

XXVII. O ŚREDNIEJ SWOBODNEJ DRODZE CZĄSTECZEK GAZU I O JEJ ZWIĄZKU Z TEORIĄ DYFUZJI.

(Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności w Krakowie T. XLVI. Serja A. 1906; str. 129—139).

§ 1. Ważną rolę w teorii kinetycznej gazów odgrywa pojęcie „średniej drogi swobodnej“ pochodzące od Clausiusa i związane z jego teorią kul sprężystych; rozumiemy przez to pojęcie średnią wartość λ dróg prostych, przebytych przez cząsteczkę gazu między chwilami spotkania się jej z innymi cząsteczkami. Wiadomo, że Maxwell, poprawiając pierwotny wynik Clausiusa, podał ścisły wzór, z którego można obliczyć λ , znając rozmiary cząsteczek. Ale mimo licznych prób nie udało się jeszcze znaleźć zupełnie ścisłego wzoru dla związku wielkości λ z doświadczalnie dostępnymi zjawiskami lepkości, przewodnictwa cieplnego i dyfuzji; dlatego też wartości przyjęte dla λ na podstawie tych zjawisk można uważać tylko za grubo przybliżone. Prawo „swobodnych“ ruchów cząsteczek są zatem, przynajmniej pod względem jakościowym, nam znane. Zdaje się jednak, że nie zastanawiano się dotychczas weale¹⁾ nad ruchami cząsteczek, powstającymi ze składowania większej liczby takich dróg swobodnych, wskutek spotkań po sobie następujących; sądzę, że i ten problemat zasługuje na roztrząsanie z punktu widzenia teorii kinetycznej.

Można poprowadzić badania w dwóch nieco odmiennych kierunkach. Albo pytamy się a) o odległość między punktem wyjścia a miejscem cząsteczki osiągniętem w pewnym czasie, albo też b) o odległość osiągniętą po pewnej liczbie uderzeń. Stąd wynikają dwa pojęcia: a) średniej odległości osiągniętej w pewnym czasie, b) średniej odległości osiągniętej aż do chwili n -tego uderzenia.

Drugie pojęcie zawiera w sobie zwykłą drogę „swobodną“ jako specjalny przypadek dla $n = 1$.

Pojęcie (a) ma tę wyższość ponad (b), że nie jest związane z hipotezą kul sprężystych. Średnia odległość przebyta podczas pewnego czasu jest także wielkością określoną, jeżeli ruch odbywa się pod wpływem jakichbądź sił międzycząsteczkowych (n. p. $\frac{1}{\rho^2}$ według Maxwella) po drodze zakrzywionej. Obliczenie tej wielkości (a) jest jednak zawilsze niż zagadnienie (b). Nawet dla czasu krótszego od przeciętnego trwania ruchu „swobodnego“ trzeba uwzględnić pewne prawdopodobieństwo jednego, dwóch, trzech... uderzeń i stąd wynikającą możliwość ruchu zygawkatego. Natomiast dla stosunkowo długiego przeciągu czasu rozważania upraszczają się, gdyż oba pojęcia stają się wówczas identyczne. Wynika bowiem z praw zasadniczych prawdopodobieństwa, że liczba spotkań przypadkowych n w czasie t będzie stosunkowo tembardziej zbliżoną do średniej liczby N , temu czasowi odpowiadającej, im ta liczba będzie większa. Zatem też wielkości (a) i (b), oznaczające tę samą odległość, jedna jako funkcja czasu t , druga jako funkcja liczby n , muszą stać się identyczne w przypadku granicznym dużych n , t .

§ 2. Objaśnimy to jeszcze łatwem obliczeniem, uproszczonem przez założenie, które w dalszym ciągu przyjmujemy, że można pominąć zależność wielkości λ od zmiennej prędkości cząsteczki, albo też, co na to samo wypada, że porusza się ona wciąż z tą samą prędkością c .

Wówczas, jak wiadomo, prawdopodobieństwo osiągnięcia drogi x bez spotkania z inną cząsteczką jest

$$(1) \quad p_1 = e^{-\frac{x}{\lambda}},$$

prawdopodobieństwo ruchu swobodnego podczas czasu t jest zatem:

$$(2) \quad p_1 = e^{-\frac{ct}{\lambda}};$$

otrzymany stąd prawdopodobieństwo takiego ruchu cząsteczki, że podczas czasu t dozna tylko jednego uderzenia, mnożąc prawdopodobieństwo spotkania w obrębie czasu $\theta \dots \theta + d\theta$, to jest $\frac{c}{\lambda} e^{-\frac{c\theta}{\lambda}} d\theta$, przez prawdopodobieństwo, że od chwili θ aż do czasu t

trwać będzie ruch swobodny, to jest przez $e^{-\frac{c(t-\theta)}{\lambda}}$ i całkując to wyrażenie względem $d\theta$ między granicami 0 i t ;

¹⁾ [Zob. dalej, str. 479. Wyd.].

$$(3) \quad p_1 = \int_0^t \frac{c}{\lambda} e^{-\frac{ct}{\lambda}} d\theta e^{-\frac{(t-\theta)}{\lambda}} = \frac{ct}{\lambda} e^{-\frac{ct}{\lambda}}.$$

Podobnie obliczymy prawdopodobieństwo dwóch spotkań w obrębie czasu t :

$$p_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{ct}{\lambda} \right)^2 e^{-\frac{ct}{\lambda}},$$

a ogólnie prawdopodobieństwo $(n-1)$ spotkań:

$$(4) \quad p_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{ct}{\lambda} \right)^n e^{-\frac{ct}{\lambda}}.$$

Suma wyrazów p musi równać się jedności:

$$\lim (p_1 + p_2 + \dots p_n) = 1,$$

ponieważ jest rzeczą pewną, że musi nastąpić jakabądź liczba (wliczając zero) uderzeń w czasie t . Podobne rozważania stosują się do

całek $\int_0^t \frac{c}{\lambda} p_n dt$. Wyrażenie $\frac{ct}{\lambda}$ przedstawiające „normalną” liczbę spotkań, na czas t przypadającą, oznaczmy przez literę N i rozwinieśmy $n!$ według znanego wzoru przybliżonego, przez co otrzymamy:

$$(5) \quad p_n = \frac{1}{\sqrt{2n\pi}} \left[\frac{N}{n} e^{1-\frac{N}{n}} \right]^n.$$

Kładąc $\frac{N}{n} = 1 + \delta$ i pomijając wielkości małe wyższych rzędów, otrzymujemy prawo dla ilości uderzeń w danym czasie:

$$(6) \quad p_n = \frac{1}{\sqrt{2N\pi}} e^{-\frac{N\delta^2}{2}}.$$

Wynika stąd istotnie, jak przedtem twierdziliśmy, że prawdopodobieństwo zboczenia δ od normalnej liczby N spotkań jest stosunkowo tem mniejsze, im liczba ta jest większa.

§ 3. Mając w dalszym ciągu głównie na oku przypadek stosunkowo dużego N , w którym różnica powyższych dwóch pojęć zanika, możemy kwestję zasadniczą sformułować w następujący sposób. Obserwujemy, jak cząsteczki, uderzając się z innymi i zakreślając drogi zygzakowate, oddalają się od pierwotnego swego położenia

i pytamy, jakie jest prawdopodobieństwo, żeby cząsteczka po n uderzeniach nabyła wychylenia o składowych położonych w obrębie $\xi, \eta, \zeta, \dots \xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta$? Dla ułatwienia rachunku wprowadzimy to samo założenie jak przedtem: α) że λ jest wielkością stałą, oprócz tego β) że przy uderzeniu się dwóch cząsteczek prawdopodobieństwo jakiegokolwiek kierunku prędkości w przestrzeni jest jednakowe. Ostatnie założenie jest ściśle niesprawdliwione tylko w razie, jeżeli środek ciężkości cząsteczek spotykających się jest nieruchomy, w przeciwnym razie wywoływać musi błędy pewnego rodzaju (§ 7). Jest to ta sama nieścisłość, o której wspominaliśmy na początku § 1; występuje ona w bardziej lub mniej wyraźnej formie we wszystkich obliczeniach, dotyczących teorii kul sprężystych¹⁾. Wyniki te zatem, tak samo jak rezultaty zwykle przyjętej teorii, nie będą ilościowo ściśle, ale dadzą przynajmniej jakościowy obraz zjawiska. Zresztą zobaczymy, że pewne wnioski w każdym razie pozostaną ważne.

§ 4. Stosunkowo łatwo da się wykonać obliczenie, jeżeli je jeszcze uprościmy, przyjmując, że każda cząsteczka zawsze swobodnie zakreśla właśnie drogę λ . Wtedy każde uderzenie nastąpić może z równym prawdopodobieństwem w jakimbądź punkcie kuli o promieniu λ , opisanej z miejsca poprzedniego uderzenia.

Prawdopodobieństwo $p_1(x) dx$, żeby miejsce pierwszego uderzenia położone było między odcięciami $x \dots x + dx$, jest zatem stosunkiem powierzchni obręczy wyciętej w tych odstępach do powierzchni całej kuli:

$$(7) \quad p_1(x) dx = \frac{dx}{2\lambda} \text{ dla } -\lambda < x < +\lambda; \text{ zresztą } p_1(x) = 0.$$

Prawdopodobieństwo, że pierwsze uderzenie nastąpi w punkcie ξ , położonym gdziekolwiek między $x - \lambda$ i $x + \lambda$, a drugie między $x \dots x + dx$, wynosi:

$$(8) \quad p_2(x) dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_1(\xi) d\xi.$$

Prawdopodobieństwo, że n -te uderzenie nastąpi w obszarze $x \dots x + dx$ jest:

$$(9) \quad p_n(x) dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_{n-1}(\xi) d\xi.$$

¹⁾ Patrz np. Boltzmann: Gastheorie I p. 95.

Obliczenie następujących po sobie p_n łatwo daje się wykonać, ale dla większych n wyniki stają się nieprzejrzyste i skomplikowane wskutek nieciągłości funkcji p_1 . Omija się tę trudność, rozwijając funkcję p_1 za pomocą całki Fouriera:

$$(10) \quad p_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(\alpha) \cos q(x - \alpha) d\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \cos qx dq,$$

co pozwala na wyrażenie funkcji p_n w formie:

$$(11) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \right)^n \cos qx dq.$$

Rozwijając wyrażenie w nawiasach w szereg, można przekształcić całkę dla dużych n z pominięciem wyższych potęg:

$$(12) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{nq^2\lambda^2}{6}} \cos qx dq = \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} \frac{e^{-\frac{3x^2}{2n\lambda^2}}}{\lambda}$$

przyczem zastosowano wzór:

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta z^2} \cos az dz = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{-\frac{a^2}{4\beta}}.$$

A zatem prawdopodobieństwo, że cząsteczka osiągnie odstęp $x \dots x + dx$ w czasie t (równym $n\lambda/c$) jest:

$$(13) \quad p_n(x) dx = \sqrt{\frac{3}{2\pi c t \lambda}} e^{-\frac{3x^2}{2c t \lambda^2}} dx.$$

Stąd wynika średnia droga, przebyta w tym czasie:

$$(14) \quad \bar{r}_n = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}} \lambda.$$

Zauważę jeszcze, że średni kwadrat drogi łatwo można bezpośrednio otrzymać. Średni kwadrat odległości punktów na kuli od danego punktu równa się sumie kwadratów promienia kuli a i odstępu jej środka od owego punktu b , ponieważ w wyrażeniu $r^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cos \theta$ średnia wartość ostatniej części równa się zeru; stąd wynika, że średni kwadrat odległości po n -tem uderzeniu równa się sumie kwadratów poprzednich dróg swobodnych, czyli

$$15 \quad r_n^2 = n\lambda^2,$$

co jest ważne dla jakiegobądź wartości n .

§ 5. Przejdźmy do dokładniejszego obliczenia, bez pomocy upraszczającego założenia § 4. Wiadomo, że cząsteczki nie przebywają wszystkie tej samej odległości swobodnej λ ; istnieje pewne prawdopodobieństwo osiągnięcia jakiegobądź odległości ρ , mianowicie $e^{-\frac{\rho}{\lambda}}$; w warstwie $d\rho$ przeciętnie zdarza się $e^{-\frac{\rho}{\lambda}} \frac{d\rho}{\lambda}$ spotkań; z po-

między nich tylko część, dana przez stosunek $\frac{2\pi\rho dx}{4\pi\rho^2} = \frac{dx}{2\rho}$, jest położona w obrębie warstwy $x \dots x + dx$; zatem prawdopodobieństwo spotkania w obrębie $x \dots x + dx$ będzie wynosiło w całości:

$$(16) \quad p_1(x) dx = \int_{\rho=[x]}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}} d\rho dx}{2\lambda\rho} = \frac{dx}{2\lambda} \int_{[x]}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{\rho} d\rho,$$

gdzie dla ujemnych odejtych należy podstawić bezwzględną wartość $[x]$.

Oczywiście podwójna wartość całki tego wyrażenia między granicami 0 i ∞ równać się musi jedności, co łatwo sprawdzić za pomocą całkowania przez części.

Wiemy zatem, że prawdopodobieństwo pierwszego spotkania w odstępie $z \dots z + dz$ jest $p_1(z) dz$ i że $p_1(x - z) dx$ jest prawdopodobieństwem spotkania w odstępie $x \dots x + dx$ dla cząsteczki, która wyszła z punktu z . W całości zatem prawdopodobieństwo drugiego spotkania w odstępie $x \dots x + dx$, bez względu na miejsce pierwsze, będzie

$$(17) \quad p_2(x) dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(z) p_1(x - z) dz;$$

w podobny sposób prawdopodobieństwo trzeciego spotkania w obrębie $x \dots x + dx$

$$p_3(x) dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_2(z) p_1(x - z) dz,$$

wogóle

$$(18) \quad p_n(x) dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_{n-1}(z) p_1(x - z) dz.$$

Z powodu kształtu bardziej skomplikowanej funkcji p_1 nie możemy zastosować bezpośrednio tej samej metody, jak w § 4.

Jeżeli szereg wyrazów (18) przekształcimy zapomocą całkowania częściowego:

$\int p_{n-1}(z) p_1(x-z) dz = p_1(x-z) \int p_{n-1}(z) dz + \int dz p_1'(x-z) \int p_{n-1}(z) dz$
i jeżeli zważymy, że p_1 znika dla $+\infty$ i $-\infty$, otrzymamy formę dogodniejszą:

$$(19) \quad p_n(x) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dy p_1'(y) \int_{-\infty}^{x-y} p_{n-1}(z) dz,$$

gdzie wprowadzoną zmienną $y = x - z$.

W wyrażeniu tem podstawmy funkcję, z równania (16) wynikającą

$$(20) \quad p_1'(y) = - \frac{1}{2\lambda} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y},$$

w której wykładnik zawiera wartość bezwzględną $|y|$. Wskutek tego całka rozpada się na dwie części, sięgające od $-\infty$ do 0 i od 0 do $+\infty$, które znów można złączyć, podstawiając w pierwszej zmienną y ze znakiem przeciwnym. Tak otrzymujemy

$$(21) \quad p_n(x) = - \frac{1}{2\lambda} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} \left[\int_0^{x+y} - \int_0^{x-y} p_{n-1}(z) dz \right] dy.$$

Ażby móc obliczyć kolejne p_n zapomocą tego wzoru, przekształćmy obecnie funkcję p_1 przez użycie całki Fouriera:

$$p_1(z) = \frac{1}{2\lambda\pi} \int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} \cos q(z-\alpha) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{\alpha}{\rho}}}{\rho} d\rho d\alpha = \\ = \frac{1}{2\lambda\pi} \int_0^{\infty} dq \int_0^{\infty} [\cos q(z-\alpha) + \cos q(z+\alpha)] \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{\alpha}{\rho}}}{\rho} d\rho d\alpha$$

i zapomocą całkowania częściowego względem α :

$$(22) \quad p_1(z) = \frac{1}{\pi\lambda} \int_0^{\infty} \frac{dq \cos qz}{q} \varphi(q),$$

gdzie użyliśmy skrótów:

$$(23) \quad \varphi(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sin q\alpha \frac{e^{-\frac{\alpha}{\lambda}}}{\alpha} d\alpha,$$

Z zastosowania wzoru (21) wynika zatem:

$$p_2(x) = - \frac{1}{2\lambda^2\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} dy \int_0^{\infty} \frac{dq}{q^2} \varphi(q) [\sin q(x-y) - \sin q(x+y)] = \\ (24) \quad = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dq \cos qx \left[\frac{\varphi(q)}{q\lambda} \right],$$

tak samo w ogólnym przypadku

$$(25) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\varphi(q)}{q\lambda} \right]^n \cos qx dq.$$

To wyrażenie upraszcza się wskutek rozwinięcia $\sin qx$ w szereg, co przekształca funkcję (23) w wyrażenie

$$(26) \quad \varphi(q) = q\lambda \left[1 - \frac{(q\lambda)^2}{3} + \frac{(q\lambda)^4}{5} - \dots \right] = \arctg(q\lambda);$$

dalej, dla dużych n , wskutek pominięcia wyższych potęg, staje się ono zupełnie analogiczne do równania (12):

$$(27) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{nq^2\lambda^2}{8}} \cos qx dq = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{3}{\pi n}} e^{-\frac{3x^2}{4n\lambda^2}}.$$

Prawdopodobieństwo, że cząsteczka w czasie t z pozycji początkowej przejdzie do warstwy odległej $x \dots x + dx$, jest zatem:

$$(28) \quad p_n(x) dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{\beta^2 x^2}{t}} dx,$$

gdzie β oznacza współczynnik $\sqrt{\frac{3t}{4n\lambda^2}} = \sqrt{\frac{3}{4c\lambda}}$.

Ogólnie prawdopodobieństwo ruchu z początku współrzędnych do elementu objętościowego o współrzędnych x, y, z , wynosi

$$(29) \quad p_n(x, y, z) dx dy dz = \left[\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \right]^3 e^{-\frac{\beta^2(x^2+y^2+z^2)}{t}} dx dy dz.$$

Stąd wynika średni odstęp w kierunku dodatnich lub ujemnych x :

$$(30) \quad \bar{x} = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}},$$

Jeżeli szereg wyrazów (18) przekształcimy zapomocą całkowania częściowego:

$\int p_{n-1}(z) p_1(x-z) dz = p_1(x-z) \int p_{n-1}(z) dz + \int dz p'_1(x-z) \cdot \int p_{n-1}(z) dz$
i jeżeli zważymy, że p_1 znika dla $+\infty$ i $-\infty$, otrzymamy formę dogodniejszą:

$$(19) \quad p_n(x) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dy p'_1(y) \int_{-\infty}^{x-y} p_{n-1}(z) dz,$$

gdzie wprowadzono zmienną $y = x - z$.

W wyrażeniu tem podstawmy funkcję, z równania (16) wynikającą

$$(20) \quad p'_1(y) = - \frac{1}{2\lambda} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y},$$

w której wykładnik zawiera wartość bezwzględną (y) . Wskutek tego całka rozpada się na dwie części, sięgające od $-\infty$ do 0 i od 0 do $+\infty$, które znów można złączyć, podstawiając w pierwszej zmienną y ze znakiem przeciwnym. Tak otrzymujemy

$$(21) \quad p_n(x) = - \frac{1}{2\lambda} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} \left[\int_0^{x-y} p_{n-1}(z) dz - \int_0^{x+y} p_{n-1}(z) dz \right] dy.$$

Ażeby móc obliczyć kolejne p_n zapomocą tego wzoru, przekształćmy obecnie funkcję p_1 przez użycie całki Fouriera:

$$p_1(z) = \frac{1}{2\lambda\pi} \int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} \cos q(z-\alpha) \int_{\frac{\alpha}{\rho}}^{\frac{e}{\rho}} \frac{e^{-\frac{\rho}{\alpha}}}{\rho} d\rho d\alpha = \\ = \frac{1}{2\lambda\pi} \int_0^{\infty} dq \int_0^{\infty} [\cos q(z-\alpha) + \cos q(z+\alpha)] \int_{\frac{\alpha}{\rho}}^{\frac{e}{\rho}} \frac{e^{-\frac{\rho}{\alpha}}}{\rho} d\rho d\alpha$$

i zapomocą całkowania częściowego względem α :

$$(22) \quad p_1(z) = \frac{1}{\pi\lambda} \int_0^{\infty} \frac{dq}{q} \cos qz \varphi(q),$$

gdzie użyliśmy skrócenia:

$$(23) \quad \varphi(q) = \int_0^{\infty} \sin q\alpha \frac{e^{-\frac{\alpha}{\lambda}}}{\alpha} d\alpha.$$

Z zastosowania wzoru (21) wynika zatem:

$$p_2(x) = - \frac{1}{2\lambda^2\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} dy \int_0^{\infty} \frac{dq}{q^2} \varphi(q) [\sin q(x-y) - \sin q(x+y)] = \\ = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dq \cos qx \left[\frac{\varphi(q)}{q\lambda} \right]^2, \quad (24)$$

tak samo w ogólnym przypadku

$$(25) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\varphi(q)}{q\lambda} \right]^n \cos qx dq.$$

To wyrażenie upraszcza się wskutek rozwinięcia $\sin qx$ w szereg, co przekształca funkcję (23) w wyrażenie

$$(26) \quad \varphi(q) = q\lambda \left[1 - \frac{(q\lambda)^2}{3} + \frac{(q\lambda)^4}{5} - \dots \right] = \arctg(q\lambda);$$

dalej, dla dużych n , wskutek pominięcia wyższych potęg, staje się ono zupełnie analogiczne do równania (12):

$$(27) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{nq^2\lambda^2}{3}} \cos qx dq = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{3}{\pi n}} e^{-\frac{3x^2}{4n\lambda^2}}.$$

Prawdopodobieństwo, że cząsteczka w czasie t z pozycji początkowej przejdzie do warstwy odległej $x \dots x + dx$, jest zatem:

$$(28) \quad p_n(x) dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{\beta^2 x^2}{4t}} dx,$$

gdzie β oznacza współczynnik $\sqrt{\frac{3t}{4n\lambda^2}} = \sqrt{\frac{3}{4n\lambda^2}}$.

Ogólnie prawdopodobieństwo ruchu z początku spółrzednych do elementu objętościowego o spółrzednych x, y, z , wynosi

$$(29) \quad p_n(x, y, z) dx dy dz = \left[\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \right]^3 e^{-\frac{\beta^2(x^2+y^2+z^2)}{4t}} dx dy dz.$$

Stąd wynika średni odstęp w kierunku dodatnich lub ujemnych x :

$$(30) \quad \bar{x} = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}},$$

średnia odległość w kierunku promienia wodzącego:

$$(31) \quad r = \frac{2}{\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}} = \frac{4\lambda}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{n} = 4 \sqrt{\frac{c\lambda t}{3\pi}},$$

średni kwadrat odległości

$$(32) \quad r^2 = \frac{8t}{3\beta^2} = 2n\lambda^2 = 2c\lambda t.$$

§ 6. Zaznaczyć należy, że obliczenie to pozostaje ważne, jeżeli odnosimy wielkości λ , c , n do cząsteczki poruszającej się wśród gazu innego rodzaju; na wartość wielkości λ wówczas będzie wpływała także natura cząsteczek tego gazu. Upoważnia nas to do bezpośredniego zastosowania naszego rezultatu do dyfuzji jednego gazu przez drugi w razie, jeżeli różnice koncentracji są tak małe, że λ można uważać za stałą.

Wyobraźmy sobie, że w pewnej chwili koncentracja (t. j. stunkowa liczba cząsteczek pierwszego rodzaju) w różnych odstępach x od płaszczyzny zerowej posiada wartości określone przez funkcję $f_0(x)$. Każda warstwa dx tej mieszaniny tworzy wówczas jakby źródło o obfitości $f_0(x)dx$, z którego rozchodzi się cząsteczki według prawa (28). Po upływie czasu t w punkcie X panować będzie koncentracja:

$$(33) \quad f(X, t) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f_0(r) e^{-\frac{\beta^2(X-r)^2}{4t}} dr.$$

Jest to ten sam wzór, który wynika w klasycznej teorii dyfuzji jako rozwiązanie równania różniczkowego dyfuzji dla powyższych warunków początkowych, jeżeli położymy współczynnik dyfuzji:

$$(34) \quad D = \frac{1}{4\beta^2} = \frac{c\lambda}{3}.$$

Odnajdujemy w tym wzorze (34) znany rezultat teorii kinetycznej gazów¹⁾. Metoda tutaj wyłożona, którą możnaby nazwać bezpośrednią, przewyższa zwykle obliczenia pod tym względem, że w bezpośrednio zrozumiałym sposób tłumaczy znaczenie fizyczne całki (33), otrzymywanej zwykle zapomocą zawiłych matematycznych rozważań, za pośrednictwem równania różniczkowego. W przypadku trójwymiarowym wynika również bezpośrednio ze wzoru (29) ogólne rozwiązanie dla danych warunków początkowych.

¹⁾ Patrz np. Boltzmann, Gastheorie I p. 90.

Koncentracja w danym punkcie będzie w chwili t :

$$(35) \quad f(t) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta}{\sqrt{t}} \right)^3 \int_0^\infty \psi(r) e^{-\frac{\beta^2 r^2}{4t}} r^2 dr,$$

gdzie $\psi(r)$ oznacza średnią wartość koncentracji początkowej na powierzchni kuli, koło owego punktu promieniem r wykreślonej¹⁾.

§ 7. Zauważmy jeszcze, że uproszczone rozumowanie § 4 wydało wynik analogiczny, z tą jednak różnicą, że współczynnik dyfuzji otrzymał tylko połowę powyższej wartości. To zgadza się z odpowiednim obliczeniem, według zwykłej metody racjonalnie wykonanem. Czynnąc bowiem założenie, że każda cząsteczka zakreśla swobodną drogę równą λ , można w obliczeniu cząsteczek osięgających daną płaszczyznę uwzględnić tylko te, które znajdują się w warstwie λ ; przeciętna przez nie zakreślona droga aż do płaszczyzny będzie tylko $\frac{\lambda}{2}$, podczas gdy według ścisłego pojęcia

średniej drogi swobodnej powinna być równa λ .

Powyższe rezultaty § 5 nie będą oczywiście ilościowo ścisłe z powodu założeń upraszczających § 3, co stanowi wadę wspólną naszych obliczeń i zwykłej teorii tych zjawisk. Usiłowano, co prawda, uwolnić od niej teorię zwyczajną, uwzględniając, że uderzenia każdej cząsteczki z innymi sprzyjają przeciętnie zachowaniu kierunku jej ruchu pierwotnego (persistence of motion).

Jean s²⁾ obliczył istotnie, że prędkość po uderzeniu przeciętnie posiadać będzie składową równą 0.406 prędkości przed uderzeniem w kierunku ruchu pierwotnego. Co do wpływu dalszych uderzeń Jean s nie wykonał jednak obliczenia ścisłego, lecz ograniczył się do rozumowania przybliżonego, składając drogi, jakie wynikłyby z uwzględnienia średniej trwałości ruchu (persistence), zamiast utworzyć przeciętną wartość dróg złożonych z uwzględnieniem każdorazowej „persistence“. Zapewne jednak obliczenie Jean s'a, wymagające pomnożenia wielkości λ przez współczynnik 1.684, będzie bardziej zbliżone do rzeczywistości aniżeli zwykły rachunek. Z tem

¹⁾ Patrz np. Riemann-Weber: Partielle Differentialgleichungen 2. p. 125. Według tych wyników możnaby oczywiście dojść także do wzorów (28–32) drogą odwrotną, na podstawie zwykłej teorii dyfuzji.

²⁾ Phil. Mag. 8 p. 670 (1904).

samem uzasadnieniem możemy ten współczynnik wprowadzić do naszych wzorów.

Łatwo zrozumieć, jak należałoby wykonać obliczenie całkiem ścisłe, bez żadnych uproszczeń, według naszej metody, ale wskutek trudności całkowania nie wydaje się ono zachęcające. Różnica wobec wyników § 5 występować musi w kształcie funkcji p_n dla małych liczb n ; wpływ kierunku prędkości początkowej musi się jednak szybko zacierać w kolejnych spotkaniach, tak że drogi zakreślone w grupach następujących po sobie, np. w dziesięciu spotkaniach, uważać można za zupełnie niezależne. Dla większych liczb n zatem kształt funkcji p_n pozostanie taki sam jak (28), tylko współczynnik ξ będzie nieco odmienny. Zda się, że w kinetycznej teorii cieczy wpływ trwałości ruchu (persistence) musi jeszcze bardziej występować, dla tego też dla cieczy wzór (34) może być użyty chyba do wskazania przybliżonego rzędu wielkości λ na podstawie współczynników dyfuzji.

XXVIII. SUR LE CHEMIN MOYEN PARCOURU PAR LES MOLECULES D'UN GAZ ET SUR SON RAPPORT AVEC LA THEORIE DE LA DIFFUSION.

(Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles 1906, pp. 202-213.)

§ 1. Une des notions fondamentales de la théorie cinétique des gaz est le chemin libre moyen λ c'est-à-dire la valeur moyenne de la distance parcourue en ligne droite par une molécule dans l'intervalle entre deux chocs consécutifs. Cette notion est due à Clausius et est liée avec la théorie que Clausius a donnée et qui considère les molécules comme des sphères rigides. Maxwell, corrigeant le calcul de Clausius, a donné une formule exacte pour la détermination de cette grandeur en fonction des dimensions des molécules. Malgré de nombreuses tentatives, on n'a pas encore réussi à établir une relation exacte entre la quantité λ et les phénomènes de la viscosité, de la conductibilité thermique et de la diffusion. Par conséquent les valeurs de λ données ordinairement, déduites au moyen d'une théorie inexacte, ne peuvent être considérées que comme de vagues approximations.

Quoiqu'il en soit, les mouvements libres des molécules sont connus, au moins au point de vue qualitatif; mais il paraît qu'on n'a pas encore étudié¹⁾ les mouvements moléculaires résultant de la combinaison de plusieurs parcours libres, par l'action de chocs successifs; c'est un problème qui semble offrir un certain intérêt au point de vue théorique.

On peut attaquer ce problème par deux voies différentes: dans

¹⁾ [Au moment où il rédigeait ce Mémoire, l'auteur n'avait aucune connaissance des travaux effectués, sur des problèmes connexes, par Lord Rayleigh, Voir *Phil. Mag.* Vol. 10, p. 73. 1880; *Phil. Mag.* Vol. 47, p. 246. 1899; *Theory of Sound*, 2nd Ed., § 42 a. 1894; *Scientific Papers*, Vol. I. p. 491; Vol. IV. p. 370; *Nature* Vol. 72. p. 318. 1905. Ed.]