}{H\theta} E} dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots dp_n, \quad (59)$$

gdzie  $A$  jest współczynnikiem stałym,  $E$  oznacza energię całkowitą, odpowiadającą wartościom  $q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots, p_n$ , składającą się z sumy energii potencjalnej i kinetycznej.

Wyobraźmy sobie obecnie, że jedną z tych współrzędnych jest jakiś parametr geometryczny owego ciała, podlegający obserwacji (jak odległość środka ciężkości, kąt, objętość i t. p.), którego odchylenie od normalnej najprawdopodobniejszej wartości nazwiemy  $\varepsilon$ .

Prawdopodobieństwo, ażeby ten parametr chwilowo posiadał wartość le-

<sup>1)</sup> Patrz np. A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, p. 371, 1906; 22, p. 569, 1907; bibliografia Mechaniki statystycznej zob. loc. cit. §. Por. też M. Smoluchowski, loc. cit. § 39, 42.

żącą między  $\varepsilon$  a  $\varepsilon + d\varepsilon$ , bez względu na wartości innych zmiennych, otrzymamy, całkując  $dP$  według zmiennych w całym obszarze możliwych wartości, co oznaczmy przez

$$P_\varepsilon d\varepsilon = \int dP.$$

Wyrażenie to prostą przyjmuje postać, jeżeli potrafimy znaleźć taką siłę  $F(\varepsilon)$ , której dodatkowe wprowadzenie w dany układ przetworzyłoby go na układ „statyczny”. Nazwiemy bowiem taki układ „statycznym”, który nie posiada stałej równowagi, tak że wszystkie wartości  $\varepsilon$  są równie prawdopodobne:<sup>1)</sup>

$$P_0(\varepsilon) d\varepsilon = C d\varepsilon. \quad (60)$$

Wówczas bowiem mamy przez zastosowanie poprzedniego twierdzenia:

$$\begin{aligned} P_0(\varepsilon) d\varepsilon &= C d\varepsilon = \int A e^{-\frac{N}{H\theta} [E + \int F(\varepsilon) d\varepsilon]} dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots dp_n \\ &= P(\varepsilon) d\varepsilon e^{-\frac{N}{H\theta} \int F(\varepsilon) d\varepsilon}. \end{aligned}$$

Ujemna wartość całki w wykładniku oznacza pracę  $-\int_0^\varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon$ , którą wykonać trzeba, aby dany układ z pozycji normalnej przesunąć w pozycję  $\varepsilon$ . Oznaczając ją przez  $\chi(\varepsilon)$ , otrzymujemy ostatecznie wzór ogólny:

$$P(\varepsilon) d\varepsilon = C e^{-\frac{N}{H\theta} \chi(\varepsilon)} d\varepsilon. \quad (61)$$

Prawdopodobieństwo pewnego odchylenia  $\varepsilon$  zależy zatem wyłącznie od pracy, potrzebnej do przesunięcia w ową pozycję, a ponieważ  $\frac{N}{H\theta}$  jest liczbą bardzo dużą, wynoszącą (w temperaturze 0° C.) 0.25.10<sup>14</sup>, więc oczywiście maleje ono nadzwyczajnie szybko z wzrostem tej pracy. Odchylenia, którym odpowiada praca większa niż 10<sup>-13</sup> ergów, będą już stosunkowo rzadkie; zatem jest to zrozumiałe, że istnienie tych fluktuacji tylko w pewnych specjalnych warunkach wogóle dostrzedz się daje.

<sup>1)</sup> Wystarczy też „quasi-astatyczność”, polegająca na tem, że wszystkie odchylenia  $\varepsilon$  są przybliżenie równie prawdopodobne, czyli że różnica  $\frac{P(0) - P(\varepsilon)}{P(0)}$  jest mała, w takim obrębie wartości  $\varepsilon$ , w którym wyrażenie  $\frac{N}{H\theta} \int_0^\varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon$  duże osiąga wartości.

Zaznaczyć trzeba jeszcze związek oczywisty między powyższym twierdzeniem (61) a Boltzmann'a definicją entropii

$$S = k \log P, \quad (62)$$

gdzie  $k = \frac{H\theta}{N}$ .

Einstein istotnie też wyprowadził ów wzór po prostu przez odwrócenie tej definicji; powyższy jednak sposób, który w nieco odmiennej formie znajduje się także u Einsteina, może lepiej odpowiadać wymogom ścisłości.

§ 39. **Dyskusja przypadków specjalnych.** Niektóre specjalne zastosowania owego twierdzenia poznaliśmy już w poprzednio omówionych przykładach. Jako typowy możemy uważać stan równowagi stałej, pochodzący stąd, że w rozwinięciu funkcji  $\chi(\epsilon)$  na szereg potęgowy znika wyrażenie, zawierające pierwszą potęgę  $\epsilon$ , i jako miarodajne pozostaje wyrażenie kwadratowe:

$$\chi(\epsilon) = a\epsilon^2.$$

Wtedy prawo rozkładu odchyłeń przypadkowych parametru  $\epsilon$  staje się identycznym z prawem błędów Gaussa. Przykład tej kategorii poznaliśmy we fluktuacjach gęstości gazu lub koncentracji roztworu około wartości przeciętnej.

Przykład stałej równowagi wyższego rzędu,  $\chi(\epsilon) = b\epsilon^4$ , przedstawia omawiana również opalescencya gazu lub roztworu w stanie krytycznym. Natomiast wznoszenie się cząstek emulsji ponad dnem naczynia, w polu grawitacyjnym, odpowiada funkcji liniowej  $\chi(\epsilon) = b\epsilon$ , i tutaj zachowanie trwałej równowagi umożliwiające jest tylko dodatkowym warunkiem, mianowicie nieprzekraczalnością dna naczynia.

Do rzędu fluktuacji około pozycji równowagi, wyznaczyć się dających przy pomocy prawa błędów Gaussa, należy także pewne zjawisko, którego istnienie przepowiedziałem w r. 1908<sup>1)</sup>, a które niedawno przez Mandelstam'a bliżej zostało zbadane pod względem teoretycznym i doświadczalnym, t. j. chropowatość powierzchni cieczy. Zrozumiemy łatwo, że powierzchnia, odgraniczająca jedną ciecz od drugiej lub od gazu, nie będzie nigdy matematycznie płaska i gładka, lecz że wskutek ruchów drobinowych muszą bezustannie powstawać nierówności przypadkowe.

Powstanie zaś takich zmarszczek falowych jest połączone z wykonaniem pracy względem napięcia powierzchniowego, a wielkość jej jest oczywiście

proporcjonalna, przy danej długości fal, do kwadratu amplitudy fali oraz do współczynnika napięcia powierzchniowego. Średnie amplitudy owych zmarszczek będą zatem, w myśl wzoru (61), tem większe, im mniejsze jest napięcie powierzchniowe, muszą więc osiągnąć wartość maksymalną w punkcie krytycznym, w którym, jak wiadomo, napięcie to znika zupełnie.

Istnienie tych drobnych zmarszczek musi się objawić doświadczalnie tem, że obok odbicia regularnego występuje pewne nieregularne rozproszenie światła wpadającego. W zwykłych warunkach będzie ono zupełnie znikome, ale w stanie krytycznym powierzchnia musi się stać „biała”. Mandelstam ujął te rozważania w formę matematyczną, posługując się pewnymi wzorami Lorda Rayleigha do obliczania własności optycznych chropowatych powierzchni. Doświadczenia jego, wykonane przy użyciu podwójnych mieszanin cieczy, w bliskości ich „krytycznego punktu rozpuszczalności”, stwierdzają istotnie owe przypuszczenia, oraz zgadzają się także z pewnymi wnioskami ilościowymi teorii matematycznej.

Inny rodzaj fluktuacji, należący do tej samej ogólnej kategorii, są to wahania igły magnetycznej, albo też ciała para- lub diamagnetycznego o kształcie wydłużonym, które muszą występować w polu magnetycznym, jeżeli zawieszenie jest dostatecznie podatne. Praca w tym przypadku jest dana przez funkcję goniometryczną, ale dla małych wychyleń przybiera kształt funkcji kwadratowej.

Także te wahania oczywiście będą tylko wtedy dostrzegalne, jeżeli chodzi o bardzo drobne ciała, zawieszone w cieczy lub gazie. Wtedy, zależnie od współczynników magnesowania, od natężenia pola i rozmiarów cząstek, dają się urzeczywistniać wszelkie możliwe przypadki, poczynawszy od ustawienia prawie zupełnie równoległego cząstek w kierunku linii sił (a prostopadłego dla ciał diamagnetycznych) aż do rozmieszczenia równomiernego we wszystkich kierunkach przestrzeni. Bezpośrednich obserwacji mikroskopowych zdaje się jeszcze nie wykonywano, ale zbadano po części już zjawiska optyczne, pośrednio wywołane układem cząstek zawieszonych w polu magnetycznym, jak np. podwójne załamanie i dychroizm, występujące w roztworach koloidalnych wodorotlenku żelaza (Majorana, Cotton i Mouton) lub w zawiesinach pewnych minerałów sproszkowanych (Meslin, Chaudier). Występuje tu również pokrewieństwo teoretyczne tego rodzaju zjawisk z ogólną atomową teorią para- i diamagnetyzmu.

Nie wchodząc zresztą w omawianie niektórych dalszych zjawisk<sup>1)</sup> — po części już dostrzeżonych [podwójne załamanie w dymie salmiaku (Zeeman), zjawiska optyczne w ciętych kryształach (Lehmann, Mauguin)];

<sup>1)</sup> M. Smoluchowski, Rozpr. Ak. Krak. 47, p. 197, 1908; Ann. d. Phys. 25, p. 205, 1908; Sprawozd. X Zjazdu przyr. i lek. Lwów 1907, p. 19. L. Mandelstam, Ann. d. Phys. 41, p. 609, 1913.

<sup>1)</sup> Więcej szczegółów znaleźć można w artykule: M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1069, 1912.



po części przewidzieć się dających [automatyczne zmiany kształtu długiego cienkiego włókna i t. p.], zajmiemy się tylko jednym jeszcze przykładem, który także z innego względu okaże się interesującym: automatycznymi wahaniami torsyjnymi zwierciadełka, zawieszonego na cienkim włóknie sprężystym.

Jest to właściwie najprostszy przykład równowagi, w którym praca wychylenia jest dokładnie proporcjonalna do kwadratu kąta wychylenia (podczas gdy w poprzednio wymienionych przykładach prawo takie stosowało się tylko w obrębie małych wychyleń). Odchylenia automatyczne od normalnej pozycji równowagi będą zatem i w tym przypadku rozdzielone tak, jak błędy przypadkowe (równania 7, 10, 30), a „precyzya” pozycji równowagi określona jest przez twierdzenie, łatwo wyprowadzić się dające, że średnia praca wychylenia równa się wielkości  $\frac{1}{2} \frac{H\theta}{N}$ , zatem średnie wychylenie będzie:

$$\sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{\frac{H\theta}{MN}}, \quad (63)$$

gdzie  $M$  oznacza moment skręcający włókna (na kąt jednostkowy).

Odchylenie promienia odbitego od zwierciadła będzie zatem wielkością rzędu 5° stopni przy użyciu włókna kwarcowego grubości 0.1  $\mu$  i długości 100 cm., tak że zjawisko to powinno być przystępne dla pomiarów doświadczalnych. Zupełnie analogiczne zjawiska powinny występować, jeżeli cząstka jakaś podlega sile sprężystej, działającej wzdłuż pewnej osi i skierowanej ku pewnej pozycji równowagi; trudno jednak będzie sporządzić sprężynę dostatecznie podatną, aby te wychylenia były dostrzegalne.

§ 40. Fluktuacje innych wielkości fizycznych. Dotychczas ograniczaliśmy się do rozpatrywania przypadkowych fluktuacji spólrzędnych geometrycznych danego systemu około pozycji równowagi. Pojęcie fluktuacji stosuje się jednak równie dobrze do momentów lub prędkości, a daje się także uogólnić i przenieść na inne wielkości fizyczne.

Jedyny przypadek tego rodzaju, który dotychczas większą wagę zyskał dla Fizyki, są to fluktuacje prędkości drobinowych, określone słynnym prawem rozdziału Maxwella, którego kształt wykładniczy związany jest z ogólnym wzorem (59). Istnieć muszą również fluktuacje energii całkowitej oraz fluktuacje całej energii kinetycznej (t. j. energii cieplnej) danego podsystemu mechanicznego, ale niema na razie nadziei, żeby udało się je wykazać bezpośrednim sposobem doświadczalnym.

To samo stosuje się do fluktuacji elektryczności. Wszystkie części przewodnika muszą podlegać bezustannym, automatycznym fluktuacjom naboju elektrycznego, a wielkość tychże daje się obliczyć na tej samej zasadzie, jak wahania spólrzędnych — wszak polegają one na przesunięciu elektronów,

Będzie jednak i tutaj bardzo trudno wykazać ich istnienie, gdyż bezpośrednie metody elektrometryczne zawodzą z powodów zasadniczych. Możliwy byłoby wprowadzić elektrometr dowolnie wyczulić nawet tak, żeby owe automatyczne fluktuacje potencjału odpowiadały wychyleniom dostrzegalnym, ale mimo to można by tym sposobem osiągnąć cel tu omawiany, gdyż przy takiej czułości elektrometru także automatyczne wahania wskazówki (czy zwierciadła) elektrometru ujawniałyby się i ruchy Browna przezeń wykonane wcale nie zmieniałyby się wskutek obecności owych sił elektrycznych.

Obliczenia takich fluktuacji elektrycznych muszą jednak budzić pewną nieufność, gdyż Einstein wykazał, że promieniowanie elektryczne, przez nie wywołane, zadość czyni prawu Rayleigha, którego wadliwość dzisiaj powszechnie jest uznana. Zdaje się zatem, że dość ryzykowne „a priori” przeniesienie zasady ekwipartycji energii z zakresu Mechaniki na zjawiska elektryczne nie jest usprawiedliwione i na razie brak nam w tym zakresie racjonalnej podstawy dla spekulacji teoretycznych; tylko w pewnych przypadkach znalazło się prowizoryczną drogę wyjścia: zastosowanie teorii „kwantów”. Zjawiska te leżą jednak zbyt daleko po za obrębem tematu tego sprawozdania.

## V. Ogólna teoria zjawisk Browna (zmienność fluktuacji).

§ 41. Sformułowanie problemu. Rozważania ostatniego ustępu przekonały nas, że wahania jakiegobądź parametru dostrzegalnego około wartości „normalnej”, czyli fluktuacje „odwracalne”, są zjawiskiem zupełnie ogólnym.

Równowaga termodynamiczna, która się ustala w systemie ciał, długo ze sobą będących w styczności, nie jest równowagą bezwzględną, jak to klasyczna Termodynamika przyjmuje, lecz statystyczną. Jeżeli zbadamy stan takiego systemu w jakiejbądź chwili, nie znajdziemy tych wartości zmiennych (położenia, temperatury, objętości i t. d.), które odpowiadają ściśle warunkom równowagi, tylko wartości nieco odmienne. Obserwując zaś przez dłuższy przeciąg czasu, skonstatujemy, że te odchylenia od stanu normalnego, najprawdopodobniejszego, występują wprawdzie przypadkowo, ale rozmieszczone są według pewnych prawideł statystycznych, określonych wzorem prawdopodobieństwa (61) lub analogicznymi prawami.

W związku z tem nasuwa się dalsze pytanie: jak prędko zmieniają się owe odchylenia? Rozważaliśmy je już w najprostszym przypadku, t. j. gdy nie istnieje wogóle żadna pozycja stałej równowagi; wszak zwykły ruch Browna polega właśnie na czasowej zmienności odchylenia, liczonego od dowolnego początku spólrzędnych, w razie jeżeli system jest „statyczny”.

Podobnie każda wielkość, podlegająca fluktuacjom odwracalnym, wykazywać musi rodzaj ruchu Browna, tylko że zazwyczaj chodzi o systemy

„statyczne“ i wtedy zjawisko to komplikuje się przez tendencję, przeciwdziałającą zbyt wielkim odchyleniom z pozycji normalnej. Prawa, dotyczące tej czasowej zmienności fluktuacji, czyli „statycznych“ ruchów „Browna“, są bezporównania zawilsze, niż prawa, odnoszące się do rozkładu fluktuacji. Zależą one od większej liczby różnych czynników i nie znamy dotychczas wzorów, odpowiadających swojej ogólnością wzorowi (61).

§ 42. Ruchy Browna przy współdziałaniu siły sprężystej. Kwestyami temi dotychczas wogóle mało się zajmowano.<sup>1)</sup> Oprócz najprostszego rodzaju „astatycznego“ ruchu Browna i kilku jego modyfikacji, jakie wywołują obecność ścian lub superpozycja pola grawitacyjnego, tylko jeden jeszcze przypadek został bliżej zbadany teoretycznie: ruch Browna pod działaniem siły sprężystej. Badań doświadczalnych nad tym przykładem jeszcze wcale nie wykonywano, choć zdaje się, że nie przedstawiłyby one trudności nieprzewyciężonych. Najprostszy sposób urzeczywistnienia polegałby na systematycznej obserwacji zawieszona, zawieszona na włóknie torsyjnym, o czym już była mowa w § 39.

Jeszcze łatwiej byłoby wykonać systematyczne pomiary, odnoszące się do innego przykładu statycznych ruchów Browna: ruchów, okazywanych przez cząstkę emulsji w polu ciężkości, ponad dnem naczynia, które zawiera emulsię. Łączy się to z zadaniem omawianem w § 36, gdzie mowa była o rozkładzie odchylen od dna, podczas gdy obecnie chodzi o rozkład przesunięć dokonanych w danym czasie. Porównanie z owym przykładem może też wyjaśnić niejeden szczegół rozważań następujących, odnoszących się do pola siły sprężystej, które z zasadniczych względów większą posiadają doniosłość.

Ponieważ bowiem rozkład fluktuacji przy istnieniu siły sprężystej odpowiada prawu błędów Gaussa, a tem samem normalnemu przypadkowi równowagi termodynamicznej, zatem przykład ten będzie posiadał znaczenie typowego przedstawiciela statycznych ruchów Brownowskich i dlatego najlepiej się nadaje do wyjaśnienia pewnych ogólniejszych prawideł.

W przypadkach tego rodzaju prawdopodobieństwo osiągnięcia pewnego wychylenia w pewnym czasie, które właśnie pragniemy poznać, musi oczywiście zależeć nie tylko od wielkości tegoż, ale również od orientacji względem położenia normalnego. Odnosząc zatem wszystkie wychylenia do pozycji normalnej równowagi (t. j. odznaczającej się maksymalną wartością prawdo-

podobieństwa), jako początku współrzędnych, oznaczmy przez  $P(x, x_0)_t dx$  prawdopodobieństwo, ażeby cząstka, która wyszła z punktu  $x_0$ , po upływie czasu  $t$  się znalazła między współrzędnymi  $x$  a  $x + dx$ .

Nie wchodząc w szczegóły, zaznaczymy tylko krótko ogólny tok myśli, doprowadzający do rozwiązania naszego problemu. Cząstka, która za czasu  $t$  ma się znaleźć w odstępnie  $x$ , musi w jakiejś chwili poprzedniej  $\theta$  zająć miejsce  $\alpha$ , leżące gdziekolwiek między  $-\infty$  i  $+\infty$ . Z powodu przypadkowości ruchów Browna musi zatem zachodzić równanie funkcyjne:

$$P(x, x_0)_t = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\alpha, x_0)_\theta P(x, \alpha)_{t-\theta} d\alpha. \quad (64)$$

Funkcja  $P$  zaś dla dostatecznie krótkich czasów zlewa się z funkcją (32), znaną nam z teorii ruchów Browna, z tą różnicą, że działanie siły sprężystej  $F(x) = -ax$  musi powodować przesunięcie się współrzędnych  $x$  o pewną wielkość, proporcjonalną do tejże siły i do czasu. Jeżeli mianowicie współczynnik ruchliwości wynosi  $B$ , tak że przeciętna prędkość, nabyta pod działaniem owej siły, będzie  $axB$ , wówczas w przypadku granicznym krótkiego przedziału  $\tau$  ważnym będzie wzór:

$$P(\alpha, x_0)_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} e^{-\frac{(x - x_0 + \beta x_0 \tau)^2}{4D\tau}}, \quad (65)$$

w którym dla skrócenia zamiast  $aB$  wprowadziliśmy współczynnik:

$$aB = \beta. \quad (66)$$

Przez wielokrotne zastosowanie tego działania (65) można tedy utworzyć wyrażenia  $P$  dla dowolnej liczby takich przedziałów czasu, a przez przejście do granicy dla nieskończenie wielkiej liczby, otrzymujemy wzór końcowy, którego szukaliśmy:

$$P(x, x_0)_t = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}} e^{-\frac{\beta[x - x_0 e^{-\beta t}]^2}{2D[1 - e^{-2\beta t}]}}. \quad (67)$$

Łatwo sprawdzamy, że istotnie w pierwszej chwili dla krótkich  $t$ , system wykonywa zwykły ruch Browna, w zupełnej zgodności z wzorem (32); siła kierująca powoduje jednak stopniowe zbliżanie się przeciętnego stanu systemu ku pozycji normalnej, gdyż przeciętne odchylenie

$$\bar{x} = x_0 e^{-\beta t} \quad (68)$$

maleje stopniowo, a mianowicie w taki sposób, jak gdyby ruchów Browna wcale nie było.

<sup>1)</sup> Jedyne dotychczas prace: M. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac. 1913, p. 418; Vorträge u. d. kin. Theorie d. Materie u. d. Elektrizität, Leipzig Teubner, 1914, p. 87.

Dość trzeba dalszą pracę wykończoną podczas druku niniejszego artykułu i odnoszącą się do czasowej zmienności koncentracji emulsji (wielkość  $\bar{\Delta}^2$  w § 15), w której wykazuję równocześnie zgodność otrzymanych wyników teoretycznych z pomiarami Svedberga. Rzecz ukaże się w Rozpr. Akad. Wiedeńskiej za rok 1914.

Po upływie dostatecznie długiego czasu wielkość ta będzie znikomo mała, gdyż również prawdopodobnie się staną odchylenia dodatnie jak i ujemne. Natomiast przeciętny kwadrat odchyień, który dany jest przez

$$x^2 = \frac{D}{\beta} [1 - e^{-2\beta t}] + x_0^2 e^{-2\beta t}, \quad (69)$$

pozostaje zawsze różny od zera, i z czasem, gdy wpływ pozycji początkowej  $x_0$  zupełnie zanika, wzór ten zlewa się ze znanym nam już prawem (§ 39), określającym ogólne prawdopodobieństwo fluktuacji:<sup>1)</sup>

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(x, x_0)_t = P(x_0) = \sqrt{\frac{a}{2\pi} \frac{N}{H\theta}} e^{-\frac{ax^2}{2}} \frac{N}{H\theta} = \sqrt{\frac{\beta}{2D\pi}} e^{-\frac{\beta x^2}{2D}}. \quad (70)$$

Wynika z niego wartość średniego odchylenia czyli fluktuacji średniej, którą oznaczmy przez  $\xi$ :

$$\xi = \sqrt{x^2} = \sqrt{\frac{D}{\beta}} = \sqrt{\frac{1}{a} \frac{H\theta}{N}}. \quad (71)$$

Znaczenie tego obliczenia upatrujemy głównie w tem, że wzory (67—70), wynikające w tak prosty sposób z empirycznie stwierdzonych prawideł ruchu Browna, ilustrują pewne ogólne kwestye Mechaniki statystycznej, które tworzyły przedmiot zaciętego sporu ze zwolennikami klasycznej Termodynamiki. Widzimy bowiem, że ten sam wzór zasadniczy (67) tworzy pomost między przypadkowymi ruchami drobinowymi a owym regularnym „nieodwracalnym” ruchem, który jest całkowicie określony przez siłę zewnętrzną i tarcie, i który wyłącznie obserwujemy w praktyce „makroskopijnej”.

Bardzo łatwo wykazać przy pomocy owych wzorów, że

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{(x_0 - x)^2}{(x_0 - x)^2} = \infty, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{(x_0 - x)^2}{(x_0 - x)^2} = 1 + \left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2. \quad (72)$$

To znaczy właśnie, że dla dostatecznie krótkiego czasu  $t$  „średnie” przesunięcie z pozycji początkowej jest bez porównania większe od przesunięcia przeciętnej pozycji cząstki. Natomiast dla dostatecznie długiego przeciągu czasu, wielkości te są przybliżenie identyczne, o ile stan początkowy posiadał odchylenie  $x_0$  bardzo duże w porównaniu z odchyleniem średnim  $\xi$ , czyli—jak krótko się wyrażamy—o ile stan początkowy był bardzo „anormalny”.

W pierwszej chwili zatem panuje zawsze faza przypadkowych ruchów

<sup>1)</sup> Zważywszy że według (35, 66) mamy  $\frac{\beta}{D} = a \frac{N}{H\theta}$ .

Brownowskich (dodatnich i ujemnych  $\Delta x$ ); po niedługim czasie zaś układ porusza się już tak, że odstępstwa od przeciętnego ruchu makroskopijnego (nieodwracalnego)

$$x = x_0 e^{-\beta t} \quad (73)$$

można uważać za znikomo małe w porównaniu z przesunięciem całkowitem, jeżeli stan początkowy był bardzo anormalny.

Wyjaśnia to jeden z często podnoszonych zarzutów przeciwko kinetycznemu tłumaczeniu zjawisk nieodwracalnych: pozorną sprzeczność, tkwiącą w tem, że ruchy, wykonywane przez konserwatywne systemy mechaniczne, są zawsze odwracalne. Na ogół system, który wyszedł z bardzo anormalnego stanu początkowego, będzie wykonywał ruch makroskopijny, pozornie nieodwracalny i zgodny z wzorem (73); ciepło tarcia będzie się wytwarzało kosztem energii potencjalnej, czyli entropia będzie wzrastała. A jednak w każdej chwili system porusza się w sposób Brownowski (32) i prawdopodobieństwo dodatniego czy też ujemnego przesunięcia (zmniejszenia się lub wzrostu entropii) jest—przybliżenie—jednakowo wielkie.

§ 43. Czas powrotu, pozorna nieodwracalność. Choć system na ogół dąży ku pozycji normalnej równowagi i zwykle mało się wychyla poza obręb średnich fluktuacji  $\xi$ , przecież, jeżeli dostatecznie długo będziemy śledzili jego ruchy, musimy także zauważyć zdarzenia wyjątkowe, połączone z ubytkiem entropii, czyli muszą czasem automatycznie występować anormalne wychylenia z pozycji równowagi, podczas których energia potencjalna zwiększa się kosztem jego zawartości cieplnej. Wszak prawo (70) określa wyraźnie prawdopodobieństwo takiego zdarzenia podczas trwania równowagi statystycznej, więc także najwięcej anormalny stan musi się czasem urzeczywistnić.

Co prawda, średnia długość okresu, który upłynie, zanim system powróci do anormalnego stanu początkowego, będzie wzrastała w niezmiernie gwałtowny sposób, w miarę jak wzrasta „anormalność”  $\frac{x_0}{\xi}$  owego stanu początkowego. Ocenic można mianowicie rząd wielkości takich czasów na podstawie następującego rozumowania:

Ponieważ zmiany systemu, który wyszedł z punktu bardzo anormalnego, odbywają się na ogół — z pominięciem drobnych wychyleń Brownowskich<sup>1)</sup> — przybliżenie zgodnie z wzorem (73), widzimy, że system taki, przechodzący przez  $x$ , znajduje się w obrębie  $\Delta x$  podczas trwania czasu

<sup>1)</sup> Chcąc się ściślej wyrazić, zaznaczmy, że rozpatrujemy przeciętną wartość odchylenia  $x$  w przeciągu czasu  $\frac{1}{\beta} \left( \frac{\xi}{x_0} \right)^2$ . Otrzymujemy tak krzywą „wyrównaną”, wolną od zygaków Brownowskich.

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\beta x}. \quad (74)$$

Z drugiej strony prawdopodobieństwo  $P(x)\Delta x$ , podane przez wzór (70,) jest identyczne z względnym czasem trwania owego stanu, czyli ze stosunkiem czasu  $\Delta t$ , potrzebnego do jednorazowego przejścia przez obręb  $\Delta x$ , do „czasu powrotu”  $T$  owego stanu. Mamy zatem:

$$\frac{\Delta t}{T} = \sqrt{\frac{\beta}{2D\pi}} e^{-\frac{\beta x^2}{2D}} \Delta x$$

i z tych dwóch równań wynika „czas powrotu”  $T^a$ :

$$T = \sqrt{\frac{2D\pi}{\beta}} e^{\frac{\beta x^2}{2D}} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \frac{x}{x} e^{\frac{x^2}{2\xi^2}}. \quad (75)$$

Jak nadzwyczajnie wyrażenie to wzrasta, zależnie od stopnia anormalności stanu początkowego, ilustruje nam przykład wymieniony w § 39, do którego łatwo wzór ten zastosować się daje. Wychylenia promienia światła, spowodowane wahaniami owego zwierciadła, wynoszą wprawdzie średnio  $5^\circ$ , i daje to miarę obrębu zwykłych ruchów Browna około pozycji normalnej. A jednak wychylenia kilkakrotnie większe są tak nadzwyczajnie rzadkie, że nie zdarzy się odchylenie  $50^\circ$  prawdopodobnie ani razu w ciągu całego naszego życia.

Rozumiemy zatem najzupełniej, że w praktyce codziennej obserwujemy zawsze tylko zjawiska, związane z pozornie nieodwracalnym wzrastaniem entropii, jeżeli chodzi o stany, leżące daleko po za obrębem średnich fluktuacji; bo życia nam nie starczy na to, ażebyśmy się doczekali automatycznego pojawienia się zjawisk bardzo anormalnych.

Że nieodwracalność tego rodzaju zjawisk jest tylko pozorna, to ujawnia się zresztą jeszcze i w innym fakcie, mianowicie, że wzór (67) ważny jest także dla odwrotnego przebiegu czasu, że zatem istnieje zupełne równouprawnienie dla czasu wzrastającego i cofającego się. W drugim przypadku wzór ten oznacza prawdopodobieństwo, że podczas trwania równowagi statystycznej system, znajdujący się obecnie w pozycji  $x_0$ , poprzednio, przed czasem  $t$ , zajmował pozycję, położoną między  $x$  a  $x + dx$ . Podkreślamy tylko znaczenie tego twierdzenia, nie wchodząc zresztą w dowód jego, co do którego odsyłamy do rozprawy cytowanej <sup>1)</sup>.

Jak już wspomnieliśmy, zadanie wyżej traktowane ma znaczenie szer-

sze, jako typowy przedstawiciel bardzo ogólnej kategorii zjawisk kinetycznych. Doniosłość jego ocenimy, jeżeli sobie uprzytomnimy gwałtowne dyskusje między zwolennikami Atomistyki a zwolennikami Termodynamiki w ostatnich dziesiątkach lat wieku ubiegłego. W sposób może najdobitniejszy wówczas te przeciwne stanowiska wyraziły się w polemice między Boltzmannem a Zermelą <sup>1)</sup>, lecz i ta dyskusja toczyła się na polu nieprzystępnym zarówno dla doświadczców, jak i dla obliczycieli.

Tu zaś poznaliśmy pierwszy przykład, który się nadaje do ścisłej analizy matematycznej, opartej o podstawy pewne i doświadczalnie sprawdzone, i na którym skontrolować można słuszność ogólnych zapatrywań, wygłoszonych przez owych autorów.

Przekonywamy się, że na ogół genialne koncepcje Boltzmann'a są słuszne i tylko w niektórych szczegółach wymagają ścisłego udokładnienia <sup>2)</sup>. Wszystkie zjawiska molekularno-kinetyczne są w zasadzie odwracalne, a nieodwracalność, która w Termodynamice tak ważną odgrywa rolę, jest tylko pozorna, jest efektem wywołanym tem, że czas obserwacji w praktyce nie wystarcza, aby zauważyć się dał powrót do stanu początkowego, jeżeli „anormalność” tegoż jest znaczna. Miarą anormalności zaś jest stosunek początkowego odchylenia z pozycji równowagi do „fluktuacji średniej”.

§ 44. Fluktuacje w przebiegu zjawisk istotnie lub pozornie „nieodwracalnych”. Wypada nam jednak uczynić pewne zastrzeżenie. Nie śmiemy bowiem bynajmniej utrzymywać, żeby nieodwracalność wszystkich zjawisk fizycznych w ten sposób tłumaczyć się musiała. Sądzymy, że podciągnięcie zjawisk elektrycznych pod prawidła Mechaniki statystycznej — jedynie z tego powodu, że zasadnicze prawa ująć się dają w formę zasady Hamiltona — jest a priori bardzo ryzykowne, pomijając nawet sprzeczności z doświadczeniem w dziedzinie promieniowania.

W Mechanice statystycznej zawsze mamy do czynienia z systemami skończonymi i posiadającymi skończoną liczbę współrzędnych; tu zaś rzeczy mają się zupełnie inaczej, tak np. promieniowanie w przestrzeni nieskończoną pociągałoby za sobą już właściwą nieodwracalność wszelkich zjawisk, w których ono występuje. Znamy zresztą pewną kategorię zjawisk, które — przy najmniej według dzisiejszych wiadomości — muszą uchodzić za prototyp wła-

<sup>1)</sup> L. Boltzmann, Ann. d. Phys. 57 p. 773 (1896), 60 p. 392 (1897). E. Zermelo tamże 57 p. 485 (1896), 59, p. 79 (1896).

<sup>2)</sup> Tak np. należy udokładnić pojęcie prawdopodobieństwa, używane przez Boltzmann'a w rozmaitem znaczeniu. Rozważania zyskują na ścisłości przez wprowadzenie przez nas używanych pojęć średniej fluktuacji, oraz anormalności danego stanu. Zaznaczamy też wyraźnie, że nie uznajemy wcale hipotezy, bronionej przez niektórych autorów (Planck), iż system dąży zawsze do stanu „więcej prawdopodobnego”.

<sup>1)</sup> M. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac. 1913, p. 432.



ściwej nieodwracalności: promieniotwórczy rozkład atomów. Rozkład ten następuje nie tylko wyłącznie jednokierunkowo, ale w ogóle z prędkością niezależną od jakichkolwiek do dziś dnia znanych czynników, tak jak gdyby wszystkie atomy danej substancji zawsze posiadały niezmiennie prawdopodobieństwo rozpadu.

Zjawiska tego rodzaju wychodzą zupełnie poza obręb poprzednich rozważań. Jednak i w nich, jak w każdym zjawisku drobinowo atomowym, muszą występować fluktuacje, a będą one dostrzegalne, o ile udział pojedynczych atomów lub niezbyt dużych grup atomów się daje odróżnić.

Tak np. nadzwyczajna czułość metod, stosowanych przy badaniach promieniotwórczych, nie tylko umożliwia, jak wiadomo, skonstatowanie wahań w liczbie atomów rozpadających się w jednostce czasu, ale nawet śledzić można rozkład pojedynczych atomów. Pierwszy zajął się temi zjawiskami Schweidler<sup>1)</sup> i udowodnił, że ten sam wzór (2), który wyprowadziłem dla prawdopodobieństwa obecności pewnej liczby drobin w danej przestrzeni, stosuje się również do prawdopodobieństwa rozkładu pewnej liczby atomów w danym czasie. Nie możemy na tem miejscu wchodzić w bliższe rozstrząsanie nadzwyczajnie ciekawych badań Rutherforda i Geigera, E. Meyera, Campbella i innych badaczy, którzy znakomicie wydoskonali metody doświadczalne i również do głębszego teoretycznego poznania tych zjawisk się przyczynili. Wspomnieć musimy jednak jeszcze o niezmiernie ciekawych badaniach dwóch autorów, Joffego i E. Meyera<sup>2)</sup>, którzy niezależnie od siebie, zapomocą znanej metody Millikana, skonstatować zdołali istnienie analogicznych nieco zjawisk fluktuacyjnych przy fotoelektrycznym rozkładzie atomów.

W zakresie zjawisk cieplnych i mechanicznych nie rozporządzamy tak czułymi metodami, i stosunkowo drobne fluktuacje, zachodzące w prędkości zjawisk pozornie nieodwracalnych, pozostają na ogół niedostrzegalne. Istnieją jednak pewne przypadki, które i tu nadawałyby się do analogicznych badań doświadczalnych, a mianowicie zjawiska przesycenia, w których fluktuacja pociąga za sobą efekt podobny do epidemii lub lawiny i tym samym wywiera skutek wielokrotnie powiększony. Do tej kategorii należą: eksplozja, krystalizacja cieczy podchłodzonej, wrzenie cieczy przegrzanej i podobne zjawiska, znane właśnie z tego, że nieobliczalny „przypadek” wielką w nich odgrywa rolę. Istnieją tu już pewne zawiązki teorii (jak np. prace Tammana nad jądrami krystalizacji), ale pozostaje jeszcze obszerne pole do systematycznych badań, z punktu widzenia teorii prawdopodobieństwa.

<sup>1)</sup> E. v. Schweidler, Rapp. Congrès Radiol. Liège 1905 p. 1; co do późniejszych prac patrz referat: E. Meyer, Jahrb. d. Radioakt. 5 p. 413 (1908), 6 p. 242 (1909).

<sup>2)</sup> A. Joffé, Münch. Ber. 1913, p. 19, E. Meyer i W. Gerlach, Fortschr. d. Phys. 1913, p. 317.

## VI. Granice ważności zasad Termodynamiki.

§ 45. Wadliwość w sformułowaniu „drugiej zasady”. Drugą zasadę klasycznej Termodynamiki, czyli t. zw. zasadę Carnota, można, jak wiadomo ująć w różne formy, równoważne z twierdzeniem o niemożliwości perpetuum mobile drugiego rodzaju. Najwięcej używane są np. formy: „ciepło nie może przejść samo przez się z ciała zimniejszego do cieplejszego” (Clausius); „nie można wytworzyć pracy kosztem ciepła pochodzącego z ciała o najniższej (z pomiędzy danych ciał) temperaturze” (Lord Kelvin); „entropia systemu izolowanego nie może się z biegiem czasu zmniejszać” (Clausius).

Jeżeli rozważymy znaczenie tych twierdzeń, ze stanowiska obecnie przez nas zdobytego, musimy przyznać, że wynik okazuje się fatalnym dla Termodynamiki dogmatycznej, utrzymującej, że zasada Carnota jest bezwzględnie ścisła.

Wszak można bezpośrednio obserwować zjawiska, połączone z automatycznym przetworzeniem się ciepła otoczenia w energię potencjalną; widzieć można zjawiska, odbywające się wbrew twierdzeniu o wzrastaniu entropii (jak automatyczne tworzenie się różnic ciśnienia lub różnic koncentracji, automatyczne wznoszenie się cząstek emulsji wbrew ciężkości i t. p.). Przytem jako charakterystyczny występuje indeterminizm zjawisk drobinowych w sposób zupełnie wyraźny w owych przypadkowych fluktuacjach mikroskopijnych. Wykazaliśmy równocześnie powody, dla czego mimo to makroskopijne zjawiska z reguły wydają się zgodnymi z zasadą determinizmu, objawiającą w tych prawach termodynamicznych.

Dawny spór Atomistyki z Termodynamiką rozstrzyga się zatem tak, że powyższe bezwzględne sposoby sformułowania zasady Carnota okazują się niewątpliwie błędnymi. Klasyczna Termodynamika zdaje się jednak być systemem naukowym o bezwzględnej ścisłości i zwięzłości twierdzeń i wszyscy jej zwolennicy są przekonani o słuszności twierdzenia, że gdyby się znalazło choć jedno zjawisko, przebiegające wbrew drugiej zasadzie wyrażonej w jakiegobądź z powyższych form, cały system Termodynamiki by runął.

§ 46. Czy możliwe jest perpetuum mobile? Czy zatem „druga zasada” jest pozbawiona wszelkiej wartości? Czy możliwe jest t. zw. perpetuum mobile drugiego rodzaju — przyrząd, bezustannie wytwarzający pracę kosztem ciepła otoczenia?

Zapewne wiele osób, zajmujących się badaniem ruchów Browna i podobnych zjawisk, będzie skłonnych dać odpowiedź twierdzącą na to ostatnie zapytanie. Niektórzy autorowie (Lippmann, Svedberg, Ostwald, Ri-

charz) wyraźnie wyciągnęli takie konsekwencje<sup>1)</sup>; Svedberg i Lippmann podają nawet fikcyjne konstrukcje przyrządów, mających służyć jako perpetuum mobile.

Rzecz wydaje się w zasadzie bardzo prosta. Wystarczy, jeżeli w naczyniu, napełnionem emulcją, umieścimy przegrodę zaopatrzoną wentylem, dozwalającym cząstkom na przechodzenie z jednej strony na drugą, ale nie na odwrót. Musiałaby w nim powstać, sama przez się, różnica koncentracji i zależnego od niej ciśnienia osmotycznego, której użyć by można jako bodźca do pędzenia maszyny.

Jeszcze przejrzystsza będzie konstrukcja, jeżeli użyjemy przyrządu opisanego w końcowym ustępie § 39, ale zamiast zwierciadełka umieścimy koło zębate i połączymy z nim zatrask, dopuszczający tylko obrót koła w jedną stronę. Automatyczne fluktuacje powinny wtedy obracać koło jednostronnie i ciągłe okracanie włókna przedstawiałoby trwałe źródło pracy, które można by wyszukać zapomocą odpowiedniego urządzenia, połączonego z górnym końcem włókna.

Nie chodzi wcale o kwestye trudności technicznej przy wykonaniu przyrządu, bo niema tu granic nieprzekraczalnych.

Sądzę jednak, że zbudowanie takiego perpetuum mobile jest niemożliwe ze względów zasadniczych, a w dwóch wymienionych właśnie przypadkach właściwą przeszkodą jest zasadnicza niemożliwość sporządzenia odpowiednich zatrasków czy wentyli. Funkcjonowanie takich przyrządów daje się do tego sprowadzić, że w zwykłych warunkach pozostają one w pozycji (względnie) minimalnej energii potencjalnej. Jeżeli wogóle mają się poddawać pod wpływem słabych impulsów ruchu Brownowskiego, sprężyny w nich czynne muszą być tak podatne, że tem więcej już ich własny ruch Browna musi się uwydatnić — a wskutek tego zatrask czy wentyl wogóle nie będzie funkcjonował jednostronnie. Nastąpi rozkład wszystkich możliwych pozycji w myśl prawa (61), które musi obejmować także wszelkie tego rodzaju przyrządy mechaniczne, bez względu na szczegóły konstrukcyjne, jako specjalne przypadki.

Możnaby jeszcze pomyśleć o sporządzeniu perpetuum mobile, działającego wbrew pierwszemu z twierdzeń wymienionych w § 45, tak ażeby ciepło wciąż w pewnem ciele się nagromadzało, powodując wzrost jego temperatury, a następnie mogło służyć jako źródło pracy. Tak np. muszą między kilkoma w styczności będącymi ciałami  $A$ ,  $B$ ,  $C$  zachodzić automatyczne fluktuacje

<sup>1)</sup> G. Lippmann, Rapp. Congr. Int. Phys. Paris 1900, I p. 546; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 59, p. 451, 1907; W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, p. 383, 1906; F. Richarz, Sitzgsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, p. 188.

zawartości cieplnej<sup>1)</sup> i można by niewątpliwie przenosić dowolne ilości ciepła z ciała  $A$  na ciało  $C$  za pomocą pośrednika  $B$ , gdyby, obserwując wciąż stan cieplny tych ciał, łączyło się je lub rozłączało w odpowiednich chwilach, gdy właśnie pożądana fluktuacja wystąpiła.

Byłoby to istotne perpetuum mobile, ale funkcjonować mogłoby ono tylko pod nadzorem istoty, znającej w każdej chwili stan owych ciał, oraz zdolnej wywoływać dowolne przesunięcia ich, bez rozproszenia energii. Powracamy tu w nieco zmienionej postaci do słynnej koncepcji „demona” Maxwella. Istota taka mogłaby zresztą również i przy pomocy poprzednio wymienionych przyrządów rozwinąć systematyczną walkę przeciwko zasadzie Carnota. System mechaniczny, rządzony przez „demoną”, wykracza jednak poza obręb Mechaniki statystycznej, gdyż nie jest to system, podlegający niezmiennym związkom wewnętrznym.

Żadne zaś „automaty”, ani mechaniczne ani elektryczne, nie mogą zastąpić takiego demonu<sup>2)</sup>. Rozważając różne pomysły zbudowania automatycznego perpetuum mobile („drugiego rodzaju”), znajdujemy przy bliższem zastanowieniu zwykle błąd, tkwiący w tem, że zapomniano o zupełnej przypadkowości automatycznych fluktuacji, o niezależności ich dla różnych części systemu i o tem, iż wielkość ich zależy tylko od zmian energii, a nie od innych, ubocznych czynników.

§ 47. Poprawne sformułowanie zasady Carnota. Rozważań tych oczywiście nie można uważać na dowód niemożliwości perpetuum mobile. One mają nam tylko uprzystępnąć zrozumienie, dlaczego nie jest możliwe zbudowanie takiego przyrządu, mimo że on na pierwszy rzut oka wydaje się uzasadnionym, dzięki istnieniu fluktuacji. Jako dowód uważamy jedynie rozważania ogólnej Mechaniki statystycznej, które nie robią żadnych specjalnych założeń co do rodzaju systemów badanych, stwierdzają ścisłą ważność zasady Carnota w krańcowym przypadku zmian nieskończenie powolnych, czyli odbywających się w nieskończenie długim przeciągu czasu.

Sądzimy zatem, że trzeba utrzymać w mocy twierdzenie o niemożliwości perpetuum mobile drugiego rodzaju, rozumiejąc przez to słowo przyrząd wytwarzający pracę stałą, kosztem ciepła otoczenia. Niewątpliwie przyrząd taki może funkcjonować przypadkowo przez jakiś czas, však widzieliśmy wogóle, że można zdobyć dowolnie wielki zapas pracy kosztem ciepła otoczenia (§ 42), jeżeli się skorzystać umie z odpowiedniej okazji. Ale czas, do tego potrzebny, wzrasta tak niewspółmiernie z wielkością owej energii,

<sup>1)</sup> Patrz np. Dr Haas-Lorentz loc. cit. § 16, p. 93.

<sup>2)</sup> Nieco obszerniejsze przedstawienie tych rozważań: M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1078, 1912; Vorträge über d. kinet. Theorie der Materie, 1914, p. 117.

że stosunek pracy uzyskanej do czasu zużytego dąży do zera dla nieskończonego długiego czasu

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A}{t} = 0, \quad (76)$$

czyli „dzielność“ takiego perpetuum mobile jest zerem.

W tej formie wypowiedziana, zasada Carnota zachowuje swoją ważność, jakkolwiek nie uwytłumia ona wyraźnie właściwego indeterminizmu zjawisk drobinowych; natomiast inne formy (§ 45), nie kładące nacisku na wieczną trwałość zjawiska, są stanowczo wadliwe. Praktyczne znaczenie Termodynamiki, jako systemu reguł, przybliżenie ważnych dla zwykłych zjawisk życia codziennego, pozostaje oczywiście nieuszczerplone, z powodów poprzednio poruszonych. Ale sądzimy, że wypadłoby dzisiaj porzucić sposób w Fizyce przyjęty: wygłaszania zasad Termodynamiki w formach bezwzględnych (§ 45), jako podstaw Fizyki dzisiejszej, a następnie ograniczania zakresu ich ważności przez wyłączenie zjawisk mikroskopijnych, jak ruchy Browna i t. d.

Postępowanie takie jest nie tylko niezadawalające ze stanowiska filozoficznego, ale ma tę niedogodność, że niepodobna podać granicy między zjawiskami mikro- a makroskopijnymi. W innych podobnych przypadkach, jak np. w kwestii ścisłości zasad Mechaniki, można przynajmniej wymienić wyraźne kryterium — np. stosunek prędkości ciała poruszającego się do prędkości światła — rozstrzygające o dokładności prawideł przyjętych. Natomiast w zakresie Termodynamiki istnieje cały szereg zjawisk mikroskopijnych, których skutki się ujawniają w sposób niewątpliwie „makroskopijny“. Przytoczymy tylko np. opalescencję cieczy i gazów, zdolność interferencyjną światła (związaną z szerokością linii widmowych, która na mocy prawa Dopplera zależy od prędkości drobinowych, patrz § 40 oraz Wstęp), zależność właściwości magnetycznych i magneto-optycznych od natężenia pola magnetycznego i t. d. Dla tego byłoby wskazane, żeby wypowiadano twierdzenia Termodynamiki w formie o tyle skromniejszej i ścisłej, oraz zmieniono strukturę logiczną tej nauki tak, żeby nie wchodziła w konflikt z faktami niewątpliwie stwierdzonymi, którym ten referat jest poświęcony.

**§ 48. Uzupełnienia teorii z punktu widzenia teorii „kwantów“.** Rozważania teoretyczne i doświadczenia, które tworzyły przedmiot tej pracy, składają się na stworzenie jednolitego obrazu zjawisk termodynamicznych, z punktu widzenia Mechaniki statystycznej. Nie tylko konstatujemy pewne wadliwości dawnej Termodynamiki dogmatycznej, ale poznajemy szereg pojęć — średnie fluktuacje, ruchy Browna, czas powrotu — które ilościowo dokładnie określają różnice, zachodzące między rzeczywistością a wyidealizowaniem jej obrazem termodynamicznym. Wypada nam jednak na sam koniec

jeszcze podkreślić pewien brak zasadniczy tych rozważań, o którym już nawiasowo wspominaliśmy (§ 40, 44). Wszak punktem wyjścia ich była Mechanika statystyczna, a w szczególności zasada ekwipartycji energii; wiadomo zaś, że zasada ta wymaga pewnych modyfikacji, które stanowią przedmiot nowopowstałej teorii „kwantów“.

Nie zdaje się, co prawda, żeby wprowadzenie teorii kwantów spowodować mogło zmiany w obrębie zjawisk tu traktowanych, o ile są dostępne bezpośrednim doświadczeniom. Dotychczas istnienie kwantów energii zaznaczyło się przy zjawiskach drgających — przede wszystkim zjawisk promieniowania oraz drgań drobin ciał stałych — i przyjąć trzeba że owe, jako niepodzielne jednostki występujące, ilości energii są proporcjonalne do częstości drgań  $\nu$ , w myśl wzoru  $\epsilon = h\nu$ , przy czym  $h = 10^{-27}$ . Z przykładów tu omawianych ruch Brownowski ciała, podlegającego sile sprężystej (§ 39), nadaje się do zastosowania tej zasady. Ponieważ jednak średnie fluktuacje w owym przypadku odpowiadają pracy rzędu  $2.10^{-14}$  ergów, zatem atomistyczna struktura energii odgrywałaby znaczniejszą rolę dopiero w razie, gdyby częstość wahań  $\nu$  zbliżała się do rzędu liczby  $10^{13}$ . We wszelkich zaś przypadkach tego rodzaju, dających się bezpośrednio obserwować,  $\nu$  będzie o tyle mniejsze, cząstki energii będą tak nadzwyczajnie drobne, że nieciągłość zmian energii nie uwytłumia się wcale.

Zaprzeczyć nie można jednak, że już same przeświadczenie, iż istnieją granice ważności naszych twierdzeń, wzbudza pewne uczucie niepewności, i pożądane byłoby odpowiednie uzupełnienie ogólnej teorii fluktuacji, przy czym zwłaszcza także prawa fluktuacji elektrycznych bliżej by zostały wyświełone. Teoria kwantów otwiera na razie różne możliwości hipotetycznego wykończenia wyżej rozpoczętej budowy teoretycznej, w kierunku zjawisk jeszcze nie poznanych. Takie spekulacje mają jednak wartość bardzo wątpliwą, dopóki sama teoria kwantów spoczywa jeszcze na tak chwiejnych — pod względem logicznym — podstawach, jak dzisiaj. Pożądana byłaby właściwie zasadnicza zmiana podstaw, służących dla wszelkich tych rozważań: zastąpienie Mechaniki statystycznej przez Elektrodynamikę, albo Elektronikę statystyczną, ale to jest jeszcze rzeczą dalekiej przyszłości.

Na razie zrobiono jeden wielki krok naprzód w poznaniu istoty zjawisk termodynamicznych — dzięki badaniom fluktuacji — a dobrze jest, że widzimy cel, ku któremu w dalszym ciągu dążyć należy.