§ 12. The inertia terms are of greater importance in the case before alluded to, when the motion of a greater number of similar spheres is considered. For it is legitimate to calculate the forces of reaction between such spheres by using Stokes' equations for slow motion only if they are lying within the space where viscosity is predominant over inertia. Mr Oseen has generalised recently [1]) the calculation of the interaction of two spheres given by me by introducing his solution of Stokes' problem. The forces exerted on the two spheres become unequal in this case and are given by much more complicated expressions. They become identical with the first approximation given by me if the distance r between the two spheres satisfies the condition that $rc\sigma/2\mu$ is small. Mr Oseen thinks this to be a considerable restriction on the validity of those formulae for experimental purposes, but he omits the factor σ in the above expression. We satisfy ourselves easily that, for instance, in the case of water-drops in air, as in Sir J. J. Thomson's and H. A. Wilson's condensation experiments, the limit of validity for r is of the order of several centimetres; in Perrin's experiments, on the applicability of Stokes' law to the particles of emulsions, it would amount to hundreds of metres. It is also sufficiently great for direct experiments, when highly viscous liquids are used, as Ladenburg did in his elaborate research. Ordinary hydraulic experiments, with water and spheres of a size to be handled conveniently, are excluded of course when Stokes' law or any of those modifications are in question.

One might try to apply Oseen's method of approximate correction for inertia also to other cases treated above, but that would imply rather cumbersome calculations; for movements in closed vessels it would be generally of lesser importance than in a liquid extending to infinity.

[1]) Oseen, Arkiv f. mat. astr. fysik, 7 (1912).

XX. O PEWNEM ZAGADNIENIU KINETYCZNEJ TEORJI ROZTWORÓW.

Księga Pamiątkowa ku uczczeniu dwóchsetnej pięćdziesiątej rocznicy założenia Uniwersytetu Lwowskiego przez Króla Jana Kazimierza; Lwów, 1911.

Za podstawę teorji roztworów przyjmujemy dzisiaj powszechnie zasadę, że cząsteczki ciała rozpuszczonego zachowują się w roztworze analogicznie jak cząsteczki gazu, to jest, że posiadają tę samą energję kinetyczną, jaką w tejże temperaturze musiałyby posiadać cząsteczki gazu, a wskutek tego wywierają, przynajmniej w roztworach rozrzedzonych, ciśnienie osmotyczne zgodne z prawem Boyle'a i Charlesa, charakterystycznem dla gazów. Twierdzenie o tej analogji, o ile ona wyraża się w tej prawidłowości ciśnienia osmotycznego, zostało pierwszy raz jasno sformułowane w słynnych pracach van't Hoffa (1885), ale podstawowa myśl, odnosząca się do energji kinetycznej, jest już *implicite* zawarta w dawno wypowiedzianem twierdzeniu Maxwella [1]) o ekwipartycji energji w systematach mechanicznych.

Na tej samej zasadzie oparli Einstein oraz autor niniejszej pracy teorję ruchów Browna [2]), tłómacząc drobne ruchy, wykonywane bezustannie przez mikroskopijnie małe cząstki, w cieczach zawieszone, jako widoczny objaw ruchów cząsteczkowych i wyprowadzając na tej podstawie pewne wzory, których stwierdzenie doświadczalne uważa się dziś za jeden z najbardziej przekonywających dowodów słuszności teorji kinetycznej.

[1]) Maxwell, Coll. Works I, p. 378; II, p. 713.

[2]) Einstein, Ann. d. Phys. **17** p. 549 (1905); **19** p. 371 (1906); Zeitschr. f. Elektroch. 1908 p. 235. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21** p. 756 (1906); **25** p. 205 (1908). [por. tom I, str. 490, 515, 570 i 589; *przyp. wyd.*].

Dziwna rzecz, że nikt dotychczas nie podniósł przeciwko tym teorjom pewnego zarzutu, łatwo nasuwającego się każdemu, kto zajmował się hydrodynamiką, mianowicie, że energja kinetyczna ciała poruszającego się w środowisku ciekłem zależy nietylko od masy ciała i jego prędkości, ale także od rodzaju cieczy.

Już w r. 1833 Green [1]) obliczył oddziaływanie ciekłego ośrodka na ruch wahadła, później Stokes, Dirichlet, Clebsch [2]) i inni uogólnili te rozważania dla ciał różnej postaci w założeniu ruchów dowolnych. Wynika z tych prac, że np. kula o objętości ω, poruszająca się z daną prędkością C, wzbudza w otaczającym ośrodku (o gęstości ϱ) prąd, którego energja kinetyczna wynosi $\frac{1}{4}\omega\varrho C^2$; jeżeli ruch kuli jest niejednostajny, ośrodek ciekły oddziaływa na nią w taki sposób, jak gdyby powiększał jej bezwładność; pozorne powiększenie masy kuli wynosi mianowicie połowę masy cieczy przez nią wypartej, t. j. $\frac{1}{2}\omega\varrho$.

Dla ciał o innej postaci wynikają wartości odmienne; w pewnych przypadkach obecność środowiska powoduje także powstawanie momentów obrotowych. Nawet wydrążenie w środowisku ciekłem porusza się tak, jak gdyby posiadało masę bezwładną, z czego zrodziła się jedna z licznych hypotez co do natury atomów, interpretująca je jako „wydrążenia w eterze".

Wobec tych, żadnej wątpliwości nie podlegających wyników hydrodynamiki teoretycznej zdawałoby się, że także i wówczas, gdy chodzi o ruchy Browna, cząstka zawieszona w cieczy tak się musi poruszać, jak gdyby posiadała masę pozorną, większą od masy rzeczywistej, mianowicie, w razie postaci kulistej: większą o połowę masy cieczy wypartej. Założenie zasadnicze teorji kinetycznej, że energja kinetyczna ruchu postępowego takiej cząstki jest proporcjonalna do temperatury bezwzględnej, musiałoby i nadal pozostać ważne, ale wynikałaby z niego mniejsza prędkość niż bez obecności ciekłego ośrodka, gdyż rozstrzygającą dla energji kinetycznej byłaby wówczas nie masa rzeczywista cząstki, lecz jej masa pozorna.

Nie chodzi tu o drobne poprawki, lecz o zmiany bardzo znaczne. Stosując te rozważania np. do emulsji gumigutty lub mastyksu,

[1]) Green, Researches on the Vibrations of Pendulums in Fluid Media: Trans. of the R. S. of Edinb. 1833.

[2]) Patrz np. Lamb, Hydrodynamics, 3d Ed., p. 115, 1906.

któremi Perrin, Dąbrowski, Chaudesaigues posługiwali się w pracach, stwierdzających słuszność kinetycznej teorji ruchów Browna, mamy do czynienia z cząstkami prawie tej samej gęstości jak ciecz (woda) otaczająca. Musielibyśmy zatem przyjąć masę pozorną półtora raza większą niż masa rzeczywista, z czego wynikałaby prędkość postępowa C w stosunku

$$\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{\cdot}8165$$

zmniejszona w porównaniu do wartości, obliczonej bez uwzględnienia wpływu ośrodka. Podobne wnioski tyczą się roztworów koloidalnych w rodzaju białka, gumy i t. p., zawierających cząsteczki o ciężarze cząsteczkowym kilkaset albo kilka tysięcy razy większym od ciężaru cząsteczkowego wody.

Wątpliwości nasuwają się jednak, czy wolno tę samą argumentację w niezmienionej formie przenieść także do przypadku zwykłych roztworów krystaloidalnych, w których cząsteczki rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego są sobie wielkością podobne. Pozorne powiększenie masy cząstki zanurzonej pochodzi bowiem stąd, że wywołuje ona w swem otoczeniu ruch wspólny środowiska, którego bezwładność przy zmianie prędkości łączy się z bezwładnością samej cząstki. Gdy jednak chodzi o jednę cząsteczkę, poruszającą się między innemi, mniej więcej tego samego rodzaju cząsteczkami, nie można oczywiście tych ostatnich uważać za jednorodny ośrodek ciekły; ruch cząsteczki nie wywoła wspólnego prądu całego otoczenia, gdyż ruchy cząsteczek otaczających będą w znacznej części niezależne.

Zapewne każdy chemik twierdzić będzie, że przedewszystkiem już dobrze znane doświadczenia dowodzą mylności hypotezy „o pozornej masie hydrodynamicznej" cząsteczek, przynajmniej co się tyczy roztworów, gdyż ciężary cząsteczkowe substancyj rozpuszczonych, obliczone na podstawie zjawisk obniżania temperatury krzepnięcia i t. p., zgadzają się najzupełniej z liczbami, które innemi sposobami dla nich znajdujemy i bynajmniej owego pozornego powiększenia masy nie okazują. Byłaby to jednak zbyt powierzchowna argumentacja.

Wszystkie metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego w roztworach polegają pośrednio na pojęciu ciśnienia osmotycznego, wywieranego przez cząsteczki substancji rozpuszczonej. Twierdzę, że

z teorji kinetycznej musi wyniknąć zupełnie ta sama wartość ciśnienia osmotycznego, niezależnie od tego, czy uznajemy istotnie ową hypotezę, czy też nie. Ciśnienie określone mianowicie jest wzorem:

$$p = \tfrac{1}{3} n M C^2,$$

w którym M oznacza masę cząsteczek substancji rozpuszczonej, n ich liczbę w jednostce objętości, a prędkość C wynika z warunku ekwipartycji energji:

$$M C^2 = m c^2 = 2 \alpha \theta,$$

w którym θ oznacza temperaturę bezwzględną, a spółczynnik α wynosi mniej więcej: $2 \cdot 0 . 10^{-16}$. Jeżeli uwzględnimy wpływ pozornej masy hydrodynamicznej, w jednem i drugiem równaniu musimy zastąpić rzeczywistą masę cząsteczek M przez pozorną M', co nie zmieni wzoru końcowego dla ciśnienia osmotycznego, wynikającego przez eliminację wielkości $M C^2$ z obu równań. Na liczbę gramocząsteczek uwzględnienie masy pozornej oczywiście wcale nie wpływa, więc też metody określania rzeczywistego ciężaru cząsteczkowego pozostają ważne i uwzględnienie pozornej masy hydrodynamicznej nic w tem nie zmienia.

W tej dziedzinie zatem doświadczenia nie mogą rozstrzygnąć wyłuszczonego zagadnienia; co jeszcze ciekawsze, to samo stosuje się również do ruchów Browna i pokrewnych zjawisk. Czy postępujemy drogą argumentacji Einsteina, opartej na pojęciu ciśnienia osmotycznego, czy też stosujemy metodę bezpośredniego obliczenia przezemnie podaną, dochodzimy do tych samych końcowych wzorów dla przesunięcia cząstek, dla rozdziału ich pod wpływem ciężkości oraz dla spółczynnika dyfuzji, niezależnie od przyjęcia wyżej wymienionej hypotezy. Zauważymy wogóle, że nie posiadamy dotychczas sposobu bezpośredniego określenia prędkości cząsteczek w cieczach; wszystkie obliczenia polegają jedynie na zasadzie ekwipartycji energji, dającej nam wartość iloczynu $M C^2$, ale nie jego pojedynczych czynników.

Nie mogąc zatem na podstawie dotychczasowych doświadczeń rozstrzygnąć zagadnienia co do słuszności hypotezy, musimy starać się wyrobić sobie sąd drogą teoretycznego rozumowania. W tej mierze skłaniam się do zdania, że hypoteza „pozornej masy“ nie jest słuszna i że dotychczasowe teorje są ważne w niezmienionej postaci.

Wywody Maxwella, odnoszące się do ekwipartycji energji, nie określają bliżej rodzaju systematów mechanicznych, do których ta zasada się odnosi, powinny zatem stosować się równie dobrze do cząstki otoczonej gazem, lub cząsteczkami cieczy, a nawet tworzącej część ciała stałego. W każdym przypadku przeciętna energja kinetyczna, przypadająca na ruch postępowy środka masy cząstki, powinna być równa energji kinetycznej cząsteczki gazu, posiadającego tę samą temperaturę; przy tem wchodzi w rachubę wyłącznie rzeczywista masa cząstki, bez względu na otoczenie. Gdyby rzeczywiście istniały ciecze takie, jakiemi zajmuje się hydrodynamika teoretyczna, któreby nie składały się z oddzielnych cząsteczek, lecz tworzyły płyn jednorodny, bezpośrednio przylegający do cząstek w nim zawieszonych, cała sprawa przedstawiałaby się zupełnie inaczej. Każde przesunięcie, jakkolwiek małe, owej cząstki byłoby wówczas koniecznie połączone z przesunięciem otaczającej cieczy, tworzącej z nią jednę całość pod względem mechanicznym, więc energja kinetyczna ruchu postępowego cząstki musiałaby zawierać wyraz, odnoszący się do „masy pozornej“. W rzeczywistości istnieje pewna swoboda ruchów względnych cząstki i otaczających cząsteczek; spółrzędne tych cząsteczek oraz środka masy cząstki są spółrzędnemi niezależnie zmiennemi, mimo ewentualnego istnienia między niemi sił przyciągających lub odpychających; dlatego też w zasadzie ekwipartycji tylko rzeczywista masa cząstki powinna wchodzić w rachubę.

Wynika stąd następujące, nieco paradoksalne, twierdzenie. Wyobraźmy sobie dwa roztwory tej samej substancji w dwóch naczyniach o tej samej temperaturze; w pierwszem niech rozpuszczalnikiem będzie jakaś ciecz rzeczywista, o składzie cząsteczkowym, w drugiem ciecz idealna, tworząca ośrodek ciągły, jednorodny. W takim razie cząsteczki substancji w pierwszym roztworze posiadają prędkość wynikającą z wzoru

$$C = \sqrt{\frac{2 \alpha \theta}{M}},$$

zgoła niezależną od rodzaju cieczy, podczas gdy w drugim poruszają się z prędkością mniejszą, zależną od gęstości cieczy:

$$C' = \sqrt{\frac{2 \alpha \theta}{M + \frac{1}{2} \omega \varrho}}.$$

Możnaby *a priori* przypuścić, że ośrodek ciekły, składający się z cząsteczek oddzielnych, można stopniowo coraz bardziej upodobnić do cieczy idealnej, zmniejszając rozmiary cząsteczek a powiększając ich liczbę i prędkość ich ruchów; tymczasem widzimy, że pod powyższym względem zachodzi między niemi różnica zupełnie zasadnicza.

Wiadomo, że także inne paradoksy są związane z zasadą ekwipartycji energji. Tak np. stosunek ciepła właściwego przy stałem ciśnieniu do ciepła właściwego w stałej objętości powinien na mocy tej zasady wynosić $k = 1{\cdot}67$, jeżeli cząsteczki gazu są ściśle kuliste, zaś $k = 1{\cdot}40$ lub $k = 1{\cdot}33$, jeżeli istnieje choć najmniejsze zboczenie od kształtu idealnie kulistego. Nie można zatem pod tym względem gazu o cząsteczkach kulistych uważać za specjalny przypadek gazu o cząsteczkach elipsoidalnych, w których osi elipsoid są równe.

W podobnych przypadkach, których jeszcze niemało możnaby przytoczyć, można obejść sprzeczność z zasadą: *natura non facit saltus* przez wprowadzenie „czasu relaksacji", który w nich będzie okazywał tylko różnice ilościowe, stopniowe. Paradoksalność zaś twierdzenia powyższego jest o wiele jaskrawsza i stanowi zasadniczą różnicę cieczy „idealnej", takiej, jaką zajmuje się hydrodynamika klasyczna, od rzeczywistej cieczy, o składzie atomistycznym.

Wobec tego, że powyższe rozwiązanie paradoksalne poruszonego zagadnienia opiera się wyłącznie na Maxwella wywodach o ekwipartycji energji, będących do dziś dnia jeszcze do pewnego stopnia przedmiotem polemiki naukowej, byłoby oczywiście rzeczą bardzo pożądaną, gdyby można je było poprzeć wynikami doświadczalnemi, ale niestety nie widać na razie drogi, która ku temu mogłaby posłużyć.

XXI. BEITRAG ZUR THEORIE DER OPALESZENZ VON GASEN IM KRITISCHEN ZUSTANDE.

Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles, A, 1911, pp. 493—502.

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle eine Theorie entwickelt [1]), der zufolge die in Gasen und Flüssigkeiten notwendigerweise vorhandenen und durch Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu berechnenden Ungleichförmigkeiten der Verteilung der Moleküle sich durch das Tyndall'sche Phänomen bemerkbar machen müßten, und insbesondere die Opaleszenz von Gasen im kritischen Punkte hierauf zurückzuführen wäre. Seitdem ist diese Theorie mehrfach Gegenstand theoretischer Diskussion gewesen und es sind bemerkenswerte experimentelle Untersuchungen erschienen, welche die Möglichkeit einer allseitigen Verifizierung derselben durch Messung des Opaleszenzvermögens näher gerückt haben. Deshalb möchte ich nun zu einigen hiebei aufgeworfenen Fragen Stellung nehmen und insbesondere einige die experimentelle Seite betreffenden Punkte näher ausführen.

Ein abfälliges Urteil über diese Theorie ist von Rothmund [2]) gefällt worden, anläßlich seiner Experimentaluntersuchungen über kritische Trübung von binären Flüssigkeitsgemischen, worin sich dieser Forscher folgendermaßen ausspricht: „Ich glaube, daß man von dem weiteren Ausbau der Hypothese von Donnan viel eher eine Klärung und Förderung der Frage erwarten darf, als von dem

[1]) Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, Déc. 1907, S. 1057, Ann. d. Phys. 25, S. 205 (1908). [Vol. I, p. 589. *Ed.*].

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 63, S. 54 (1908).