

XXIV. O FLUKTUACJACH TERMODYNOMICZNYCH I RUCHACH BROWNA.

Prace Matematyczno-Fizyczne, tom 25 (poświęcony pamięci Augusta Witkowskiego), str. 187—263. Warszawa. 1914.

Indukcyjny charakter fizyki pociąga za sobą konsekwencję, iż żadnej hipotezy w fizyce nie możemy nigdy udowodnić w tem znaczeniu, w jakim używamy wyrazu „dowód“ w matematyce. Jeżeli dbamy o ścisłość terminologii, nie powinniśmy wogóle mówić o „prawdziwości“ żadnej teorii fizycznej, ani nawet o jej prawdopodobieństwie¹⁾, lecz 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 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 do danej teorii zyskało podstawy wprost namacalne, choć nauka ostrzega przed bezwzględną wiarą.

Astronom dzisiejszy przyjmuje systemat Kopernika za 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, lecz tylko do pewnego stopnia odpowiadający naszym wrażeniom zmysłowym, przez owe zjawiska wzbudzany.

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

Do rzędu teoryj. wzbudzających takie niezwykle zaufanie, przynależą w nowszych czasach także atomistyczno-kinetyczna teoria materji. 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 teoryj fizycznych. Dowodów tych (w znaczeniu ograniczonym słowem) dostarczyły głównie badania dwu kategorii zjawisk: właściwości gazów rozrzedzonych oraz fluktuacyj termodynamicznych.

Badania nad gazami rozrzedzonymi¹⁾ wykazały istotne znaczenie pojęcia t. zw. „drogi swobodnej“ cząsteczek i tem samem stwierdziły słuszność nowszych pojęć o cząsteczkowej strukturze gazów. Pomiar Maxwella, 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 cząsteczek jest porównywalna z rozmiarami naczynia, występuje ślizganie się gazu wzdłuż ścian naczynia, które można także ilościowo dokładnie wyrazić jako funkcję drogi swobodnej.

zupełnie analogiczne zjawisko znalazł autor niniejszego referatu, zgodnie z teorią. w zakresie przewodnictwa cieplnego; doszedł zaś równocześnie do wniosku dalszego: że w gazach bardzo rozrzedzonych, gdy droga swobodna jest większa niż rozmiary naczyń, zjawisko przewodnictwa powinno odbywać się w sposób zupełnie różny od normalnego, mianowicie tak, jak gdyby ono było promieniowaniem cieplnem, o natężeniu proporcjonalnem do gęstości gazu. Dzięki wydoskonaleniu techniki eksperymentalnej Knudsen zdołał stwierdzić doświadczalnie nie tylko te wnioski, ale również inne konsekwencje teoretyczne, odnoszące się do transpiracji i występowania sił radjometrycznych w gazach rozrzedzonych; Gaede w ostatnich latach jeszcze dalej poprowadził te badania i uwieczzył je wynalezieniem swej słynnej „pompy molekularnej“.

Jakkolwiek ważne jest jednak doświadczone sprawdzenie owych przewidywań teorii kinetycznej w zakresie fizyki gazów rozrzedzo-

¹⁾ 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. d. Sc. de Cracovie 1911 p. 432 [tom niniejszy, str. 155; przyp. wydz.]; M. Knudsen, Rapp. Congrès Solvay, Paris 1912.

nych, jako dowód słuszności naszych poglądów na strukturę gazów, przecież druga kategoria zjawisk, badania nad fluktuacjami, posiada jeszcze o wiele donioślejsze ogólne znaczenie, gdyż wiążą się one bezpośrednio z zasadniczym rysem teorii kinetycznej, który w przeciwstawieniu do poglądu termodynamicznego podkreśla pewien indeterminizm¹⁾ makroskopijnych zjawisk materialnych, pociągający za sobą wprowadzenie do dziedziny 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 cząsteczkowych, ogłoszone przez Maxwella w roku 1860. Nietylko kierunek prędkości każdej cząsteczki jest przypadkowy, tak samo od przypadku zależy jej wartość. 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 rozumiemy przez ogólną nazwę „fluktuacyj” i którymi w niniejszym studjum bliżej zajmę się zamierzamy.

Genjalna myśl Maxwella wprowadziła zupełnie nowy rys do rozważań kinetycznych, ale znaczenie jej ograniczało się na razie do czystej teorii, gdyż umiano tylko pośrednią drogą obliczać średnie prędkości; nie znano sposobu bezpośredniego, doświadczalnego ich wyznaczania, a tem mniej sprawdzenia Maxwellowskiego prawa rozdziału. Dopiero ostatnie lata zaznaczyły się wybitnym pod tym względem postępem; poznano eksperymentalną metodę wyznaczania prędkości cząsteczek, snując dalej badania, rozpoczęte niegdyś przez Rayleigha i Michelsona, nad szerokością linii widmowych, która na mocy prawa Dopplera musi odzwierciedlać rozkład prędkości cząsteczek światła wysyłających. Pomiar widmowe, dokonane przez francuskich fizyków Buissona i Fabry'ego²⁾ przy użyciu rozrzedzonych gazów jednoatomowych (He, Ne, Kr, pobudzonych do świecenia w rurkach Geisslera), dały wyniki zupełnie zgodne z teoretycznym obliczeniem średnich prędkości czą-

¹⁾ Używamy wyrazu „indeterminizm” dla oznaczenia, że przebieg zjawiska zależy od okoliczności, nieprzystępnych, nigdy bezpośredniej kontroli doświadczalnej, t. j. od spółrzędnych i od prędkości wszystkich atomów; przyjmujemy wszakże, że od tych wielkości zależy w sposób prawidłowy. Nie jest to zatem właściwy indeterminizm w filozoficznym znaczeniu słowa.

²⁾ H. Buisson et Ch. Fabry, Journ. d. Phys. 2, p. 442, 1912.

steczkowych. Zyskano zatem doświadczalne sprawdzenie twierdzenia zasadniczego, które wydawało się zrazu nieprzystępne obserwacji bezpośredniej; nie zdołano jednak jeszcze wydoskonalić tej metody tak dalece, żeby mogła posłużyć jako kontrola całego prawa rozdziału prędkości¹⁾.

W rozwoju teorii kinetycznej właśnie ów indeterminizm stanowił najpoważniejszą trudność, która przez pewien czas tak dalece dyskredytowała tę teorię, że liczba jej zwolenników stopniała do szczupłego grona pod koniec 19-go wieku. Wszak zdawało się, że nieokreśloność zjawisk elementarnych cząsteczkowych musi pociągnąć za sobą także pewną nieokreśloność wypadkowych zjawisk makroskopijnych, najzupełniej sprzeczną z doświadczeniem codziennym, które przekonało nas tak dalece o prawidłowości 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 ujawniają się tylko siły konserwatywne (jak przyjmuje się w teorii kinetycznej). Zdawałoby się, że w przeciwstawieniu do chwilowego, rzeczywistego układu prędkości wszystkich cząsteczek równie dobrze istnieć mógłby inny układ, w którym wszystkie prędkości miałyby wartości takie same ale kierunki przeciwne, a wówczas całe zjawisko musiałoby przebiegać w sposób odwrotny. Tymczasem taki przebieg odwrotny tworzyłby jaskrawą sprzeczność z doświadczalnie ugruntowanym twierdzeniem termodynamiki o bezstannem wzrastaniu entropji. 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 systematów mechanicznych są „quasi-perjodyczne”, gdyż zawsze „podać można skończony okres czasu, w którego obrębie spółrzędne i prędkości wszystkich punktów materialnych zbliżą się dowolnie blisko do swych wartości początkowych”. Z tego twierdzenia również wynikałoby, że entropja musiałaby z czasem powrócić do wartości początkowej.

¹⁾ 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 było z nich wyciągnąć wnioski stanowcze.

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

Nie da się jednak zaprzeczyć, że wywody Boltzmanna posiadały jeszcze liczne wady. Ogólne jego twierdzenia opierały się w znacznej części na intuicji a nie na rachunku, metoda matematyczna zaś, której najczęściej używał, polega na twierdzeniu o prawdopodobieństwie zjawisk złożonych i usprawiedliwić się daje tylko w założeniu, że gaz jest „cząsteczkowo nieuporządkowany“ (molekular ungeordnet), albo przynajmniej, że stan jego dąży zawsze do coraz większego nieporządku. Hypotezie tej, którą także jeszcze np. Planck¹⁾ uważa za niezbędną, słusznie zarzucano niejasność; autorowi zaś niniejszego referatu wydaje się ona niesłuszną, a co więcej niepotrzebną (patrz § 42).

Niejasności 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 do tego, że pod koniec ubiegłego wieku teorię tę uważano zazwyczaj za przeżytek, skazany na zagładę²⁾. Zastanowiło to wprowadzić krytyków, że w roku 1901 jeden z najgenialniejszych badaczy na polu termodynamiki, J. W. Gibbs, wydał dzieło p. t. „Elementary Principles of Statistical Mechanics“, którego tendencją było udowodnić, że pewnego rodzaju zbiorowiska systemów mechanicznych muszą w przeciągu długich okresów czasu zachowywać się naogół w sposób zgodny z zasadami termodynamiki i że zboczenia, przewidywane przez teorię kinetyczną, pozostaną niedostrzegalnie małe w przypadkach dostępnych doświad-

czeniu, gdyż wobec olbrzymiej liczby cząstek prawo wielkich liczb musi stosować się 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 zdołały przekonać.

Przyznać musimy, że, mimo cennych prac późniejszych (Einstein, Hertz, Ehrenfest, Ornstein i inni), nie wszystkie jeszcze trudności znalazły całkowite wyjaśnienie; w mechanice statystycznej jeszcze pozostaje pole do utrwalenia struktury logiczno-matematycznej³⁾.

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 nieomyłności termodynamiki dogmatycznej⁴⁾, jeżeli dzisiaj teoria ta odzyskała w zupełności znaczenie podstawowego poglądu dla fizyki materii, zawdzięczać należy te zmiany nie wydoskonaleniu subtelnej analizy mechaniki statystycznej, lecz po części pośredniemu wpływowi potężnego rozwoju teorii elektronowej, głównie zaś badaniami, które wykazały w sposób zupełnie naoczny, że przewidywane przez teorię kinetyczną zboczenia od normalnego przebiegu zjawisk faktycznie istnieją.

To właśnie stanowi główne znaczenie zjawisk fluktuacyjnych, że one stanowiąc rozstrzygają dawny spór z termodynamiką — na jej niekorzyść. Dowodzą one, że makroskopijne parametry termodynamiczne nie wystarczają do ścisłego określenia stanu układu materialnego i że indeterminizm mikroskopijnych zjawisk cząsteczkowych nie jest wytworem wyobraźni fizyków-teoretyków, że prze-

¹⁾ Co do literatury tego przedmiotu odsyłamy przede wszystkim do świetnego artykułu sprawozdawczego B. i T. Ehrenfestów w Encyklopedji nauk matematycznych; uzupełnić trzeba go pracami najnowszymi, między którymi wymieniamy: J. Kroo (Bull. Acad. d. Sc. de Cracovie 1913, p. 548).

²⁾ W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, p. 383, 1906; na innem 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 diskrete oder körnige Natur der Stoffe gelangt sind, welche die Atomhypothese seit Jahrtausenden vergeblich gesucht hatte“.

M. Smolnchowski. II.

¹⁾ M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Leipzig 1910, p. 50.

²⁾ Patrz 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, p. 429; P. Duhem, Ewolucja Mechaniki, Wiadom. mat. t. 7, 8 (1903, 1904).

jawia się owszem, w dostrzegalny sposób, w owych przypadkowych fluktuacjach. Tem samym statystyczna metoda rozumowania i związany 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 materialnych¹⁾, schodzą do rzędu przybliżenie ważnych reguł przeciętnego przebiegu zjawisk.

Fluktuacje gęstości.

§ 1. Prawdopodobieństwo obecności pewnej liczby cząstek w danym zakresie przestrzeni. Istotę zjawisk fluktuacyjnych najlepiej zrozumiemy, roztrząsając najprzód najprostszy przykład takich zjawisk, następnie stopniowo uogólniając poznane prawidła. Tym najprostszym przykładem są fluktuacje gęstości gazu idealnego, znajdujacego się w stanie równowagi termodynamicznej; od nich też rozpocząłem systematyczne badanie tych zjawisk w r. 1904²⁾. Wyróżnia się on między innymi tem, że można go zanalizować teoretycznie prostym bezpośrednim sposobem, nie wymagającym wcale powoływania się na ogólne wzory mechaniki statystycznej.

W klasycznej teorii kinetycznej przyjmuje się zawsze, że liczba cząstek, zawartych w pewnej objętości gazu, jest proporcjonalna do tej objętości, tak jak gdyby chodziło o substancję ciągłą; obliczenia Maxwella, Clausiusa, Boltzmanna, w nowszych czasach Langevina, Jeansa, J. J. Thomsona i t. d. opierają się na tem założeniu. Widocznie jednak przypuszczenie takie musi za sobą pociągnąć błędy, z powodu nieciągłości cząsteczkowych, gdy chodzi o zakresy przestrzeni, których rozmiary są tego samego rzędu wielkości (albo też mniejsze) jak odległości cząsteczkowe. Ale nawet i w większych zakresach przestrzeni wadliwość jego musi występować, gdyż cząsteczki w gazie idealnym nie będą ułożone w regularnych odstępach (jak to zapewne ma miejsce w kryształach) lecz zupełnie przypadkowo; wskutek tego muszą występować przypadkowe ich nagromadzenia i rozrzedzenia.

¹⁾ Wyłączamy same prawa mechaniki oraz grawitacji. Kto wie jednak, czy nie uda się kiedyś także rozłożyć zjawisk grawitacji lub równań Lorentza na proste mikroskopijne zjawiska składowe.

²⁾ M. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, p. 626. 1904; Bull. Acad. d. Sc. de Cracovie 1907, p. 1057. [tom I, str. 421, 570, 589; *przyp. wyd.*].

Prawdopodobieństwo takiego przypadkowego zgęszczenia można w tym razie ocenić w następujący sposób¹⁾. Jeżeli do naczynia o objętości V wpuściliśmy jedną cząsteczkę gazu a , wówczas prawdopodobieństwo, ażeby ona chwilowo znajdowała się w części owego naczynia, posiadającej objętość v , wynosić będzie v/V . Wpuszczając drugą cząsteczkę b , trzecią c , ..., cząsteczkę n , otrzymamy dla analogicznych prawdopodobieństw takie same wyrażenia, gdyż założenie, że mamy do czynienia z gazem idealnym, wyklucza istnienie sił międzycząsteczkowych; obecność jednej cząsteczki nie wpływa wcale na prawdopodobieństwo obecności innych.

Prawdopodobieństwo, ażeby równocześnie wszystkie owe cząsteczki $a, b, c, \dots, n$ znajdowały się w objętości v , będzie zatem wynosiło

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n.$$

Jeżeli wogóle wpuściliśmy N cząstek do naczynia V , prawdopodobieństwo, ażeby pozostałe $N - n$ cząsteczki nie znalazły się w objętości v , lecz w pozostałej części $V - v$, będzie analogicznie

$$\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}.$$

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

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

W razie równomiernego rozkładu przypadłaby na dziedzinę v

¹⁾ R. Lorenz i W. Eitel przedstawili niedawno wyniki mojej pracy w obszernym wywodzie, wykonywając z drobiazgową szczegółowością rachunki przemennie krótko zaznaczone: Zeitschr. f. phys. Chem. 87, pp. 293, 434. 1914. Bardziej systematyczna, ale rachunkowo zawilsza metoda rozważania, na którą przed kilkoma miesiącami prof. Wład. Natanson zwrócił moją uwagę, polega na podzieleniu całej dziedziny V na pewną liczbę przedziałów o jednakowej wielkości i obliczeniu prawdopodobieństwa różnych rozkładów cząstek na owe przedziały, podobnie jak według Boltzmanna postępuje się przy obliczaniu entropji. Ostateczne wyniki są oczywiście te same. [Zob. przypisek dołączony, w tomie niniejszym, do tej rozprawy; *przyp. wyd.*].

liczba nN/V , którą dla skrócenia oznaczmy przez ν . Przy użyciu tego skrócenia otrzymujemy ostateczne wyrażenie, przypuszczając, że n/N , ν/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:

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

To jest wyrażenie, do którego dążyliśmy; oznacza ono prawdopodobieństwo, ażeby n cząsteczek było zawartych w dziedzinie, na którą w razie równomiernego rozkładu przypadłaby liczba ν cząsteczek. Prawdopodobieństwo, żeby żadna cząsteczka w niej się nie znalazła, będzie zatem

$$P(0) = e^{-\nu}.$$

Prawdopodobieństwo obecności tylko jednej, właśnie dwóch, właśnie trzech... cząsteczek będzie wynosiło:

$$\nu e^{-\nu}, \frac{\nu^2}{2} e^{-\nu}, \frac{\nu^3}{2 \cdot 3} e^{-\nu} \dots$$

Suma tych wszystkich wyrazów musi oczywiście równać się jednoci, a przeciętna liczba cząsteczek jest ν , zatem:

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

co również łatwo sprawdzić można.

§ 2. Odległość najbliższej sąsiedniej cząsteczki. Pierwsze z powyższych wyrażeń, $P(0)$, można zresztą interpretować jeszcze w inny sposób, jeżeli przypuścimy, że dziedzina v ma kształt kuli, wykreślonej około pewnej cząsteczki; ujawnia się wówczas związek z pewnym zagadnieniem, które P. Hertz opracował w roku 1907, nie wiedząc zresztą widocznie o mojej dawniejszej pracy ¹⁾. Wyrażenie $P(0)$ oznacza w takim razie prawdopodobieństwo, ażeby owa przestrzeń kulista pozostała pusta, czyli, ażeby najbliższa cząsteczka posiadała odległość większą niż promień owej kuli r_1 . Można wówczas rozróżnić dwie alternatywy: 1) cząsteczka najbliższa znajduje się w odległości większej niż promień r_1 , przyczem zakładamy $r_2 > r_1$;

¹⁾ P. Hertz, Mathem. Ann. 67, p. 387 (1909).

prawdopodobieństwo tego przypadku wynosi $e^{-\nu}$ 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:

$$e^{-\nu} = e^{-\nu} + P(r_1, r_2),$$

otrzymujemy tym sposobem prawdopodobieństwo $P(r_1, r_2)$ układu, w którym najbliższa sąsiadka danej cząsteczki znajduje się w warstwie kulistej o promieniach r_1, r_2 . Przechodząc do granicy, kładąc zatem

$$r_2 - r_1 = dr$$

mamy prawdopodobieństwo pobytu jej w obrębie elementarnej warstwy kulistej o promieniu r :

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

Wyrażenie to można napisać w innej formie, wprowadzając pojęcie gęstości (czyli liczby cząsteczek przypadającej na jednostkę objętości) γ , gdyż wówczas mamy

$$\nu = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma$$

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 cząsteczki

$$(4) \quad \bar{r} = \int_0^\infty r P_r dr = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \gamma} \int_0^\infty x^{\frac{10}{3}} e^{-x} dx = \frac{0.554}{\sqrt{\gamma}}.$$

Hertz doszedł do takich samych wyników inną metodą; rozważał również analogiczne przykłady w przestrzeni wielowymiarowej. Dla porównania zważmy, że w razie równomiernego układu prostokątnego odległość cząsteczek wynosiłaby

$$r = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}$$

a w razie układu czworosiennego (który jest najgęstszym układem równomiernym):

$$r = \frac{1}{\sqrt[3]{\gamma\sqrt{2}}} = \frac{0.891}{\sqrt[3]{\gamma}}.$$

Różnica tych liczb, w porównaniu do obliczonej $\bar{r}$, ilustruje nieregularność układów cząsteczkowych, 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 cząsteczek ocenić można według „przeciętnej” lub „średniej” wartości odchylenia rzeczywistej liczby cząsteczek n od normalnej ich liczby ν . Określenia te rozumiemy w następujący sposób: jeżeli wprowadzimy pojęcie zgęszczenia δ , czyli stosunku nadmiaru liczby cząsteczek do przeciętnej ich liczby:

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

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

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

$$(5) \quad |\bar{\delta}| = 2 \frac{\nu^{\frac{1}{2}} e^{-\nu}}{k!},$$

gdzie k oznacza liczbę całkowitą równą ν , albo, jeżeli ν nie jest całkowitą, najbliższą liczbę całkowitą mniejszą od ν ¹⁾. Dla średniego odchylenia otrzymuje się jeszcze prostszy wzór:

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

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

Zasadniczy wzór na prawdopodobieństwo pobytu pewnej liczby cząsteczek w danej dziedzinie (2) przybiera uproszczoną postać przez

¹⁾ Podaliśmy ten wzór listownie Th. Svedbergowi, który go ogłosił w Zeitschr. f. phys. Chem. 73, p. 547, 1910.

wprowadzenie pojęcia zgęszczenia δ , jeżeli, stosując go do wielkich liczb ν , użyjemy wzoru Stirlinga na rozwinięcie liczby $n!$. Staje się on identyczny z prawem rozdziału błędów Gaussa:

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

Średnie zgęszczenie oblicza się wówczas zapomocą znów wzoru (6) jak poprzednio; przeciętne odchylenie gęstości będzie mniejsze

od średniego w stosunku $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$.

§ 4. Wpływ sił międzycząsteczkowych. Zanim przejdziemy do zapytania, o ile wyniki naszych rozważań dają się sprawdzić doświadczalnie, zastanówmy się jeszcze, jakie zmiany w tem zjawisku spowodować musiałoby istnienie międzycząsteczkowych sił przyciągających lub odpychających. Zrozumieć można bez żadnego rachunku, że siły przyciągające muszą stwarzać tendencję asocjacyjną, a zatem przyczyniać się będą do powiększenia przypadkowych nierównomierności, jakie także w gazie idealnym musiałyby 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 cząsteczkowej, których używali Maxwell i Boltzmann w badaniach nad ekwipartycją energii. Nie wchodzić w szczegóły, ograniczę się do przytoczenia rezultatu końcowego, który się tym właśnie sposobem otrzymuje, wprowadzając założenia, służące za podstawę do wyprowadzenia wzoru van der Waals'a, mianowicie: że cząsteczki zachowują się jak kule sprężyste, działające na siebie siłami przyciągającymi (o stosunkowo wielkiej sferze działania). Prawdopodobieństwo zgęszczenia δ jest w takim razie dane przez wyrażenie:¹⁾

$$(8) \quad P(\delta) = ae^{-\frac{\nu\delta^2}{2} \left[1 + \frac{3b}{\nu} + \frac{15}{8} \frac{b^2}{\nu^2} - \frac{2c}{\nu a \delta} \right]},$$

w którym b jest czterokrotną objętością cząsteczek kulistych, c jest wielkością zależną od natężenia sił przyciągających, a zaś jest współczynnikiem proporcjonalności, który określamy w znany sposób z warunku:

¹⁾ Wzór (18) loc. cit., p. 639, w nieco odmiennej pisowni.

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

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

§ 5. Ogólne wzory na fluktuacje gęstości. Znacznie prostszą postać przybierają powyższe rachunki dla gazów nieidealnych, jeżeli opieramy je nie na bezpośredniej metodzie obliczenia, lecz na użyciu $e^{-\chi}$ -prawa Boltzmanna, co umożliwia wyprowadzenie wniosków w bardzo ogólnej postaci, dającej się zastosować do jakiegobądź ośrodka płynnego, o znanym równaniu charakterystycznym ¹⁾.

Prawo Boltzmanna można wyrazić w następującej formie ²⁾. Jeżeli porównujemy stany równowagi termodynamicznej (w tej samej temperaturze) dwóch analogicznych systematów cząsteczkowych, które różnią się w swym ustroju jedynie tem, że w jednym z nich A panują pewne siły potencjalne (zewnętrzne albo międzycząsteczkowe), których brakuje w drugim B , wtedy prawdopodobieństwo pewnej konstelacji cząsteczek w systemacie A będzie większe od prawdopodobieństwa analogicznej konstelacji w systemacie B w stosunku $e^{-h/\theta}$, gdzie χ oznacza energję potencjalną owej konstelacji, a h jest znanem skróceniem:

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

Prawo to, które uważać można za uogólnienie znanego wzoru, określającego rozkład ciśnienia barometrycznego, jest w związku z Boltzmannowskim pojęciem entropji i tworzy w nieco odmiennem sformułowaniu ważny składnik mechaniki statystycznej; zobaczymy później, że na niem oprzeć można ogólną teorię fluktuacyj (§ 3).

Wyobraźmy sobie gaz, zamknięty w naczyniu walcowatym za pomocą tłoka, do którego przykładamy siłę F , równoważącą stałe ciśnienie zewnętrzne p_0 , oraz zależne od położenia tłoka, wewnętrzne

ciśnienie p . Wypadkowa wszystkich sił działających na tłok jest zero i tłok z równem prawdopodobieństwem może przybrać jaką-bądź pozycję w obrębie naczynia. Będzie on je istotnie przebiegał, wykonywając rodzaj ruchu Browna (patrz Rozdział II); pod względem energii kinetycznej będzie się tak zachowywał, jak gdyby był pewnego rodzaju cząsteczką.

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

$$(9) \quad P(v)dv = Ae^{-\frac{v}{\theta_0} \int_{r_0}^v (F - pr) dr} dv.$$

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

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

gdzie α jest skróceniem wyrażenia:

$$(11) \quad \alpha = - \frac{v}{2R\theta_0} \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right).$$

Stąd wynika średnie przypadkowe zgęszczenie:

$$(12) \quad \sqrt{\overline{\delta^2}} = \sqrt{- \frac{R\theta_0}{v} \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right)}.$$

Wartość średniego zgęszczenia zależy zatem w danym ośrodku od liczby cząsteczek v rozważanej dziedziny w taki sam sposób, jak to już widzieliśmy w poprzednim przykładzie (§ 3). Jakież zaś w różnych ośrodkach panować będą zgęszczenia, to zależy głównie od ich ściślności; im mniejsza ściślność, tem większa tendencja

¹⁾ M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Um. w Krakowie 47, p. 179, 1908; Ann. d. Phys. 25, p. 205, 1908. [Tom I, str. 570 i 589; przyp. wyd.].

²⁾ Porównaj np. Boltzmann, Gastheorie, II Th., p. 137.

do przypadkowych nierównomierności. Jeżeli ośrodek jest gazem idealnym, przez podstawienie prawa Boyle-Charles'a powracamy znów do wzoru (7); tak samo, podstawiając wzór van der Waalsa 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 zgodny z poprzednio wyprowadzonym wzorem (8).

W celu lepszego uzmysłowania sobie wartości zgęszczeń i rozrzedzeń zróżżamy kilka przykładów liczbowych. W jednym centymetrze sześciennym gazu o normalnym ciśnieniu gęstość różni się od normalnej przeciętnie tylko o $2 \cdot 10^{-10}$ część, natomiast w objętości kostek o rozmiarach, mikroskopijnie jeszcze wyraźnie widzialnych $[0.2\mu]^3$, które zawierają około $2.4 \cdot 10^5$ cząsteczek, muszą panować średnie nierówności gęstości rzędu 0.2%. Podobnie, w objętości $[0.2\mu]^3$ eteru etylowego (o temperaturze 20°) będą istniały średnie różnice rzędu 0.03%.

§ 6. Wpływ fluktuacji gęstości na równanie charakterystyczne i inne obliczenia teoretyczne. Łatwo zrozumieć można, że fluktuacje gęstości wpłynąć muszą na obliczenia wszelkich wielkości fizycznych, które zależą od innej potęgi liczby cząsteczek aniżeli pierwszej potęgi. Wielkości proporcjonalne do liczby cząsteczek (jak ciężar właściwy, ciepło właściwe), doznają odpowiednich oscylacji, ale średnia ich wartość 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 cząsteczek, wymagają pewnych poprawek, że względu na powyższe zjawiska. Nie będą one naogół 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 cząsteczek i sił międzycząsteczkowych. Tak np. równanie van der

Waalsa, wskutek poprawki¹⁾ wyrazu a/v^2 , która okazuje się zależną od temperatury, zmienia kształt w sposób zasadniczy. Poprawka ta byłaby tylko w tym razie znikomo mała, gdyby sfera działania sił przyciągających międzycząsteczkowych była bardzo duża w porównaniu do zakresu przestrzeni, w którym jeszcze panują dostrzegalne nierównomierności. Podobne rozważania stosują się także do wyrazów, zależnych od objętości. Obliczenia tych wyrazów, zawierających wyższe potęgi wielkości b/v , dokonane przez Boltzmanna, H. A. Lorentza, Jägera, van Laara²⁾ w celu wyprowadzenia wzoru „ściśłego“, wymagają rewizji, gdyż przyjęcie rozkładu równomiernego cząsteczek jest równoważne z pominięciem wyrazów tego samego rzędu wielkości. Nie wchodzimy jednak w te szczegóły, gdyż nie mają one 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 oświecla 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. Niema tu miejsca na roztrząsanie 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 nieznaczne w zwykłych warunkach, jednak ich wartość może niepominiernie wzrosnąć w pewnych przypadkach osobliwych, które sprzyjają występowaniu nierównomierności gęstości, mianowicie w pobliżu punktu krytycznego danej substancji. Wszak wiadomo, że stan krytyczny określa się matematycznie warunkami:

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

¹⁾ Przybliżone obliczenie podałem w Boltzmann-Festschrift, p. 635, 1904. [tom I, str. 421; *przyp. wyd.*]

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

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

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

gdzie

$$(13) \quad \gamma = - \frac{v}{R\theta_k} \frac{v_k^4}{4!} \left(\frac{\partial^4 p}{\partial v^4} \right)_k,$$

który przy podstawieniu równania van der Waalsa daje średnie odchylenie gęstości, zależne tylko od liczby cząsteczek, nie zaś od rodzaju gazu, wyrażające się w funkcjach I' w formie:

$$(14) \quad \sqrt{\delta^2} = \frac{1}{\sqrt{v}} \sqrt{\frac{8 I'(\frac{3}{2})}{9 I'(\frac{1}{2})}} = \frac{0.949}{\sqrt{v}}$$

Obliczenie to daje pojęcie o nadzwyczajnym wzroście fluktuacji w punkcie krytycznym. W przykładzie wymienionym w § 5 średnie fluktuacje osiągnęłyby wartości dwóch procentów gęstości przeciętnej, gdyby chodziło o eter, znajdujący się w temperaturze krytycznej, w objętości $[0.2\mu]^3$. 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 równania powinien doznać pewnych zmian. Ta ostatnia uwaga ma znaczenie ogólniejsze, gdyż stosuje się do każdego równania charakterystycznego i wskazuje potrzebę dalszego pogłębienia analizy matematycznej, o ile chodzi o ilościowo ścisłe obliczenie fluktuacji w stanie krytycznym.

§ 8. Teoria opalescencji ośrodków pozornie jednorodnych. Dotychczasowe nasze rozważania miały charakter wyłącznie teoretyczny; obecnie zajmujemy się pytaniem, czy obecność fluktuacji gęstości, których wartość obliczyliśmy, nie objawia się bezpośrednio w zjawiskach dostępnych kontroli doświadczalnej. Pod tym względem wskazałem [w drugiej z cytowanych prac] zjawisko Tyndalla czyli „opalescencji“, które występuje 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 opalescencji, w obrębie 1 do 2 stopni powyżej temperatury krytycznej; natężenie tego światła wzrasta aż do chwili, kiedy menisk okazuje się i ciecz oddziela się od gazu. W fazie ciekłej jeszcze również przez jakiś czas trwa to zjawisko, ale zanika przy dalszym stygnięciu.

W myśl poglądów Lorda Rayleigh¹⁾, który teorii zjawiska Tyndalla poświęcił szereg klasycznych w historii nauki prac, występowanie tego zjawiska dowodzi, że ośrodek jest pod względem optycznym niejednorodny, mianowicie, że rozmiary ziarn optycznie różnorodnych, które powodują dyfrakcję światła, są małe w porównaniu do długości fal świetlnych. Jeżeli bowiem promień światła, o długości fali λ , przechodzi przez ośrodek, zawierający w jednostce objętości n cząstek, każdą o objętości T i współczynniku załamania, większym o $\Delta\mu$ od współczynnika czystego ośrodka μ , wówczas natężenie promienia pierwotnego maleje według zwykłego prawa absorpcji:

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

przyczem współczynnik α absorpcji, albo raczej ekstynkcji, określa się wzorem:

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

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

Autorowie, którzy badali opalescencję krytyczną²⁾, nie mogli sobie wyłamać, skąd pochodzi niejednorodność fazy ciekłej i gazowej, zupełnie zagadkowa z punktu widzenia termodynamiki

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

²⁾ M. Altschul, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, p. 578, 1893; K. v. Wesendonk, Naturw. Rdschau 9, p. 210, 1894; 22, p. 145, 1907; M. Travers and F. Usher, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, p. 335, 1906; S. Young, Proc. 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.

i wymyślali celem wyjaśnienia sztuczne hipotezy. Według teorii kinetycznej tlómaczy się sprawa w prosty sposób, jako optyczny skutek nierównomierności gęstości ośrodka; chodzi tylko o ocenę ilościową tego czynnika, co osiągnąć można przez odpowiednie dostosowanie obliczenia Rayleigha. Wymaga ono wprawdzie naogół 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 $nT = 1$; z drugiej strony znane równanie Lorenza i Lorentza, podające związek współczynnika załamania ze zmianą gęstości:

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

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 zosobna wyznaczyć wyrazy n , T i wynika wreszcie, po podstawieniu wzoru na fluktuację δ (12):

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

Ścisłość powyższego wzoru¹⁾ wydaje się na pierwszy rzut oka wątpliwą, zwłaszcza, że obliczenie Rayleigha odnosi się do cząstek jednorodnych, zawieszonych w innym ośrodku jednorodnym i z góry niewiadomo, o ile ono pozostaje ważne w naszym przypadku, gdzie chodzi o zmienność ciągłą. Wątpliwości te zostały rozproszone przez pracę Einsteina²⁾, w której optyczna strona problemu doznała pewnego pogłębienia. Szczegółowe obliczenie rozproszonych fal elektromagnetycznych, oparte o równania Maxwella, wzór Lorentza (17) oraz o rozważanie ogólnych fluk-

¹⁾ Uważając ów wywód za grube przybliżenie, nie wypisałem w pracy mojej z r. 1908 (cyt. § 5) końcowego wzoru (18), lecz 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.

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 33, p. 1275. 1910.

tucyj (Rozdział IV), dało wynik ten sam (18), jaki wypływa z powyższego uproszczonego rozumowania.

Wzoru tego, tak samo jak wzoru (12), nie można stosować do bezpośredniego otoczenia punktu krytycznego, gdyż tam uwzględnić trzeba wpływ wyższych potęg zgęszczenia δ ; z drugiej strony, założenie rachunku Rayleigha, że „ziarna” są małe w porównaniu do długości fal świetlnych, nie będzie tam dokładnie ważne. W każdym razie jest to rzeczą pewną, że ziarnistość optyczna w punkcie krytycznym osiąga wartość maksymalną, choć ścisłego obliczenia współczynnika ekstynkcji h dla tego przypadku jeszcze nie wykonano¹⁾.

§ 9. Kontrola doświadczalna kinetycznej teorii opalescencji. Teoria powyższa znalazła pewne poparcie ilościowe w pomiarach, wykonanych przez Keesoma i Kamerlingh Onnesa²⁾ 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 jakoteż co do bezwzględnej jego wartości, przyczem za podstawę rachunku służył im empiryczny wzór Verschaaffelta, ważny dla otoczenia punktu krytycznego:

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

Dalsze i ściślejsze pomiary byłyby bardzo pożądane; nastroczają 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 krytycznego³⁾.

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

²⁾ W. Keesom i Kamerlingh Onnes, Comm. Leyden. Phys. Labor., Nr. 104, p. 15, 1908; W. Keesom, Ann. d. Phys. 35, p. 591, 1911.

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

Nieprzychylnie stanowisko wobec powyższej teorii zajmuje Hein ¹⁾, powołując się zwłaszcza na doświadczenia, które rzekomo dowodzą możliwości przejścia substancji przez stan krytyczny bez występowania opalescencji. Nie wchodząc w szczegółowe roztrząsanie tej pracy, zauważymy, że autor ten walczy wogóle przeciwko teorii ciągłości przejścia ze stanu ciekłego do gazowego, przyjętej powszechnie od czasów Andrews'a i van der Waals'a, 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 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 ²⁾. Jeżeliby się jednak owe obserwacje miały sprawdzić, niezależnie od tych powodów, nie mogłoby to stanowić zarzutu przeciwko mojej teorii opalescencji krytycznej, gdyż zrozumiałą jest rzeczą, że stosuje się ona tylko do stanu równowagi termodynamicznej, a zatem do substancji „roz mieszananej”.

Zjawiska opalescencji analogiczne jak w gazach, znajdujących się w stanie krytycznym, występują również, jak już wspominaliśmy, w t. zw. krytycznym punkcie rozpuszczalności mieszanin podwójnych. Obliczenia analogiczne do § 8 dają się łatwo do nich dostosować i wzór końcowy jest niemal identyczny z wzorem (18). Plościowe pomiary współczynnika ekstynkcji h zostały na tem polu wykonane przez Friedländera ³⁾ i przy ich pomocy Wo. Ostwald wykonał z pomyślnym skutkiem kontrolę wzoru teoretycznego, stwierdzając tę samą zależność od temperatury (odwrotną proporcjonalność do $\theta - \theta_c$), jaką znaleźli dla gazów Keesom i Kamerlingh Onnes.

§ 10. Błękit nieba. Z temi zjawiskami łączy się bardzo zajmujący problemat: kwestja niebieskiej barwy nieba. Wiadomo, że Lord Rayleigh tłumaczył ją na podstawie wzoru (16), jako skutek opalescencji, spowodowanej przez cząsteczki powietrza; uważał

¹⁾ P. Hein, Zeitschr. f. phys. Chem., 86, p. 385, 1914.

²⁾ Te same czynniki prawdopodobnie tłumaczą obserwacje W. Łepkowskiego, Zeitschr. f. phys. Chem. 75, p. 603, 1910.

³⁾ I. Friedländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 33, p. 385, 1901. Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. 36, p. 848, 1911.

zatem powietrze za „mętny ośrodek”, składający się z próżni i zawieszonych w niej cząsteczek gazowych. Trudność, polegająca na tem, że niewiadomo, jaką tym cząsteczkom należy przypisać objętość T i jaką wartość $\Delta\mu$, ominął Rayleigh, wyprowadzając ze swojej teorii wynik ogólny, że ośrodek mętny jako całość musi posiadać pozorny współczynnik załamania, wynoszący: $(\mu + nT\Delta\mu)$. Przypuszczając w powyższym przypadku, że to właśnie jest normalny współczynnik załamania powietrza, który oznaczyć możemy znakiem μ_0 , nadajemy, zapomocą wzoru

$$\mu_0 = 1 + nT\Delta\mu,$$

równaniu (16) ostateczną formę:

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

Występują tu już tylko wielkości przystępne kontroli liczbowej; o ile można wnioskować z dotychczasowych pomiarów, zdaje się, że rząd wielkości h , wynikający z tego obliczenia, istotnie można pogodzić ze stopniem obserwowanej w korzystnych warunkach przezroczystości atmosfery, oraz z barwą i stanem polaryzacji światła, pochodzącego z nieba.

Tłumaczenie błękitu nieba w myśl teorii Rayleigha na pozór nie ma żadnego związku z naszym tematem, tymczasem okazuje się fakt nadzwyczajnie godny uwagi, że wzór (18) daje także tę samą formułę (20), jeżeli zastosujemy go do gazu idealnego. Początkowo sądziłem, że istnieje zatem dwa niezależne powody opalescencji gazów w stanie normalnym: rozpraszanie światła, powodowane przez same cząsteczki (według Rayleigha) oraz rozpraszanie, wywoływane przez nierównomierność rozkładu gęstości gazu. Dziś natomiast przechyliam się raczej do przekonania, że tak nie jest i że obadwa czynniki są w rzeczy samej identyczne ¹⁾. Analizując bowiem obliczenie Rayleigha, spostrzegamy, że otrzymujemy on natężenie światła ugiętego, pochodzącego od n cząsteczek, dodając poprostu wartości natężenia światła, wzbudzonego przez każdą z nich, zosobna wziętą, bez względu na możliwe interferencje; to oczywiście może być usprawiedliwione jedynie w takim razie, jeżeli

¹⁾ Skrytaliczowanie tego poglądu zawdzięczęm rozmowie prywatnej z Einsteinem.

źródła drgań wtórnych są zupełnie przypadkowo, nieregularnie rozmieszczone. W takim razie układ musi właśnie zadośćczynić prawdom wyłożonym w §§ 1–3. Gdyby, przeciwnie, istniały między cząsteczkami bardzo silne siły odpychające, znikłyby fluktuacje gęstości, cząsteczki musiałyby ułożyć się w regularną siatkę przestrzenną; 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 niezbędne założenia co do prawdopodobieństwa układu cząsteczek, 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 półempirycznym, półteoretycznym wzorze Lorentza oraz na Maxwella równaniach elektromagnetycznych, podczas gdy z dzisiejszego punktu widzenia mechanizm zjawisk promieniowania polega na ruchach elektronów i ściśła teoria właściwie na ich rozważaniu powinna być oparta. Te same zarzuty także podnieść można przeciwko metodzie rachunkowej Rayleigha, która również posługuje się makroskopijnymi pojęciami stałej dielektrycznej i t. p., podczas gdy zrozumienie owych zjawisk wymaga zastąpienia tych pojęć przez składowe zjawiska elektronowe.

Wielki postęp w tym właśnie kierunku stanowią prace Wł. Natanson¹⁾, w których autor ten wydoskonała teorię Rayleigha, rozważając właściwy mechanizm powstawania fal wtórnych opalescencji wskutek drgań elektronowych, wzbudzanych przez światło padające. Pokazały one, że do wywodu wzoru (20) wystarczy przyjęcie pewnych założeń, których uzasadnienie dane być może zresztą tylko przez rozważania z zakresu prawdopodobieństwa.

Dotychczas zatem przeciwieństwo dwóch kategorii teorii błękitu nieba, tu omówionych, nie zostało jeszcze całkownie 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: szcze-

¹⁾ Wł. Natanson, Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie, 1910, p. 915; oraz 1914, pp. 1 i 335.

gólów roztrząsanie mechanizmu elektronowego i statystyczne rozważania prawdopodobieństwa pewnego jego układu. Pokaże się może, że wszystkie wymienione powyżej wywody dają różniemi, mniej lub bardziej ściślemi drogami rozumowania do tego samego wyniku ostatecznego i że przy konsekwentnem przeprowadzeniu analizy pozostanie dla gazu idealnego ważny wzór (20), który na razie jeszcze posiada pewną drobną domieszkę hypotetyczności¹⁾.

Bardzo pożądana byłaby ściśła kontrola doświadczalna powyższych rozważań, dotyczących błękitu nieba. Niestety jest ona bardzo utrudniona przez uboczne zjawiska, spowodowane wilgocią atmosfery, pyłkami w niej się unoszącymi i t. d. i mało jest nadziei, żeby pomiarami nad optycznymi właściwościami atmosfery ziemskiej można było stanowczo rozstrzygnąć kwestję ściśłości wzoru (20). Można jednak obliczyć z tego wzoru, że istnienie opalescencji musiałoby dać się stwierdzić w gazach przy odpowiednich warunkach bezpośrednim sposobem laboratoryjnym, nietylko, gdy gaz znajduje się w pobliżu stanu krytycznego, ale nawet już przy zwykłym ciśnieniu. Rozpocząłem badania doświadczalne nad tym przedmiotem, który zwłaszcza także z tego względu wydaje się ciekawy, że istniałaby tu możliwość skontrolowania wzoru (20) dla gazów o wyraźnych prążkach absorbcyjnych i zbadań, czy istotnie opalescencja wzrasta w bliskości tych prążków, w miarę zmian współczynnika μ , co łączy się z badaniami Wooda²⁾ 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, mianowicie w roztworach koloidalnych, tak że nawet uważamy je za jedno z głównych kryteriów służących do rozpoznawania tych roztworów. Tłumaczy się to bardzo łatwo na mocy wzoru (16), który pozostanie ważny dla roztworu koloidalnego, jeżeli ten jest tak rozrzedzony, że cząstki rozdzielają się przypadkowo, czyli, że dla ciśnienia osmotycznego przez nie wywieranego przyjąć

¹⁾ [Por. przypisek (2) str. 223 niniejszego tomu; *przyp. wyd.*]

²⁾ R. W. Wood ogłosił szereg prac w Phys. Zeitschr. Treściwie przedstawienie 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.

można prawo van't Hoffa (porówn. §§ 13, 36)¹⁾. Ponieważ nT oznacza całkowitą objętość cząstek zawiesziny, widzimy, że opalescencja roztworów o danej zawartości będzie tem silniejsza, im większa jest objętość pojedynczych cząstek T , t. j. im dalej od właściwych roztworów przechodzimy do emulsyj i zawiesin.

Pomiary współczynnika h dałyby nam zatem środek wyznaczenia wielkości T ; byłaby to zatem, o ile mi wiadomo, nowa, optyczna metoda wyznaczania ciężaru cząsteczek roztworów koloidalnych.

§ 12. Wykazanie fluktuacji gęstości w emulsjach. Jeżeli od właściwych, „amikroskopowych“ roztworów koloidalnych przejdziemy do zawiesin cząstek, dostrzegalnych w ultramikroskopie lub mikroskopie, otwierają się nowe możliwości doświadczalnego skontrolowania i zużytkowania wzorów (2) i (10), gdyż wówczas można bezpośrednio zliczyć cząstki, zawarte w jednakowych objętościach, albo lepiej: można obserwować wciąż tę samą dziedzinę przestrzeni i powtarzać wyznaczanie liczby cząstek, w niej zawartych, w regularnych przedziałach czasu. Tym sposobem odchylenia od liczby przeciętnej ν można empirycznie wyznaczyć.

Wykonaniem takich pomiarów zajął się pierwszy Svedberg, posługując się przytem bardzo prostą metodą eksperymentalną: obserwował koloidalne zawiesiny złota lub innych substancyj (rtęci, selenu, gumiguty, tłuszczów) za pomocą ultramikroskopu, którego pole widzenia tak było zwężone (przez wstawienie odpowiedniej zastony), że widoczna w niem 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:

$$n = 12000200132412310211113112511102331...$$

Średnia liczba ν , wynikająca z całego szeregu, jest $\nu = 1.55$. Widzimy zatem, że liczba cząstek, obecnych w danej dziedzinie prze-

¹⁾ Nasuwa się zagadnienie, czy i o ile rzekome odchylenia od prawa van't Hoffa dla gęstych emulsyj odzwierciedlają się w zjawisku opalescencji.

²⁾ 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.

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

$$\bar{\delta} = 0.637,$$

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

Podobne pomiary wykonał też Iljin¹⁾, używając jednorodnych rozrzedzonych emulsyj gumiguty i otrzymał również wyniki, potwierdzające zupełnie przytoczone 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 zauważano pojawianie się n cząstek, a w trzeciej kolumnie odnośne wartości, obliczone na mocy wzoru (5).

n	$P_{\text{obs.}}$	$P_{\text{obl.}}$			
0	22	22	$\bar{\delta}$ obs. = 0.66	$ \bar{\delta} $ obl. = 0.67	
1	33	34			
2	26	25	$\bar{\delta}^2$ obs. = 0.64	$\bar{\delta}^2$ obl. = 0.65	
3	13	13			
4	4	5			
5	2	1			

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

Dowodzi to wszystko, że w tego rodzaju zawiesinach koloidalnych i emulsjach cząstki istotnie zachowują się jak cząsteczki gazu idealnego, t. j. nie podlegają żadnym siłom międzycząsteczkowym.

¹⁾ B. Iljin, Żurn. russ. chim.-fiz. Obszcz. 43, p. 134, 1912; Zeitschr. f. phys. Chem. 83, p. 592, 1913.

§ 13. Możliwość odstępstw od prawa van't Hoffa. Tem bardziej zajmujący jest wobec tego wynik dalszych badań Svedberga i jego współpracowników, które wykazały istnienie systematycznych odstępstw od owych praw dla roztworów koloidalnych o większej koncentracji. Ponieważ kwadrat średniego odchylenia δ^2 według wzoru (12) jest związany ze współczynnikiem ściśłości substancji, więc stosunek tej wielkości, doświadczalnie wyznaczonej, do teoretycznie obliczonej, odpowiada stosunkowi ściśłości rzezywistej β do ściśłości β_0 obliczonej dla gazu idealnego¹⁾:

$$\frac{\delta^2 \text{ doś.}}{\delta^2 \text{ obl.}} = \frac{\beta}{\beta_0}.$$

Odstępstwa od prawa van't Hoffa dla ciśnienia osmotycznego, wywieranego przez cząstki roztworu koloidalnego, muszą zatem ujawnić się 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, we wszystkich badanych roztworach; to znaczy, że ściśłość była stosunkowo za mała, z czego wynikałoby, że cząstki muszą na siebie wywierać siły odpychające, wchodzące w grę przy zmniejszaniu ich odległości. Tak otrzymano dla pewnej emulsji gumiguty, której cząstki miały promień $a = 0.95 \cdot 10^{-4}$ mm, następujące wartości stosunku β/β_0 przy różnych koncentracjach ν [podanych w liczbach cząstek na 10^{-6} mm³]:

ν	1.5	3.7	7.4	12.2	18.3	24.5	29.3	36.8	49.0	73.5
$\frac{\beta}{\beta_0}$	0.921	0.826	0.776	0.697	0.675	0.637	0.605	0.554	0.525	0.522.

Westgren zdołał ująć materiał zebrany przez siebie i Svedberga w przybliżoną regułę empiryczną, według której stosunek β/β_0 jest mniejszy od wielkości proporcjonalną do koncentracji roztworu, do kwadratu promienia i trzeciego pierwiastka z gęstości cząstek.

Oo do natury sił odpychających, które ujawniają się w zmniejszaniu się ściśłości, nie posiadamy żadnej jeszcze wskazówki. Nie może być mowy o wpływie objętości cząstek; sądząc, że odnośne rozważania Svedberga, dążące do wykazania analogii z równa-

nem van der Waalsa, nie mają podstaw, gdyż w owych roztworach cząsteczki zajmowały zawsze tylko część minimalną (rzędu 10^{-6}) całej objętości, zatem wyraz b/v był znikomo mały. Można by myśleć o nabożach elektrycznych, lub może o siłach napięcia powierzchniowego, albo też o siłach hydrodynamicznych, spowodowanych przez obecność ciekłego ośrodka między poruszającymi się cząstkami; ale na razie są to kwestje dalsze, gdyż w ostatnich czasach wyniki, dotyczące odstępstw od prawa van't Hoffa, do pewnego stopnia zachwiane zostały przez inne badania, wykonane przez Westgrena oraz Constantina, które przemawiają za zupełną ściśłością 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 zawieszinach.

§ 14. Wpływ fluktuacji gęstości na fluktuacje promieniotwórczości. Jeszcze o jednej spornej kwestji wypada nam wspomnieć, która łączy się z naszym przedmiotem. Svedberg¹⁾ usiłował dowieść istnienia fluktuacji koncentracji w roztworach właściwych, mianowicie używając roztworu substancji promieniotwórczej i mierząc fluktuacje prądu jonizacji przeniennego 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 promieniotwórczości 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 powszech-

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

¹⁾ Th. Svedberg, Ark. f. Kemi, Svensk. Akad. 4, Nr. 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.

nie 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 jakichkolwiek konkluzji byłoby przedwczesne.

§ 15. Czasowa zmienność fluktuacji gęstości. Badania doświadczalne, które omawialiśmy w § 12, dowodzą, że cząstki rozrzedzonych roztworów koloidalnych układają się przypadkowo i nieregularnie, zupełnie jak cząsteczki gazu idealnego. Wykazują one zatem, w sposób bardzo prosty i oczywisty, charakterystyczny rys teorii kinetycznej, który nazwaliśmy indeterminizmem. Ale ponadto stwierdzają one jeszcze fakt o zasadniczym znaczeniu dla tejże teorii: że układ cząsteczek 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 dziedzin, wypełnionej emulsją, od przedziałów między kolejnymi wyznaczeniami liczb cząstek, a oprócz tego od właściwej ich ruchliwości. Prawidła tych zjawisk do dziś dnia jeszcze nie są wyświetlone, ale tyle przewidzieć można, że wystąpi tu zasadnicza różnica, zależnie od długości przedziałów. W razie, jeżeli są one bardzo długie, cząstki przybiorą za każdym razem układ, niezależny od poprzedniego i zmienność przypadkowa tych liczb da się stosunkowo łatwo wyznaczyć. Natomiast w razie dostatecznie krótkich przedziałów zmienność musi przedewszystkiem zależeć od ruchliwości cząstek i może służyć za pewną jej miarę.

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

Ruchy Browna.

§ 16. Zarys historyczny. Dzieje wiadomości naszych o t. zw. ruchach Browna stanowią tak interesujący rozdział w historii fizyki, że wypada im na tem miejscu poświęcić kilka słów. Dowodzą one, jak zjawisko, od dawien dawna znane i wiele 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 odrazu wyjaśnia się i nabiera pierwszorzędного znaczenia, jako ważne ogniwo w dziejszym poglądzie atomistycznym, gdy tylko właściwa teoria dała klucz do jego zrozumienia i bliższego zbadania¹⁾.

Nazwa „ruchu cząsteczkowego“ pochodzi od angielskiego botanika Browna, który w r. 1827 zauważył przy badaniach mikroskopowych, że drobne ziarenka skrobi, zawieszone w cieczy, trzęsą się i wykonywują nieregularne ruchy, przypominające ruchy roju komarów albo gromady mrówek; przy bliższem zbadaniu przekonał się, że jest to zjawisko ogólne, okazywane przez jakieś drobne cząstki substancji organicznych lub też anorganicznych, jeżeli znajdują się w takich warunkach. Zjawisko samo, 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 owe drobne, poruszające się cząstki; nazwa oznaczała tylko fakt zauważony, bez jakiegokolwiek myśli jego wytłómaczenia.

W późniejszych czasach pojawiło się więcej pomysłów w celu wytłómaczenia, niż istotnych przyczynków do znajomości zjawiska. Powodem jego powstawania miały być: wewnętrzna cyrkulacja wśród cieczy (S. Exner), prądy konwekcyjne wywołane przez promienie ciepłe, pochłonięte przez cząstki (Regnault), zjawiska radiometryczne (Kolaček, Quincke), różnice napięcia włoskowatego wskutek zanieczyszczeń (Maltézos, Mensbrugghe), nierówności napięcia włoskowatego wskutek ogrzania (Quincke),

¹⁾ Bibliografię badań nad ruchem Browna, oraz dyskusję różnych prac nad tym przedmiotem czytelnik znaleźć może w rozprawie mojej: M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Umiej. w 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. du Congrès Solvay, Les preuves de la réalité moléculaire, Paris 1912.

siły elektryczne (Jevons, Rühlmann), specyficzne siły odpychające (Meade Bache) i t. d. Niektórzy autorowie upatrywali w tem zjawisku objaw wewnętrznych ruchów cząsteczkowych, wśród cieczy panujących (Wiener, Cantoni, Thirion, Carbonelle, Gouy), nie potrafili jednak naogół podać argumentów decydujących na korzyść tej interpretacji. Z pomiędzy tych ostatnich najtrafniejsze z dzisiejszego punktu widzenia wydają się nam rozważania Gouy'ego; autor ten zdołał swemi doświadczeniami do pewnego stopnia wykazać niezależność zjawiska od takich zewnętrznych okoliczności, jak natężenie oświetlenia, wstrząśnienia, parowanie cieczy i t. d., co w związku z jego powszechnością wyklucza z góry przeważną część innych, wymienionych poprzednio, hipotez.

Pozostawało jednak nietknięte właściwe jądro kwestji: 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 cząsteczek cieczy musi równać się 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 tłumaczeń były zapewne powodem, że wogóle zjawisko to ignorowano, tak że w żadnym z obszernych dzieł i podręczników fizyki (z jedynym wyjątkiem Lehmann'a „Molekularphysik“) aż do ostatnich lat ani wzmianki o niem nie znajdujemy. Jak obca zaś ogółowi uczonych była myśl o jego molekularno-kinetycznej istocie, tego dowodzi charakterystyczny fakt, że, gdy w ostatnim dziesięcioleciu ubiegłego wieku szkoła energetyków i fenomenalistów (Mach, Ostwald, Zermelo i t. d.) okrzyczała poglądy atomistyczno-kinetyczne za naiwne, nienaukowe wierzenia, nie znalazł się nikt, nawet po stronie zwolenników owych poglądów, takoby wskazał był ruchy Browna, jako oczywisty dowód ruchów cieplnych cząsteczkowych.

Gdy w latach 1905 i 1906 pojawiły się prace teoretyczne Einsteina¹⁾ oraz autora niniejszego referatu, które obie, przy użyciu

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

metod rozumowania całkiem odmiennych, prowadziły do wyników zgodnych co do właściwej istoty ruchów Browna, eksperymentatorowie zajęli się tym przedmiotem, stosując jedyną właściwą w tym przypadku metodę badania, polegającą na sporządzaniu statystyki przesunięć, osiągniętych przez cząstki w pewnych czasach. Zrozumiano, że liczby, które Exner uważał za miarę prędkości cząstek, nie odpowiadają bynajmniej prędkości ruchu rzeczywistego; są to wypadkowe przesunięcia, wynikające z geometrycznego składowania wielkiej liczby drobnych wychyleń, posiadających wszystkie możliwe orientacje w przestrzeni. Znikła zatem sprzeczność wyżej zaznaczona, gdyż przesunięcia, osiągnięte w jednostce czasu, musi być wielkością znacznie niższego rzędu niż rzeczywista prędkość ruchu, odbywającego się po niezmiernie zawiłym, zygzakowatym torze.

Co do prac teoretycznych, zaznaczyć wypada pewną różnicę punktu wyjścia. Rozważania Einsteina mają charakter bardziej abstrakcyjny, gdyż wypłynęły z ogólnych jego badań w zakresie mechaniki statystycznej; on też pierwszy podał wzór teoretyczny, wyznaczający przesunięcia cząstek zawieszonych w cieczy; ale na razie pozostawił on kwestję otwartą, czy przewidziane teoretycznie zjawisko odpowiada temu, co znane było jako ruch Browna. Autor niniejszej pracy¹⁾ przekonany był o molekularno-kinetycznej istocie ruchu Browna od roku 1900, kiedy dowiedział się 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 otaczających cząsteczek. W wynikach 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

¹⁾ M. Smoluchowski, Rozpr. Akad. Um. w Krak. 46, p. 257, 1906; 47, p. 179, 1908; Ann. d. Phys. 21, p. 756, 1906; 25, p. 205, 1908; Bull. Acad. d. Sc. de Crac. 1913, p. 418. [tom I, str. 490, 515, 570, 589; tom niniejszy, str. 252; przyp. wyjd.].

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 naodwrot posłużyć do obliczenia liczby Avogadra, tej fundamentalnej stałej w teorii kinetycznej.

Kończąc ten przegląd historyczny, wypada jeszcze zwrócić uwagę na jedną z nowszych prac teoretycznych, t. j. dysertację doktorską pani De Haas-Lorentz¹⁾, 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 myślą, na której spoczywa teoria ruchów Browna, jest założenie, że cząstki zawiesiny (o pewnej temperaturze) zachowują się do pewnego stopnia analogicznie jak cząsteczki, mianowicie, że średnia energia kinetyczna ruchu postępowego, wykonywanego przez środek masy takiej cząstki, równa się średniej energii ruchu postępowego, jaką posiada cząsteczka gazowa w tejże temperaturze. Oznaczając masę cząstki przez M , masę cząsteczki przez m , prędkość cząstki przez C , prędkość cząsteczki przez c , mamy:

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

Założenie to odpowiada podstawowemu założeniu teorii kinetycznej gazów i jest bezpośrednią konsekwencją Maxwella zasady ekipartycji energii. Analogia cząsteczek gazowych i cząstek emulsyj została zresztą także empirycznie stwierdzona w zjawiskach, omawianych w ustępach §§ 12, 34.

W myśl tego, co poprzednio powiedziano, nie chodzi jednak przy pomiarach doświadczalnych o prędkość C , lecz 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.

Najbardziej bezpośredni, choć rachunkowo mniej ścisły od innych sposób jest następujący. Według znanych praw mechaniki, ruch

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

ciała M , rzuconego do cieczy lepkiej z prędkością początkową C_0 , musiałby opóźniać się według prawa wykładniczego:

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

przyczem W oznacza współczynnik oporu dla danego ciała, wynoszący np. dla kuli, według prawa Stokesa

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

Opór pochodzi od uderzeń cząsteczek otaczającego ośrodka, które będą przeważnie przeciwdziały chwilowemu ruchowi ciała. Impulsy uderzeń nie będą rozmieszczone zupełnie równomiernie; muszą powstać pewne przypadkowe nadwyżki, posiadające składowe, prostopadłe do początkowego kierunku X ; te składowe impulsy muszą często z czasem nadać odpowiednie prędkości składowe w kierunkach Y, Z . Ponieważ według (21) przeciętna energia kinetyczna ma zachować wartość niezmienną, widzimy, że dla cząstki poruszającej się z „cząsteczkową“ prędkością, hamowanie ruchu w kierunku X i równoczesne nabywanie składowych prędkości prostopadłych są zjawiskami ze sobą sprzężonemi; wypadkowa prędkość pozostaje niezmienną, ale tor się zakrzywia. Za miarę czasu, podczas którego ruch zachowuje pierwotny kierunek, można uważać czas relaksacji $\tau = M/W$; po upływie tego czasu cząstka porusza się w kierunku zmienionym, pod kątem zależnym od przypadku. Można zatem ruch cząstki porównać do ruchu cząsteczki 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 przypadkowo. Tym sposobem zagadnienie nasze sprowadziliśmy do obliczenia średniego przesunięcia z pozycji pierwotnej, osiągniętego przez cząsteczkę gazową po przebyciu większej liczby „dróg swobodnych“ λ we wszystkich możliwych kierunkach.

Łatwo można byłoby obliczyć przeciętny kwadrat odległości, osiągniętej po n -krotnym spotkaniu, przypuszczając, że każdorazowe drogi są jednakowo długie. Jeżeli kąt zawarty między kierunkami promienia wodzącego r_{n-1} i drogą s oznaczmy przez φ , mamy:

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

ponieważ wszystkie kąty nachylenia φ są jednakowo prawdopodobne, jeżeli kierunki dróg po sobie następujących są całkiem niezależne, będzie zatem

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

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

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

Nie jest to jednak jeszcze wzór, który należy stosować w naszym przypadku, gdyż w rzeczywistości drogi s nie są wszystkie jednakowe; istnieją raczej drogi wszelkich możliwych długości, a ich prawdopodobieństwo określa jest przez wzór Clausiusa:

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

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

$$\overline{s^2} = ns^2.$$

Ponieważ

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

otrzymujemy zatem, przy uwzględnieniu zmienności tych dróg, wyrażenie ¹⁾

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

Stosując ten wynik do ruchu Browna, mamy

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

Jeżeli chodzi nam o wyznaczenie przesunięcia składowego w kie-

¹⁾ W odmienny sposób wyprowadziłem taki wzór dla cząsteczek gazowych w pracy: Bull. Acad. d. Sc. de Cracovie 1906, p. 203; Rozpr. W. M. P. Ak. Umiej. w Krakowie 46, p. 129, 1906. [tom I, str. 468 i 479; *przyp. wyd.*]

runku stałym, który obrać możemy za oś X , w takim razie wiadczenie, na podstawie związku

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

średnia wartość kwadratu rzutu Δx , osiągniętego w dłuższym czasie, będzie trzecią częścią przeciętnego kwadratu całkowitej odległości od punktu wyjścia:

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

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

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

§ 18. Dyskusja wyniku. W obliczeniu powyższym trzeba było zastosować uproszczenia rachunkowe, oddalające się dość znacznie od rzeczywistości, gdyż drogi s właściwie nie są prostolinijne; w związku z tem istnieje pewna dowolność w założeniu tyczącem się długości czasu τ . Dlatego też *a priori* można oczekiwać tylko tyle, że wzór końcowy trafnie określa rząd wielkości $\overline{\Delta x^2}$, oraz ogólną zależność od różnych czynników, nie zaś współczynnik liczbowy ¹⁾. Przekonamy się jednak później, że ściślejsza teoria dochodzi do tego samego wyniku. W każdym razie metoda ta daje wyraźny obraz całego zjawiska i wystarcza do wyjaśnienia jego rysów charakterystycznych. Pod tym względem podnosimy zwłaszcza następujące wnioski:

1) Średnie odległości $\overline{\Delta x}$ od pozycji początkowej wzrastają proporcjonalnie nie do czasu t , lecz do pierwiastka z czasu; jest to prawidło bardzo ogólne, cechujące zjawiska, które wynikają,

¹⁾ Pierwotnie sądziłem, że ten wzór poprawi się przez wprowadzenie pewnego współczynnika liczbowego, wyprowadzonego na podstawie rozważań związanych z § 30 i wynoszącego $8/3\sqrt{3}$. Ściślejsza teoria (§ 24) oraz wyniki doświadczalne (§ 28) przekonały mnie, że ta poprawka nie jest uzasadniona. Zresztą w ówczesnej mojej pracy zastrzegłem się, że współczynnik liczbowy uważam za wątpliwy i do tego szczegółu obliczenia żadnej nie przywiązywałem wagi. (Patrz Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1069, 1912) [str. 226 niniejszego tomu; *przyp. wyd.*]

według zasad prawdopodobieństwa, jako wypadkowe wielkiej liczby indywidualnych wydarzeń (mogących równie dobrze przyczynić się do całości w sposób dodatni, jak ujemny). Rozumie się równocześnie, że nie można wcale podać prędkości ruchów Browna w zwykłym znaczeniu słowa, gdyż wszystko zależy od długości czasu obserwacji: im krótszy przeciąg czasu bierzemy pod uwagę, tem większy będzie 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 prostolinijnie, 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. Zrozumieć to można, zważywszy, że cząstka o większej masie M posiada wprawdzie mniejszą prędkość C , ale za to przez dłuższy czas τ odbywa drogę przybliżenie prostolinijną, tak że w wartości wyrazu $C^2\tau$ wpływ masy znika zupełnie.

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

4) Ruchy Browna wzrastają w odwrotnym stosunku do promienia cząstek. I ten fakt był również znany od samego początku spostrzeżeń nad ruchem Browna, że mniejsze cząstki poruszają się szybciej od większych, ale dokładnych danych liczbowych dostarczyli dopiero późniejsi eksperymentatorowie. Zajmiemy się później (§ 28) szczegółową dyskusją nowszych badań.

§ 19. Prawo rozkładu przesunięć. Wypada nam jeszcze zastanowić się nad kwestją, której nie rozwiązał wywód dotychczasowy. Wprawdzie udało nam się wyznaczyć średnią wielkość przesunięć, ale nie zastanawialiśmy się jeszcze nad tem, według jakiego prawa rozdzielone są odległości, przebyte przez cząstki w jednakowych czasach. Rozumowanie powyższe daje odpowiedź bardzo prostą w tym względzie. Porównywaliśmy naszą cząstkę z cząsteczką gazową, zakreślającą drogi swobodne λ , skierowane po każdym spotkaniu z jednakowym prawdopodobieństwem w jakimkolwiek kierunku przestrzeni. Równie prawdopodobne są zatem każdym razem do-

datnie jak ujemne przyrosty wielkości Δx . W całości pozostanie suma dodatnia, o ile przypadkowo wytworzy się nadmiar przesunięć dodatnich ponad ujemnymi; do znalezienia tego prawdopodobieństwa służy znane „prawo błędów“ Gaussa.

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

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

co dla dużych n oraz małych γ/n , na mocy wzoru Stirlinga, przechodzi w równanie

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

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

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

przyczem średnia wartość przesunięć związana jest ze współczynnikiem α zapomocą wzoru:

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

Łącząc ten wynik z wzorem (28), dochodzimy do konkluzji, że prawdopodobieństwo przesunięć przy ruchu Brownowskim jest dane przez wzór

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

Pełnie ten sam rezultat można również wyprowadzić w ogólniejszym założeniu, że przesunięcia λ_x są różne, jeżeli tylko spełnione są warunki: że 1) dodatnie i ujemne wartości przesunięć λ_x są równie prawdopodobne; 2) przesunięcia pojedyncze λ_x są zjawiskami wzajemnie niezależnymi; 3) liczba ich jest duża.

§ 20. Stwierdzenie doświadczalne prawa rozkładu przesunięć. Wzór (30) sprawdzili Perrin i Chaudesaignes przy sposob-

ności badań, o których jeszcze dalej w § 28 będzie mowa, obserwując przesunięcia Δx cząstek pewnej emulsji gumiguty (o promieniu $a = 0.212\mu$), których one doznawały w przedziałach 30-sekundowych. Tabliczka następująca wskazuje w pierwszym rzędzie długości przesunięć (w mikronach), w drugim rzędzie częstość przesunięć, doświadczalnie wyznaczoną, w trzecim rzędzie odpowiednie liczby, obliczone na podstawie wzoru (30) przy empirycznym określeniu współczynnika a .

Δx	0-1.7	-3.4	-5.1	-6.8	-8.5	-10.2	-11.9	-13.6	-15.3	-17.0
$P_{\text{dośw.}}$	48	38	36	29	16	15	8	7	4	4
$P_{\text{obl.}}$	44	40	35	28	21	15	10	5	4	2

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

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

który łatwo można wyprowadzić z (30), przedstawione jest w zestawieniu niniejszem. Liczby, w szeregu pierwszym wypisane, oznaczają zewnętrzną promień stref kołowych (przez co za jednostkę służy czwarta część pierwiastka z empirycznie wyznaczonego średniego kwadratu odległości od środka), liczby drugiego szeregu wskazują, ile punktów wpada w owe strefy, a liczby trzeciego szeregu — wielkości, obliczone na mocy wzoru (33):

r	1	2	3	4	5	6	7	8	∞
$P_{\text{dostrz.}}$	34	78	106	103	75	49	30	17	9
$P_{\text{oblicz.}}$	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), wyznaczający prawdopodobieństwo przesunięć, można napisać w postaci ¹⁾:

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

przy użyciu skrócenia:

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

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

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

To znaczy, że na mocy rozkładu początkowego przepowiadamy rozkład późniejszy, czyli podajemy skutek samoistnej dyfuzji cząstek emulsji. Wiadomo ²⁾ istotnie, że w tej właśnie formie (36) przedstawia się całka ogólna zasadniczego równania dyfuzji:

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

i łatwo sprawdzić można *a posteriori*, że wyrażenie (36) zadość czyni temu równaniu. Poznajemy zatem znaczenie współczynnika D , który wprowadziliśmy powyżej jako skrócenie: jest to współczynnik dyfuzji cząstek emulsji; jest on związany ze średnim przesunięciem, osiągniętym przez cząstkę w czasie t , wskutek ruchów Brownowskich, równaniem

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

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

¹⁾ Analogiczne rozważania podał dla dyfuzji cząsteczek gazowych w Rozpr. W. M. P. Akad. Umiejętności w Krakowie 46, p. 129, 1906. [tom I, str. 468; *przyp. wyd.*]

²⁾ Porów. np. Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen t. II, p. 125.

ξ i $\xi + d\xi$. W takim razie rozkład cząstek, który ustanowi się w czasie t , będzie związany z pierwotnym rozkładem $F_0(x)$ zapomocą związku:

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

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]:

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

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

§ 22. Doświadczenia nad dyfuzją emulsyj. Istnienie zjawisk dyfuzji w tego rodzaju emulsjach znane było już S. Exnerowi w r. 1867, ale ilościowe obserwacje są bardzo utrudnione przez powolność tych zjawisk, czyli małość liczby D . Chemicy uważali nawet dawniej, przed powstaniem powyższej teorii, brak ciśnienia osmotycznego za jedną z cech charakterystycznych roztworów koloidalnych.

Udało się jednak L. Brillouinowi¹⁾ wykonać precyzyjny pomiar ilościowy współczynnika D dla emulsji gumiguty, zapomocą metody bardzo pomysłowej. Polegała ona na fakcie, że cząstki gumiguty, zawieszone w glicerynie, przylepiają się do ścian szklanego naczynia, gdy tylko przypadkowo z nimi się zetkną. Wywołuje

¹⁾ 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.

to zmniejszenie koncentracji warstw powierzchniowych, któremu przeciwdziała dyfuzja z głębszych warstw, tak że z liczby cząstek gumiguty, które osadzały się na ścianie w pewnym czasie, obliczyć można współczynnik dyfuzji. Brillouin otrzymał w owym przypadku (ziarna gumiguty o promieniu 0.52μ) $D = 2.3 \cdot 10^{-11}$, a zatem liczbę 140000 razy mniejszą niż współczynnik dyfuzji cukru w wodzie; stwierdził równocześnie zgodność jej z równaniem (35), wskazującą związek z rozmiarami cząstek i lepkością cieczy. Einstein¹⁾ pokazał zresztą, że wzór ten jest ważny w szerszym zakresie niż *a priori* przypuścić można, gdyż nawet dla cząsteczek cukru wartość współczynnika dyfuzji zgadza się bardzo dobrze z wielkością tych cząsteczek, innymi metodami wyznaczoną. Pomiar dyfuzji²⁾ dają się zatem użyć do oceny rozmiarów cząstek tak małych, że inne metody zawodzą.

§ 23. Obliczenie ruchów Browna na podstawie dyfuzji. Rozumowanie, zastosowane w § 17, dało 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 bardziej pośredniej, dają ściślejsze wskazówki. Tak można (według Einsteina) za punkt wyjścia obrać poprzedni nasz wniosek końcowy o istnieniu zjawisk dyfuzji, wiążąc go z prawami ciśnienia osmotycznego, omawianymi w §§ 11. 33—35.

Prędkość ruchu dyfuzyjnego możemy obliczyć, jeżeli opieramy się na powszechnie przyjętej hipotezie, że dyfuzję spowodować można do działania fikcyjnego ciśnienia osmotycznego, które posuwa cząstkę z miejsc większej koncentracji ku miejscom mniejszej koncentracji. Dla roztworu rozrzedzonego przyjąć można w każdym razie prawo van't Hoffa (§ 11), które po wprowadzeniu liczby cząstek n , zawartych w jednostce objętości, przybiera kształt

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

¹⁾ A. Einstein. Ann. d. Phys., 19, 289, 1906; pewną omyłkę rachunkową autor później poprawił.

²⁾ Sprawozdanie z dokładnych pomiarów dyfuzji cząstek gumiguty, wykonanych przy pomocy centryfugi, ogłosił podczas druku niniejszej pracy I. Nordlund, Zeitschr. f. phys. Chemie 87, p. 40, 1914.

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

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

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

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

gdzie B oznacza znowu ruchliwość cząstek czyli odwrotność współczynnika oporu. Z drugiej strony masa cząstek, przechodzących przez przekrój jednostkowy w czasie jednej sekundy, musi równać się iloczynowi spadku koncentracji i współczynnika dyfuzji:

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

zatem zgodnie z równaniem (35) wynika współczynnik dyfuzji:

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

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

$$\overline{\Delta x^2} = 2 D t$$

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

§ 24. Obliczenie oparte na rozkładzie cząstek w polu grawitacyjnym. Przeciwno wywodowi powyższemu możnaby podnieść zarzut, że polega on na pewnej dwoistości poglądów na zjawisko dyfuzji, gdyż z jednej strony tłómaczymy 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 wprowadzania i formułując powyższy wywód w następujący¹⁾ sposób. Powołujemy się na twierdzenie, które później (§ 33)

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

jeszcze obszerniej roztrząsając będziemy, mianowicie, że jednorodna emulsja pod wpływem ciężkości przybiera rozkład analogiczny do rozkładu gęstości atmosfery ziemskiej:

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

gdzie M oznacza masę cząstek, ρ ich gęstość, ρ_0 gęstość ośrodka. Ustalenie się takiego układu znaczy 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:

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

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. Metoda Langevina. Podajemy jeszcze jedną metodę wprowadzenia tego zasadniczego prawidła, której zasada pochodzi od Langevina¹⁾, ponieważ jest rachunkowo bardzo prosta i łatwo daje się dostosować do ogólniejszych założeń.

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

Przypuśćmy 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 α połączona jest z oporem $W \frac{d\alpha}{dt}$. Równanie ruchu będzie wówczas po-

¹⁾ P. Langevin, C. R. 146, 530. 1908.

staci:

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

Mnożąc przez α , otrzymujemy, po wykonaniu prostego przekształcenia

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

lub, całkując względem 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 L_α rozumiemy tutaj część energii kinetycznej L , zależną od ruchu $\frac{d\alpha}{dt}$. Jeżeli dodamy odpowiednie wyrazy równań dla wszystkich ciał i podzielimy przez ich liczbę, otrzymamy równanie, podające zależność przeciętnych wartości α^2 :

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

Opuściliśmy tu po prawej stronie wyraz $\Sigma f \alpha F dt$, gdyż według Langevina impulsy cząsteczkowe, wyrażające się w siłach F , mają charakter 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 do pozostałego wyrazu $2t \bar{L}_\alpha$.

Ze względu na Maxwella zasadę ekwipartycji energii mamy:

$$\bar{L}_\alpha = \frac{1}{2} \frac{H\theta}{N}$$

całkując zatem równanie (47) i pamiętając o tem, że $\bar{\alpha}^2$ znika, gdy $t = 0$, otrzymujemy

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

¹⁾ [Porówn. przypisek na str. 261 niniejszego tomu, oraz uwagę, od której rozpoczyna się § 27 tej rozprawy (str. 314); *przyp. wyd.*].

Dla bardzo znacznych wartości t otrzymujemy ¹⁾ wzór dobrze znany

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

w ogólniejszej niż poprzednio postaci, przyczem znów położyliśmy

$$\frac{1}{W} = B$$

i rozumiemy przez tę wielkość: ruchliwość spółrzednej α . Metoda, przedstawiona w § 24, daje się również uogólnić w analogiczny sposób, jak wyżej wskazano.

Wypada jeszcze wymienić ²⁾ metodę udowodnienia wzoru (28), podaną przez panią De Haas-Lorentz w rozprawie doktorskiej (por. § 16), w której autorka zrobiła użytek ze sposobu argumentacji, zastosowanego w pracy Einsteina i Hopfa. Nie będziemy tej argumentacji rozwijali na tem miejscu, gdyż jest zawiła pod względem rachunkowym, choć z drugiej strony o tyle jest zajmująca, że umożliwia obliczenie średniej wartości impulsów, doznawanych przez cząstkę ruchomą wskutek uderzeń cząsteczek cieczy otaczającej.

§ 26. Zastosowanie wzoru uogólnionego Wzór ogólny (48) można stosować nie tylko do ruchu postępowego kuli [przez co powracamy do wzoru (28)] ale także do innych przypadków, np. do ruchu obrotowego cząstki kulistej koło osi stałej. Opór tarcia do-

¹⁾ [W rachunkach oryginalnej rozprawy zaszła w tem miejscu pomyłka, której poprawienie zmusiło nas do równoczesnej zmiany tekstu; *przyp. wyd.*].

²⁾ [Teoria zjawisk, zwanych ruchem Browna, łączy się istotnie z niektórymi ważnemi i, jak dziś jeszcze, trudnemi zagadnieniami ogólnego Rachunku Prawdopodobieństwa; na szczególną uwagę w tym względzie zasługują piękne prace zmarłego Lorda Rayleigh (Proceedings Lond. Math. Society, vol. III. 1871; Phil. Mag., vol. X. 1880; Enc. Brit., XXIV, 1888; Theory of Sound, I. § 42 a. 2^a Ed. 1894; Phil. Mag., vol. XLVII. 1899; Scientific Papers, vol. I. pp. 76 i 491; vol. III. p. 52; vol. IV, p. 370) oraz doniosłe, przez Czebyszewa i Markowa w tym przedmiocie dokonane odkrycia (A. A. Markoff Wahrscheinlichkeitsrechnung, übers. von H. Liebmann, Leipzig und Berlin 1912, §§ 16 i 33. Por. rozprawę prof. J. Weyssenhoffa ogłoszoną w Bulletin Int. de l'Académie Pol. d. Sc. et d. Lettres, Cl. d. Sc. M. N., Série A, 1925. pp. 219–245. *przyp. wyd.*].

znawany przez kulę wynosi wówczas $W = 8\pi\mu a^3$, zatem otrzymujemy:

$$(49) \quad \overline{a^3} = \frac{H\theta}{N} \frac{t}{4\pi\mu a^3}.$$

W podobny sposób można wyprowadzić wzory dla ciał o postaci elipsoidalnej, na mocy obliczeń¹⁾ oporu, doznawanego przez elipsoidy w ośrodku lepkiem. Jeżeli np. chodzi o ruchy postępowe krawka (o promieniu a), można uważać go za elipsoidę spłaszczoną; długość małej osi pozostaje bez wpływu w granicznym przypadku; otrzymujemy współczynnik oporu dla ruchu w kierunku osi krawka:

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

oraz opór dla ruchów równoległych do płaszczyzny krawka:

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

Przeciętny opór dla wszystkich możliwych orientacji, który jest miarodajny dla dyfuzji, wynosi:

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

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

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

¹⁾ Por. np. H. Lamb, Hydrodynamics p. 554.

Oprócz tego podnieść musimy trudność, wspólną wszystkim dotychczasowym wywodom owego wzoru, t. j. użycie prawa oporu Stokesa. Wiadomo, że prawo to jest ważne tylko w pewnym obrębie prędkości, dla t. zw. trwałych ruchów powolnych, w których bezwładność cieczy odgrywa rolę znikomą w porównaniu do jej lepkości. Reynoldsa kryterium powolności ruchu, wymagające, żeby stosunek $aC\varrho_0/\mu$ 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, wyznaczającego opór dla ruchów zmiennych; w jednym przypadku, w którym udało się rozwiązać równania hydrodynamiczne, t. j. gdy chodzi o prostoliniowy ruch wahadłowy, wykonywany przez kulę w ośrodku lepkiem, pokazuje się, że opór¹⁾ uśmierzający wahania wynosi (dla prędkości 1):

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

gdzie τ oznacza okres wahań. Prawo Stokesa jest zatem w tym przypadku ważne tylko, gdy wyraz dodatkowy w nawiasach jest znikomą małą. Chcąc porównać z tym przypadkiem stosunki panujące w ruchu Browna, wypadałoby podstawić czas τ z rozważań § 17:

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

tak że wyraz dodatkowy byłby wielkością, wynoszącą $\frac{2}{3}$ właściwego oporu Stokesa. Początkowo sądziłem istotnie, że przyjęcie wzoru Stokesa pociąga za sobą pewną niedokładność i że trzeba wskutek tego zadowolnić się przybliżonym określeniem rzędu wielkości ruchów Browna²⁾. Późniejsze pomiary doświadczone (§ 28) potwierdziły jednak wzór (28) z taką dokładnością, że można to uważać za empiryczne sprawdzenie ważności prawa Stokesa w ruchach Browna. Ten nieoczekiwany fakt zdaje się wskazywać, że porównanie ruchów Browna z ruchem wahadłowym nie jest

¹⁾ Porówn. H. Lamb, Hydrodynamics, p. 584.

²⁾ Obliczenie moje, odnoszące się do ruchów Browna w gazie stosunkowo rozrzedzonym (§ 30), w którym długość drogi swobodnej cząstek jest duża w porównaniu do rozmiarów cząstek, nie podlega temu zarzutowi, gdyż obchodzi się bez użycia prawa Stokesa.

trafne, albo może raczej stwierdza ważność metody rozumowania § 24, gdzie prawo Stokesa, czy też ogólniej założenie proporcjonalności oporu do prędkości, jest stosowane w nieco odmienny sposób. Wywód ów, który wogóle wydaje mi się ze wszystkich najściślejszym, usunąłby się całkowicie z pod omawianego zarzutu, gdyby udało się dowieść, że superpozycja ruchu wahadłowego ponad trwały ruch postępowy kuli nie wywołuje zmiany oporu, doznawanego przez nią względem ruchu postępowego. Przypuszczam, że można by to udowodnić na mocy linowego kształtu równań hydrodynamicznych cieczy lepkich (w razie ruchu powolnego), ale na razie ograniczam się do zaznaczenia tego problemu.

Łączy się z tym przedmiotem jeszcze inna kwestja, posiadająca co prawda tylko teoretyczne znaczenie i nie mogąca wpłynąć na ważność wzorów (23), (32), podlegających kontroli doświadczalnej. Wiadomo¹⁾, że ciało zanurzone w cieczy zachowuje się wobec sił dążących do zmiany jego prędkości ruchu, jak gdyby jego masa była powiększona; ujawnia się w tem bezwładność cieczy otaczającej, biorącej udział w ruchu. Jeżeli chodzi o kulę, poruszającą się w cieczy idealnej, powiększenie masy równa się połowie masy cieczy, wypartej przez kulę. Gdy chodzi o kulę, wykonywającą wahania w cieczy lepkiej, doliczyć trzeba jeszcze wyraz dodatkowy, analogiczny do poprawki występującej wówczas we wzorze Stokesa. Nawet jeżeli pominiemy tę poprawkę, w każdym razie „masa pozorną“ 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 wyrównywania się energii kinetycznej (21). Pytamy dalej: czy nie spowoduje ono błędów, jeżeli wyznaczamy masy lub „ciężary cząsteczkowe“ substancji rozpuszczalnych metodami kryoskopijnymi i podobnymi sposobami, związanymi z prawami ciśnienia osmotycznego?

Można łatwo wykazać, że wspomniane zjawisko nie może mieć wpływu ani na dostrzegalne ruchy Browna, które nie zależą od masy cząstek (por. § 18), ani na sposoby wyznaczania ciężarów cząsteczkowych w roztworach. Na razie nie widzimy możliwości doświadczalnego rozstrzygnięcia, czy prędkość C obliczać wypada

z wzoru (21) przy wprowadzaniu masy rzeczywistej, czy też pozornej. Pewne okoliczności, związane z zasadą ekwipartycji Maxwella, przemawiają za pierwszą ewentualnością, ale nie będziemy na tem miejscu zajmowali się ich roztrząsaniem, gdyż cała kwestja na razie jest pozbawiona znaczenia praktycznego; odsyłamy do artykułu¹⁾, gdzie rzecz ta jest obszerniej przedstawiona.

§ 28. Pomiaru 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 Δx . Ten materiał doświadczalny przytoczyłem w pierwszych pracach o tym przedmiocie, jako poparcie kinetycznej teorii ruchów Browna. Teorja ta wszakże wyjaśniła równocześnie, że pojęcie prędkości nie daje się tutaj wogóle stosować, natomiast stosunek $\Delta x^2/t$ posiada wartość określoną, wyznaczyć się dającą.

Pierwsze ścisłe pomiary z tego punktu widzenia wykonał Seddig²⁾, stosując metodę migawkowych, w regularnych przedziałach co $1/10$ 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 zadawalną, wobec znacznej niepewności w wyznaczaniu temperatury.

Mniej więcej w tym samym czasie V. Henri³⁾ badał ruchy cząstek emulsji kauczuku drogą zdjęć kinematograficznych i stwierdził proporcjonalność przesunięć do pierwiastka czasu; były one jednak znacznie mniejsze, niż wzór teoretyczny wskazuje. Bardzo możliwe jest, że spowodowane to zostało, jak sądzi Svedberg, przez zbyt mały odstęp między szkłem przedmiotowym i przykrywkowym, co by musiało powiększyć opór przeciwdziałający ruchom

¹⁾ M. Smoluchowski, Księga pamiątek. Uniw. Lwowskiego, 1911 [tom niniejszy, str. 209; *przyp. wyd.*].

²⁾ M. Seddig, Phys. Zeitschr. 9, p. 465, 1908.

³⁾ V. Henri, C. R. 146, p. 1024, 1908; 147, p. 62, 1908.

⁴⁾ Patrz np. H. Lamb, Hydrodynamics, pp. 115, 584.

cząstek. Niekorzystne wrażenie tych badań zostało szybko zatarte przez świetne potwierdzenia teorii, których dostarczyły systematyczne i staranne pomiary, wykonane przez Perrina i jego współpracowników ¹⁾. Metoda polegała na obserwacji ruchu cząstek (zawieszin gumiguty lub mastyksu) i znaczeniu ich pozycey w jednakowych odstępach czasu w przyrządzie rysunkowym. Kontrolowano przytem wpływ wszystkich czynników zmiennych, występujących we wzorze (28). Tak np. proporcjonalność wychyleń do pierwiastka czasu uwydatnia się w serii pomiarów, wykonanej przez Chaudesaiguesa, które przedstawione są w niniejszej tabliczce. Pierwsza jej kolumna podaje przeciąg czasu obserwacji, druga średnie przesunięcia doświadczałne, trzecia wartości, obliczone na podstawie założenia proporcjonalności do $\sqrt{t}$:

t	Δx dośw.	Δx obl.	t	Δx dośw.	Δx obl.
30	6·7		90	11·8	11·6
60	9·3	9·46	120	13·95	13·4

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

Rodzaj emulsji	$\mu \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^4$	$M \cdot 10^{15}$	n	$N \cdot 10^{-11}$	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. moczn.	1·3	5·50	750000	100	78	Perrin ²⁾
VI gumiguta w glicer.	125	0·385	290	100	64	Bjerrum
VII „ w wodzie	1	0·367	246	1500	68·8	Perrin

¹⁾ J. Perrin, C. R. 146, p. 967, 1908; 147, pp. 475, 530, 594, 1908; 149, p. 549, 1909; 152, pp. 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.

²⁾ Pomiary tu podany nie odnosi się do ruchu postępowego, lecz do obrotowego, o czem bliżej w § 29.

Wobec olbrzymich różnic czynników μ i M , zgodność wypadkowych liczb N jest bardzo zadawalniająca; zbliżają się one również do najprawdopodobniejszej, w inny sposób znalezionej wartości $N = 6·05 \cdot 10^{11}$, choć istnieje jeszcze pewna różnica między tą liczbą a wartością $N = 6·88 \cdot 10^{11}$, uznaną przez Perrina za najdokładniejszą. Do tej kwestji jeszcze powrócimy w §§ 32, 35.

Z późniejszych badań nad tym przedmiotem zasługują na uwagę prace Svedberga i Inouye'go ¹⁾ nad koloidalnymi roztworami złota, wykonane przy pomocy ultramikroskopu. Dowiodły one, że ruchliwość cząstek o jednakowej 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, w założeniu kształtu kulistego. Natomiast w roztworach starszych, lub sporządzonych metodą zarodników, występowały wielkie, do 47%, dochodzące odchylenia. Svedberg domaczył to przekonywająco tem, że takie cząstki tworzą gąbczaste skupienia, złożone z mniejszych ziarenek, więc współczynnik oporu musi być większy niż podaje prawo Stokesa. Jednak i w tych pomiarach proporcjonalność przesunięć do pierwiastka z czasu sprawdzała się bardzo dokładnie, 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
Δx dośw. . . .	3·1	4·5	5·3	6·4	7·0	7·8
Δx obl.	3·2	4·4	5·4	6·2	6·9	7·6

Poważne źródło niepewności we wszystkich wspomnianych pomiarach tworzy okoliczność, że wielkość promieni cząstek oraz przesunięć znajdowano jako wypadkową pomiarów, odnoszących się do całej gromady cząstek. Zastosowanie wzoru (28) jest zatem tylko wtedy usprawiedliwione, jeżeli wszystkie cząstki są jednakowe; pod tym względem nawet staranne i mozolne metody frakcjonowanego centrifugowania, używane przez Perrina, nie dają pełnej gwarancji. Dlatego za postępowanie uważamy metody, wprowadzone w pracach

¹⁾ Th. Svedberg, K. Inouye, Arkiv f. Kemi, Svensk. Ak. 19, 1911; Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912.

Zanggera, Böhi'ego, Ettenreicha, Nordlunda¹⁾, 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 prac było dokładne obliczenie liczby N ; autorowie dla niej otrzymali wartość $N = 6 \cdot 10^{28}$. Ettenreicha pomiary zawierają niewyjaśnione jeszcze źródła błędów, gdyż średnie przesunięcia Δx okazały się inne, o kilka procentów mniejsze, w kierunku pionowym niż w kierunku poziomym²⁾. Pomiary Nordlunda są spaczane poważną wadą, t. j. użyciem naczynia zbyt ciasnego (odstęp ścian 4μ), co musiało spowodować znaczne powiększenie oporu i uniemożliwić teoretyczne zużytkowanie podanych liczb. 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 cząstek kulistych. Rozważania teoretyczne, uogólnione w formie wzoru (48), mają jednak, jak już wspominaliśmy, znaczenie o wiele ogólniejsze; możemy je również stosować do ruchów cząstek o odmiennym kształcie oraz do ruchów obrotowych. Interesujące jest porównanie kilku tego rodzaju zjawisk.

Łościoowe pomiary nad cząstkami wydłużonymi, kształtu pręcików, zostały wykonane przez Przibram³⁾. Autor ten obserwował ruchy martwych okazów drobnoustroju *bacillus subtilis*, który tworzy sztywne łańcuchy, mające kształt pręcików, mniej więcej 0.16μ grubości, a kilka lub kilkanaście razy większej długości. Pozyce ich wyznaczał w przyrządzie rysunkowym w taki sposób, że z tych danych można było wyznaczyć oddzielnie ruchy składowe środka ciężkości pręcików w kierunku osi, oddzielnie w kierunku prostopadłym, oraz wreszcie kąty obrotu. W celu porównania z wzorem ogólnym (48) Przibram obliczał współczynniki oporu,

¹⁾ 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.

²⁾ [Por. prace następujące: Ph. Frank, Ann. d. Physik. Bd. 52, p. 323. 1917. R. Fürth, Ann. d. Physik, Bd. 59, p. 409. 1919; przyp. wyjd.]

³⁾ K. Przibram, Sitzgsber. Wien. Akad. 121, II, p. 2339, 1912; 122, II, p. 1895, 1913.

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 bakterii), obracanymi w cieczach lepkich (gliceryna, olej rycynowy). Jako przykład podajemy zestawienie wyników, odnoszących się do ruchu obrotowego, w którym a/b oznacza stosunek długości pręcików do ich grubości, $\Delta\alpha$ zaś 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
$\Delta\alpha$ dośw. .	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 $N = 8.05 \cdot 10^{28}$; 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 $N = 5.63 \cdot 10^{28}$, ale wątpić można, czy poprawka ta jest dokładna. W każdym razie zgodność z wzorem teoretycznym jest zaskakująco dobra, jeżeli uwzględni się wielkość możliwych błędów doświadczalnych. To samo odnosi się do ruchów postępowych, przy których przesunięcia osiowe były oczywiście o wiele większe niż poprzeczne.

Pierwsze obserwacje ruchów obrotowych wykonał już przed kilku laty Perrin¹⁾, obserwując duże ziarna mastyksu (średnica $2a = 13\mu$), zawieszone w roztworze mocznika. Obroty ziarn poznawano przy pomocy pewnych cech przypadkowych; wynosiły one średnio 14.5° na minutę, z czego wynika na podstawie wzoru (49) liczba $N = 6.5 \cdot 10^{23}$, w 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 uzasadnione. Odnosi się on tylko do

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

M. Smoluchowski, II.

obrotu ciała posiadającego jeden stopień swobody ruchu około osi stałej, nie zaś do osi o kierunkach zmiennych w przestrzeni. W razie osi swobodnych ów wzór można stosować tylko w przybliżeniu, gdy kąty obrotu są bardzo małe; zdaje się, że warunek ten w doświadczeniach Perrina był dostatecznie spełniony.

§ 30. Ruchy Browna cząstek zawieszonych w gazach. Zdaje się, że pierwszy Bodaszewski w r. 1882 spostrzegł istnienie ruchów Browna cząstek zawieszonych w gazach (dymy salmiaku, tytoniu); powtórzył jego doświadczenia Lehmann¹⁾. Obserwacje te zostały zapomniane; zwróciłem na nie 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 cząsteczek gazu nie jest znikomo mała w porównaniu do rozmiarów 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 do rozmiarów cząstek, prawa oporu będą zupełnie odmienne niż w zwykłych warunkach, gdyż opór nie zależy wówczas wcale od współczynnika lepkości, lecz jest proporcjonalny do przekroju i do prędkości cząsteczkowej. W tym przypadku rozważanie upraszcza się o tyle, że nie potrzeba wcale odwoływać się do równań hydrodynamiki; można opór bezpośrednio obliczyć, jako skutek uderzeń cząsteczek o ciało poruszające się; wówczas normalny Maxwellowski rozkład prędkości cząsteczekowych w gazie otaczającym nie doznaje dostrzegalnych zmian wskutek ruchu owego ciała. Każde uderzenie powoduje stosunkowo drobne odchylenie kierunku ruchu, odbywającego się przeciętnie z prędkością C ; jeżeli przypuścimy dla uproszczenia, że wielkość wszystkich odchyleń jest jednakowa oraz że długości dróg prostych są jednakowe, łatwo obliczyć można średnią odległość, osiągniętą po n uderzeniach. Nie podajemy rachunku szczegółowego, gdyż uproszczenia powo-

¹⁾ Ł. Bodaszewski, 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.

dują niepewność co do wartości współczynnika wzoru końcowego. Podałem¹⁾ go w postaci:

$$(51) \quad \sqrt{\Delta x^2} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{3H\theta}{N \cdot a^2 \pi \rho c}}$$

gdzie ρ oznacza gęstość, c prędkość cząsteczkową gazu, ale zaznaczyłem wyraźnie, że chodzi tylko o ogólny jego kształt oraz rząd wielkości, które też istotnie zgadzają się z późniejszymi wynikami. W razie jednak, jeżeli ciśnienie gazu albo rozmiary cząstek są tak duże, że długość drogi swobodnej cząsteczek jest wielkością znikomą w porównaniu do rozmiarów cząstek, ważny pozostaje wzór (28), ten sam jak dla cieczy.

Dla skontrolowania tej teorii podjął Ehrenhaft²⁾ w r. 1907 pierwsze zbadanie ilościowe tego rodzaju zjawisk, obserwując przesunięcia cząstek dymu oraz srebra, rozpylonego łukiem elektrycznym; doszedł do wniosku, że rząd wielkości obserwowanych ($\Delta x = 0.046$ mm na sekundę) odpowiada wzorowi teoretycznemu (51). Była to, co prawda, kontrola dość nieściśła, gdyż opierała się na niepewnej ocenie wielkości cząstek. Obserwacje, wykonane później przez p. de Broglie³⁾, przyniosły dalsze potwierdzenie teorii, gdyż ruchy Browna w pewnym przypadku pozostawały niezmiennie w obrębie ciśnień, od atmosferycznego począwszy aż do 10 mm. rtęci, a przy dalszym rozrzedzaniu znacznie wzrastały, co tłumaczy się zmniejszaniem oporu występującego według (51), gdy długość drogi swobodnej staje się porównywalna z rozmiarami cząstek.

§ 31. Pomiary Millikana i Fletchera. Dokładniejszych danych dostarczyły dopiero badania, podjęte, gdy kwestie te nabrały znaczenia ze względu na słynne doświadczenia Millikana⁴⁾, służące do określenia naboju elektronowego. Wiadomo, że metoda Millikana polega na porównaniu prędkości ruchu elektrycznie naładowanej kropelki oliwy, gdy opada pod samym wpływem ciężkości,

¹⁾ M. Smoluchowski, Rozpr. W. M. P. Ak. Umiej. w Krakowie 46, p. 274, 1903. [Tom I, str. 507; przyp. wydz.].

²⁾ F. Ehrenhaft, Sitzgsber. Wien. Ak. 116, II p. 1139, 1907. Patrz także H. Molisch, Sitzgsber. Wien. Ak. 116, I p. 467, 1907.

³⁾ de Broglie, C. R. 148, pp. 1163, 1315, 1909; Radium 6, p. 203, 1909; Phys. Zeitschr. 11, p. 33, 1910; C. R. 154, p. 112, 1912.

⁴⁾ R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 11, p. 1097, 1910; Phys. Review 2, p. 109, 1913.

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; poprawkę, zależną od długości drogi swobodnej λ , obliczał empirycznie, trzymając się formy wzoru teoretycznego podanego w roku 1910¹⁾ przez Cunninghama:

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

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

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

Istnieją tu jeszcze pewne kwestje niezupełnie wyjaśnione, które 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 λ/a ma znaczenie istotne. W tych razach bowiem redukuje się on do wzoru Stokesa albo też do wzoru:

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

którego kształt przewidzieć można nawet bez rachunku, jak już wspominaliśmy, w razie dużej λ . Pozostaje jednak i w tym krańcowym przypadku niepewność co do liczbowej wartości współczynnika A , która zależeć musi od sposobu, w jaki cząsteczki gazu od powierzchni kuli odbijają się, a zatem od stopnia szorstkości jej powierzchni. Gdyby powierzchnia była idealnie gładka i uderzenie sprężyste, byłoby $A = 1.58$; szorstkość powierzchni, czy też nie-

¹⁾ E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. 83, p. 357, 1910; M. Knudsen u. S. Weber, 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, Cambridge, 1912, II. p. 192 [tom niniejszy, str. 195; przyp. wyd.].

sprężystość uderzeń musi powiększyć opór i zmniejszyć wartość współczynnika A .

W ostatniej swojej, ulepszonych metodami wykonanej pracy Millikan¹⁾ otrzymał empiryczny wzór na opór:

$$(55) \quad W = \frac{6\pi\mu a}{1 + \frac{\lambda}{a} \left[0.874 + 0.32 e^{-1.04 \frac{a}{\lambda}} \right]},$$

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 odmiennych wyników; bardzo być może, iż tu także indywidualne właściwości różnych powierzchni odgrywają rolę. Wszystkie te kwestje posiadają to 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 Fletchera²⁾ i polegający na tem, że mierzy się dla tej samej cząstki 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 wznosi się w polu elektrycznym E w myśl równania:

$$Ec - mg = vW$$

podczas gdy pod samym wpływem ciężkości opada według:

$$mg = v'W,$$

otrzymujemy przez dodanie tych równań nieznaną wielkość $B = 1/W$ i podstawiając ją do wzoru (48), dochodzimy do równania:

$$(56) \quad \Delta x^2 = \frac{2H\theta}{Ne} \cdot \frac{v + v'}{E} t.$$

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

¹⁾ R. A. Millikan, Phys. Rev. 1, p. 218, 1913.

²⁾ H. Fletcher, Phys. Rev. 32, p. 251, 1911; 33, p. 81, 1911; Phys. Zeitschr. 12, p. 202, 1911; Radium, 8, p. 279, 1911.

Wyniki pomiarów Fletchera tworzą 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 (w mm. rtęci), w drugiej przeciętne przesunięcia Brownowskie (zmierzone), w trzeciej te same wielkości, obliczone na mocy wzoru (56), wreszcie w czwartej kolumnie liczbę pomiarów.

p	$ \overline{\Delta x} $ dośw.	$ \overline{\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

§ 32. Doświadczenia Ehrenhafta. Podobne doświadczenia jak Millikan, wykonał, nawet częściowo już przed tym autorem, Ehrenhaft¹⁾, używając jednak cząstek znacznie mniejszych, o promieniach od 0·04 do 0·2 μ i stosując metodę obserwacji ultramikroskopijnej. Doszedł przytem do wyników zupełnie sprzecznych z rezultatami prac Millikana. Początkowo utrzymywał, że istnieją nie tylko całkowite wielokrotności pewnej minimalnej, lecz wogóle wszelkie możliwe wartości elementarnego naboju; obecnie zgadza się z Millikanem co do 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 ze zjawiskiem Browna,

¹⁾ F. Ehrenhaft, Sitzgsber. Wien. Akad. 119, p. 815, 1910 i liczne dalsze prace; ostateczny rezultat swych badań autor podaje w obszernem 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.

które kombinuje się z jednostajnym opadaniem lub wznoszeniem się cząstek i które (jak również odstępstwa od prawa Stokesa) w doświadczeniach Ehrenhafta, z powodu małych rozmiarów cząstek, wywiera bezporównania większy wpływ niż w pomiarach Millikana. Znamienne pod tym względem jest twierdzenie Ehrenhafta, że wzór (56), który tak dobrze sprawdzony został przez Fletchera, traci ważność dla cząstek mniejszych niż 0·2 μ . mianowicie tak, że ruchy Browna wprawdzie wzrastają ze zmniejszaniem się promienia, ale wzrastanie w porównaniu do wzoru jest coraz mniej wybitne. Rzeczą całą wymaga bliższego wyswietlenia. Według dotychczasowych naszych wiadomości można przypuścić, że dziwne wyniki badań Ehrenhafta dadzą się w znacznej części, a może całkowicie, wyjaśnić następującymi okolicznościami: 1) Odchylenie postaci cząstek od kuli. Wskazują to zwłaszcza pomiary E. Weissa, który wykazał, że anormalne wartości ruchliwości w polu elektrycznym znajdujemy właśnie dla tych samych cząstek, które okazują anomalje ruchów Browna. Anomalje postaci ziarn zostały stwierdzone w innych doświadczeniach przez Svedberga (§ 28), zapewne też tłómaczą osobliwe wyniki pracy Ettenreicha (§ 28). 2) Niedocenianie wpływu ruchów Browna. Ta okoliczność przedstawia ogólniejszy interes zasadniczy ze względu na zjawisko, którem głównie się zajmujemy. Już w pierwszej pracy zauważyłem, że ruchów rzeczywistych, wykonywanych przez drobną cząstkę, wcale spostrzec nie możemy, gdyż odbywają się ze zbyt wielką (w powiększeniu mikroskopowem) prędkością i w sposób niesłychanie szybko zmienny. Tę samą myśl objaśniła później nieco szczegółowiej pani De Haas-Lorentz (loc. cit., § 16, p. 77). Oceńniamy chwilowe położenie cząstki na podstawie obrazu wzrokowego, który składa się z wrażeń, odbieranych w przeciągu skończonego czasu (około $\frac{1}{20}$ sekundy), zależnego od fizjologicznych właściwości oka. To, co uważamy za obraz cząstki, jest właściwie wynikiem całkowania ruchu Browna w tym przedziale czasu. Rozumie się zatem, że wszelkie pomiary ruchów Browna dają wynik za mały, gdyż oko ludzkie nie potrafi podążyć za drobnymi, szybko przebieganiami zygzakami, 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. Zupełnie naturalny 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 jeszcze bliższego ilościowego zbadania, gdyż ma ona zasadnicze znaczenie dla pomiarów ruchów Browna, zwłaszcza, jeżeli chodzi o cząstki ultramikroskopijne¹⁾.

Rozkład cząstek emulsji w polu ciężkości.

§ 33. Teoria. Rozważania, dotyczące ruchów Browna, opierały się wszystkie na analogji cząstek, zawieszonych w ośrodku płynnym, z cząsteczkami gazowymi, analogji, która wyraża się ilościowo w tem, że energia kinetyczna ruchu postępowego w obu przypadkach musi być jednakowa. Porównanie to nasuwa dalszą konsekwencję, którą prawie równocześnie wypowiedzieli Einstein i autor niniejszego referatu, a której Perrin użył jako podstawy do najściślejszych swych wyznaczeń liczby N . Emulsja, złożona z takich cząstek, pod wpływem ciężkości musi przybrać rozkład analogiczny do rozkładu gęstości w atmosferze ziemskiej. Różnica jest tylko ilościowa, zależnie od ciężaru cząstek oraz od gęstości ośrodka otaczającego, który w przypadku emulsji działa tak, jak gdyby zmniejszał natężenie ciężkości.

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

$$(57) \quad \rho = \rho_0 e^{-\frac{\rho_0 g y}{p_0}}$$

wielkość ta jest:

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

wynosi zatem dla powietrza $h = 5600$ m, dla wodoru $h = 81000$ m a ogólnie jest odwrotnie proporcjonalna do ciężaru cząsteczkowego ω danego gazu. Kula o promieniu a , gęstości ρ , zawieszona w cieczy o gęstości ρ_0 , ma ciężar pozorny $\frac{4}{3}\pi a^3(\rho - \rho_0)g$; mnożąc tę wielkość przez liczbę Loschmidta N , otrzymujemy chemiczny ciężar

¹⁾ Z drugiej strony powinno się także uwzględnić jeszcze inny szczegół natury fizjologicznej, jako możliwe źródło błędów przy wszelkich pomiarach t.j. ruch Browna, wykonywany przez rękę obserwatora, śledzącego ruch cząstek w przyrządzie rysunkowym, lub pozorny ruch Browna, pochodzący od przypadkowych niedokładności w oznaczaniu czasów. Takie subiektywne błędy muszą powiększać średnie odchylenia; powinno się dążyć do oceny ich wpływu.

cząsteczkowy ω cząstki kulistej, jeżeli uważamy ją całą za taką cząsteczkę. Dla liczby cząstek emulsji będzie zatem ważne prawo:

$$(58) \quad \begin{cases} n = n_0 e^{-\frac{\rho_0 g y}{p_0}} \\ h = \frac{H\theta}{N} \frac{3}{4\pi a^3(\rho - \rho_0)g} \log 2. \end{cases}$$

Ten sam wynik można oczywiście także wyprowadzić z równań hydrostatycznych, zważywszy, że cząstki zawarte w 1 cm³ emulsji podlegają sile ciężkości oraz różnicom ciśnienia osmotycznego, wywołwanym przez nierównomierność rozkładu. Ponieważ ciśnienie osmotyczne emulsji rozrzedzonej podlega 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 zatem zmniejszać się według prawa szeregu geometrycznego, jeżeli rzędne y wzrastają według prawa szeregu arytmetycznego. Wyznaczenie empiryczne współczynnika h daje prosty sposób obliczania liczby N , odgrywającej taką fundamentalną rolę w teorii atomistycznej; potrzeba do tego tylko jeszcze znajomości rozmiarów i gęstości cząstek.

§ 34. Pomiary Perrina i jego współpracowników. Teoria ta została skontrolowana przez Perrina¹⁾ i jego współpracowników (Dąbrowskiego, Bjerruma, Bruhata) zapomocą metody doświadczalnej, w zasadzie zdumiewająco prostej. Polega ona na użyciu mikroskopu o znacznem powiększeniu i małej głębokości pola widzenia, tak że tylko cząstki zawarte w pewnej cienkiej warstwie wyraźnie się okazują. Przesuwając tę warstwę wyraźnego widzenia do różnych wysokości y ponad szkiełkiem przedmiotowym, tworzącem dno naczynia napełnionego emulsją i licząc cząstki zawarte w polu widzenia, otrzymujemy liczby doświadczalne, do których wzór (58) powinien się stosować. Ułatwić można liczenie albo przez zastosowanie metody fotograficznej, albo też zacieniając pole widzenia, tak że tylko kilka cząstek równocześnie okazuje się i dodając liczby, otrzymane w szeregu doświadczeń dla tej samej wysokości y . Perrin otrzymał np. przy użyciu pewnej emulsji

¹⁾ J. Perrin w licznych pracach ogłoszonych w Comptes Rendus Paryskiej Akademii, poczynawszy od r. 1908. Patrz § 16, § 28.

gumiguty, bardzo jednorodnej, o promieniach ziarn $a = 0.212 \mu$, następujące liczby n (zestawione z liczbami odpowiedniego szeregu geometrycznego):

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

Są to zresztą nie liczby bezpośrednio odczytane, lecz wartości przeciętne, wynikające z policzenia 13000 ziarn. Widzimy, że zgodność z prawem wykładniczym rozkładu jest niemal zupełna; rozumiemy, że na tej podstawie Perrin mógł oprzeć najdokładniejszą kinetyczną metodę wyznaczania liczby N . Następujące zestawienie daje 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	$\mu \cdot 10^3$	$V \cdot 10^{25}$	$\rho - \rho_0$	$N \cdot 10^{-23}$	Obserwator
gumiguta w wodzie . . .	1	100	0.80	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	Dąbrowski
gumiguta w glicerynie . .	125	242	-0.0314	7.2	N. Bjerrum
" w wodzie podchłodzon. $\theta = -9^\circ \text{C}$	2	225	0.196	7.17	Bruhac
" 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 teorii kinetycznej. Jest to istotnie najprostsza i najdokładniejsza dotychczas znana metoda kinetyczna wyznaczania liczby N , przewyższająca znacznie nie tylko dawne sposoby obliczania, stosowa-

wane przez Loschmidta, Lorda Kelvina i innych, ale też wszystkie nowsze metody kinetyczne. Dotychczas tylko metoda elektryczna Millikana (która wyznacza nabój elektronowy a w następstwie, zapomocą stałej Faradaya, także liczbę N) może skutecznie z nią współzawodniczyć albo raczej, zdaniem mojem, nawet ją przewyższa¹⁾. Perrin uważa za właściwy wynik średni swych pomiarów, wykonanych 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 odmiennymi metodami otrzymanych, zdziwiłaby z pewnością Loschmidta, który musiał zadowolnić się grubo przybliżonem podaniem potęg dziesiętnych, charakterystycznych dla tej liczby; zgodność tę uważałby za najwybitniejszy dowód teorii kinetycznej. Dzisiaj takich dowodów już nie potrzebujemy i raczej pytamy, skąd pochodzi pozostała jeszcze różnica. Z tego punktu widzenia zwrócimy jeszcze uwagę na pewne trudności doświadczalne, tkwiące w tych metodach.

Po pierwsze, wybór substancji, nadających się do takich doświadczeń, jest dosyć ograniczony, gdyż cząstki emulsyj przylepiają się zazwyczaj do ścian przy zetknięciu, więc cała „atmosfera“ cząstek zostaje absorbowana przez dno naczynia. Dotychczas tylko gumiguta i mastyks okazały się praktyczne, gdyż zawieszone w wodzie i pewnych innych roztworach nie okazują owej wady. Główną trudność jednak stanowi sporządzenie emulsji zupełnie jednorodnej i dokładne wyznaczenie rozmiarów ziarn. Perrin wielkie pod tym względem czynił starania; najlepsze jego emulsje były wynikiem kilkuniesięcnej pracy frakcjonowanego centryfugowania, ale mimo wszystko nie znamy stopnia ich jednorodności, gdyż metodą Perrina nie wyznacza się rozmiarów pojedynczych cząstek, lecz tylko pewne przeciętne liczby.

§ 36. Plan nowej metody. Sądzę, że pod tym względem można by ulepszyć znacznie metodę tu omawianą, obserwując, zamiast rozkładu całego zbiorowiska ziarn emulsji, tylko ruchy jednej cząstki i wykreślając statystykę jej pobytu w różnych wysokościach ponad dnem naczynia. Wszak właściwym czynnikiem, przeciwdziałającym skupieniu się wszystkich cząstek na dnie naczynia, są ruchy

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

Browna; każda cząstka przebywa wprawdzie stosunkowo najbardziej w dolnych warstwach, ale wznosi się też niekiedy samodzielnie do większych wysokości; prawdopodobieństwo pobytu w pewnej wysokości będzie oczywiście określone tym samym wzorem (58)¹⁾. Zastępując zatem obserwacje 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 od wpływu przypadkowych niejednorodności ziarn emulsji i dokonywamy analogicznego postępu, jakiego dokonał Millikan, obserwując, w pomiarach naboju elektronowego, ruch pojedynczych opadających kropelek, zamiast ruchu całego obłoku mgły, jak to czynił Sir J. J. Thomson. Łączy się z tem jeszcze inna korzyść: nie ulega wątpliwości, że pewien warunek zasadniczy rachunku jest wówczas 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 oczywiście uwzględnić się także w rozdziale cząstek (58); 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 takie badanie daje zatem nowy sposób skontrolowania prawa van't Hoffa.

§ 37. Badania nad emulsjami skoncentrowanymi. Westgren²⁾ 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 wydaje się równie możliwem, na pewnej

wadzie badania Westgrena; nie używał on mianowicie emulsji ściśle jednorodnych. Zrozumiałe jest, że w emulsji niejednorodnej, zawierającej cząstki o różnych rozmiarach, większe gromadzą się w warstwach głębszych; może to wytworzyć zmienność całkowitej liczby cząstek n , znajdujących się w różnych poziomach, znacznie większą niż w emulsji jednorodnej, a zatem zjawisko, przeciwnie poprzednio omawianemu. Że w pomiarach Westgrena musi tkwić jakaś wada zasadnicza, wskazuje zwłaszcza fakt, że, zależnie od wielkości cząstek emulsji, otrzymywał on różne wartości liczby N . Nikt zapewne nie zgodzi się na ryzykowny wniosek, który autor stąd wyciąga: że prawo o równomiernym rozdziale energii kinetycznej jest nieściśle; nie można też przyjąć sposobu, w jaki Svedberg usiłuje pogodzić swoje wyniki z twierdzeniami Westgrena. Nie ulega to bowiem wątpliwości, że istnienie jakiegobądź potencjalnych sił międzycząsteczkowych musiałoby uwzględnić się w jednaki sposób w metodzie pola grawitacyjnego i w metodzie nierównomierności rozkładu. Zdaje się, że pozorne siły pochodzenia hydrodynamicznego, wywołane przez obecność osrodka, na których istnienie zwróciłem uwagę, musiałyby również wpływać, albo też nie wpływać, w jednakowy sposób na obadwa zjawiska. Przypuszczenia te zostały w ostatnich czasach stwierdzone przez badania Constantina i Perrina; 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 to Svedberg podawał. Kwestja 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 wdzięczne pole do dalszych badań systematycznych około bliższego stwierdzenia natury sił międzycząsteczkowych, które ujawniają się w zboczeniach od prawa van't Hoffa. Może wyjaśnią one właściwy mechanizm zjawisk koagulacji roztworów koloidalnych, problemat do dziś dnia zagadkowy.

Ogólna teoria fluktuacji około stanu równowagi.

§ 38. Ogólny wzór dla fluktuacji spółrzednych. W rozważaniach teoretycznych poprzednich rozdziałów opieraliśmy się głównie na znanych oddawna poglądach teorii kinetycznej gazów i na oczy-

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

²⁾ A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Akad. 9, Nr. 5, 1913; Zeitschr. f. phys. Chem. 88, p. 151, 1913; J. Perrin, C. R. 158, p. 1168, R. Constantin, C. R. 158, pp. 1171, 1341 (1914).

wistej analogii między cząstkami emulsji a cząsteczkami gazowymi; osiągnięte wnioski kontrolowaliśmy na każdym kroku, przy pomocy badań doświadczalnych, służących za namacalne ich sprawdziany.

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

Obecnie, przechodząc do teorii fluktuacji w ogólniejszej postaci, zmuszeni jesteśmy powołać się na pewne twierdzenia z zakresu owej nauki, nie wchodząc zresztą bliżej w kwestję ich uzasadnienia. Chodzi tu głównie o słynne twierdzenie Boltzmanna, które w nieco odmiennym sformułowaniu tworzy ważny składnik mechaniki statystycznej Gibbsa i które zwłaszcza przez Einsteina¹⁾ 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 „systematem kanonicznym”. To znaczy: jeżeli ciało jest systematem mechanicznym, którego chwilowy stan 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 obszarze

$$q_1 \dots q_1 + dq_1, \quad q_2 \dots q_2 + dq_2, \quad \dots p_1 \dots p_1 + dp_1, \\ p_2 \dots p_2 + dp_2 \dots p_n \dots p_n + dp_n,$$

wynosi

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

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

Wyobraźmy sobie obecnie, że jedną z tych współrzędnych jest pewien parametr geometryczny ciała, podlegający obserwacji (jak

¹⁾ Patrz np. A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, p. 371, 1906; 22, p. 569, 1907.

odległość środka ciężkości, kąt, objętość i t. p.), którego *odchylenie od normalnej najprawdopodobniejszej wartości* oznaczmy przez ϵ . Prawdopodobieństwo, ażeby ten parametr chwilowo posiadał wartość leżącą między ϵ a $\epsilon + d\epsilon$, bez względu na wartości innych zmiennych, otrzymamy, całkując dP względem zmiennych w całym obszarze możliwych wartości, co oznaczmy przez

$$P(\epsilon) d\epsilon = \int_{d\epsilon} dP.$$

Wyrażenie to przybiera prostą postać, jeżeli potrafimy znaleźć taką siłę $F(\epsilon)$, której dodatkowe wprowadzenie do danego układu przetworzyłoby go na układ „astatyczny”. Nazwiemy taki układ astatycznym, który nie okazuje stałej równowagi, tak że wszystkie wartości ϵ są równie prawdopodobne¹⁾:

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

Mamy wówczas przez zastosowanie poprzedniego twierdzenia:

$$P_0(\epsilon) d\epsilon = C d\epsilon = \int_{d\epsilon} A e^{-\frac{N}{H\theta} [E + F(\epsilon) d\epsilon]} dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots dp_n = \\ = P(\epsilon) d\epsilon e^{-\frac{N}{H\theta} F(\epsilon) d\epsilon}.$$

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

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

Prawdopodobieństwo pewnego odchylenia ϵ zależy zatem wyłącznie od pracy, potrzebnej do przesunięcia do danej pozycji; ponieważ $N/H\theta$ jest liczbą bardzo dużą, wynoszącą (w temperaturze 0° C) $0.25 \cdot 10^{14}$, więc prawdopodobieństwo to maleje nadzwyczajnie szybko z wzrostem tej pracy. Odchylenia, którym odpowiada praca większa niż

¹⁾ Wystarczy też „quasi-astatyczność”, polegająca na tem, że wszystkie odchylenia ϵ są przybliżenie równie prawdopodobne; czyli że różnica $\frac{F(0) - P(\epsilon)}{P(0)}$

jest mała w takim obszarze wartości ϵ , w którym wyrażenie $\frac{N}{H\theta} \int_0^\epsilon F(\epsilon) d\epsilon$ osiąga duże wartości.

10^{-12} ergów, będą stosunkowo rzadkie; zatem jest rzeczą zrozumiałą, że istnienie fluktuacyj tylko w pewnych specjalnych warunkach wogóle dostrzec można.

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

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

gdzie $k = H/N$. Einstein istotnie wyprowadził ów wzór prosto 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 szczególnych. Niektóre specjalne zastosowania twierdzenia (61) poznaliśmy już w poprzednio omówionych przykładach. Za typowy możemy uważać stan równowagi stałej, pochodzący stąd, że w rozwinięciu funkcji $\chi(\varepsilon)$ na szereg potęgowy znika wyrażenie, zawierające pierwszą potęgę ε ; miarodajne pozostaje wyrażenie kwadratowe:

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

Prawo rozkładu odchyień przypadkowych parametru ε staje się wówczas identyczne z prawem błędów Gaussa. Przykład tej kategorii poznaliśmy we fluktuacjach gęstości gazu lub koncentracji roztworu około wartości przeciętnej.

Przykład stałej równowagi wyższego rzędu, $\chi(\varepsilon) = b\varepsilon^4$, przedstawia omówiona również opalescencja gazu lub roztworu w stanie krytycznym. Odmianą wnoszenie się cząstek emulsji ponad dnem naczyń, w polu grawitacyjnym, odpowiada funkcji linijowej $\chi(\varepsilon) = b\varepsilon$; zachowanie trwałej równowagi umożliwiające jest tutaj tylko przez dodatkowy warunek, mianowicie nieprzekraczalność dna naczyń. Do rzędu fluktuacyj około pozycji równowagi, które można wyznaczyć przy pomocy prawa błędów Gaussa, należy pewne zjawisko, którego istnienie przepowiedziałem w r. 1908¹⁾, a które niedawno przez Mandelstama zostało bliżej zbadane, t. j. chropowatość powierzchni cieczy. Rozumiemy łatwo, że powierzchnia, odgraniczająca jedną ciecz od drugiej lub od gazu, nie jest nigdy mate-

matycznie płaska i gładka; wskutek ruchów cząsteczek muszą bezustannie powstawać nierówności przypadkowe. Powstanie takich zmarszczek falowych jest połączone z wykonaniem pracy względem napięcia powierzchniowego; jej wartość jest oczywiście proporcjonalna, przy danej długości fal, do kwadratu amplitudy fali oraz do współczynnika napięcia powierzchniowego. Średnie amplitudy zmarszczek będą zatem tem większe, w myśl wzoru (61), im mniejsze jest napięcie powierzchniowe, muszą więc osiągnąć wartość największą w punkcie krytycznym, w którym, jak wiadomo, napięcie to znika. Istnienie tych drobnych zmarszczek musi objawić się doświadczeniem tem, że, obok odbicia regularnego, występuje pewne nieregularne rozpraszanie światła padającego. W zwykłych warunkach będzie ono znikome, ale w stanie krytycznym powierzchnia musi stać się biała. Mandelstam ujął te rozważania w formę matematyczną, posługując się pewnymi wzorami Lorda Rayleigh, służącymi do obliczania własności optycznych chropowatych powierzchni. Doświadczenia Mandelstama, wykonane przy użyciu podwójnych mieszanin cieczy, w bliskości ich krytycznego punktu rozpuszczalności, stwierdzają istotnie owe przypuszczenia oraz zgadzają się także z wnioskami ilościowymi, wynikającymi z teorii matematycznej.

Innym rodzajem fluktuacyj, należącym do tej samej kategorii, są wahania igły magnesowej, 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 geometryczną, ale dla małych wychyleń przybiera kształt funkcji kwadratowej. Wahania te będą tylko wówczas dostrzegalne, jeżeli chodzi o bardzo drobne ciała, zawieszone w cieczy lub gazie. Wówczas, zależnie od współczynników magnesowania, od natężenia pola i rozmiarów cząstek, można urzeczywistnić wszelkie możliwe przypadki, poczynwszy od ustawienia prawie zupełnie równoległego cząstek w kierunku linii sił (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 przez układ cząstek zawieszonych w polu magnetycznym, np. podwójne załamanie i dychroizm, występujące w roztworach koloidalnych wodorotlenku żelaza (Majorana, Cotton i Mouton) lub w zawiesinach pewnych minerałów sproszkowanych (Meslin,

¹⁾ M. Smoluchowski, Rozpr. W. M. P. Ak. Umiej. w Krakowie, 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.

Chaudier). Występuje tu również pokrewieństwo takich zjawisk z ogólną atomową teorią para- i diamagnetyzmu.

Nie wchodząc w omawianie niektórych dalszych zjawisk¹⁾, po części już dostrzeżonych [podwójne załamanie w dymie salmiaku (Zeeman), zjawiska optyczne w ciekłych kryształach (Lehmann, Mauguin)], po części przewidzieć się dających [automatyczne zmiany kształtu długiego cienkiego włókna i t. p.], zajmijmy się jednym jeszcze przykładem, który z innego względu okaże się interesujący: automatycznymi wahaniami torsyjnymi zwierciadełka, zawieszono 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 to prawo 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 „precyzja” pozycji równowagi określona jest przez twierdzenie, które można łatwo wyprowadzić, że średnia praca wychylenia równa się wielkości $H\theta/2N$, zatem średnie wychylenie wynosi:

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

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 0.1μ i długości 100 cm, tak że zjawisko to powinno być przystępne pomiarom doświadczalnym. Analogiczne zjawiska powinny występować, jeżeli pewna cząstka podlega sile sprężystej, działającej wzdłuż pewnej osi i skierowanej ku pewnej pozycji równowagi; trudno jednak sporządzić sprężynę dostatecznie podatną, aby te wychylenia były dostrzegalne.

§ 40. Fluktuacje innych wielkości fizycznych. Dotychczas ograniczyliśmy się do rozpatrywania przypadkowych fluktuacji współrzędnych geometrycznych danego systemu około pozycji równowagi. Pojęcie fluktuacji stosuje się jednak również do momentów lub prędkości, a daje się także uogólnić i przenieść do innych wiel-

¹⁾ Dalsze szczegóły znaleźć można w artykule: M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1069, 1912 [tom niniejszy, str. 226; *przyp. wyd.*].

kości fizycznych. Jedyny przypadek tego rodzaju, który dotychczas większą wagę zyskał dla fizyki, są to fluktuacje prędkości cząsteczkowych, dane przez słynne prawo 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 podsystematu mechanicznego, ale niema nadziei, żeby udało się wykazać je bezpośrednim sposobem doświadczalnym.

To samo stosuje się do fluktuacji elektryczności. Wszystkie części przewodnika muszą podlegać bezustannym, automatycznym fluktuacjom naboju elektrycznego; ich wartość możemy obliczyć na tej samej zasadzie, jak wahaniaspółrzędnych; wszak polegają one na przesunięciach elektronów. Będzie jednak bardzo trudno wykazać istnienie takich fluktuacji, gdyż bezpośrednie metody elektrometryczne zawodzą z powodów zasadniczych. Można by wprowadzić dowolnie uczulić elektrometr, tak żeby automatyczne fluktuacje potęgowały odpowiadały wychyleniom dostrzegalnym, ale mimo to nie można by było tym sposobem osiągnąć celu tu omawianego, gdyż przy takiej czułości elektrometru automatyczne wahaniaskazówki (czy zwierciadła) elektrometru ujawnią się i ruchy Browna przezeń wykonywane nie zmieniają się wskutek obecności sił elektrycznych.

Obliczenia fluktuacji elektrycznych muszą budzić pewną nieufność; Einstein wykazał, że promieniowanie elektryczne, przez nie wywoływane, czyni zadość prawu Rayleigha, którego wadliwość dzisiaj powszechnie jest uznana. Zdaje się zatem, że (dość ryzykowne *a priori*) przeniesienie zasady ekwipartycji energii z zakresu mechaniki do zjawisk elektrycznych nie jest usprawiedliwione.

Ogólna teoria zjawisk Browna (zmienność fluktuacji).

§ 41. Sformułowanie problemu. Rozważania ostatniego ustępu przekonały nas, że wahaniasjakiegobądź parametru dostrzeganego około wartości normalnej, czyli fluktuacje „odwracalne”, są zjawiskiem zupełnie ogólnym. Równowaga termodynamiczna, która ustala się w systemacie ciał, długo ze sobą będących w styczności, nie jest równowagą bezwzględną, jak to przypuszcza klasyczna termodynamika, lecz statystyczna. Jeżeli zbadamy stan takiego systemu w jakiegobądź chwili, nie znajdziemy tych wartości zmiennych (położenia, temperatury, objętości i t. d.), które odpowiadają

ściśle warunkom równowagi, lecz wartości nieco odmienne. Obserwując przez dłuższy przeciąg czasu, skonstatujemy, że odchylenia od stanu normalnego, najprawdopodobniejszego, występują wprawdzie przypadkowo, ale rozmieszczone są według pewnych prawideł statystycznych, określonych przez wzór prawdopodobieństwa (61) lub przez analogiczne prawa. 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 żadna wogóle pozycja stałej równowagi; wszak zwykły ruch Browna polega właśnie na czasowej zmienności odchyleń, liczonych od dowolnego początku współrzędnych, w razie, jeżeli systemat jest astatyczny.

Podobnie każda wielkość, podlegająca fluktuacjom odwracalnym, musi okazywać rodzaj ruchu Browna; zazwyczaj jednak chodzi o systematy statyczne; zjawisko komplikuje się wówczas przez tendencję, przeciwdziałającą zbyt wielkim odchyleniom od 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 ogólnie wzorowi (61).

§ 42. Ruchy Browna przy współdziałaniu siły sprężystej. Kwestjami temi dotychczas wogóle mało się zajmowano¹⁾. Oprócz najprostszego rodzaju statycznego ruchu Browna i kilku jego modyfikacji, które wywołuje 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 wykonano, choć zdaje się, że nie przedstawiałyby one trudności nieprzezwyciężonych. Najprostszy sposób urzeczywistnienia polegałby na systematycznej obserwacji zwierciadła, zawieszonego na włóknie torsyjnym, o czem już była mowa w § 39. Jeszcze łatwiej byłoby wykonać systematyczne pomiary, odnoszące się do innego przykładu statycznych ruchów Browna: ruchów, okazywanych przez

¹⁾ Jedyne dotychczas prace: M. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. des Sc. de Cracovie 1913, p. 418; Vorträge u. d. kin. Theorie d. Materie u. d. Elektrizität, Leipzig, Teubner, 1914, p. 87. Dodać trzeba dalszą pracę odnoszącą się do czasowej zmienności koncentracji emulsji, w której wykazuje zgodność otrzymanych teoretycznych wyników z pomiarami Svedberga.

cząstkę emulsji w polu ciężkości, ponad dnem naczynia, które zawiera emulsję. Łączy się to z zadaniem, omawianem w § 36, gdzie mowa była o rozkładzie odchyleń od dna, podczas gdy obecnie chodzi o rozkład przesunięć dokonanych w danym czasie. Porównanie z owym przykładem może wyjaśnić niejedyn szczegół następujących rozważań, odnoszących się do pola siły sprężystej, które z zasadniczych względów większą posiadają doniosłość. Ponieważ rozkład fluktuacji przy istnieniu siły sprężystej odpowiada prawu błędów Gaussa, a tem samem normalnemu przypadkowi równowagi termodynamicznej, zatem przykład ten ma znaczenie typowego przedstawiciela statycznych ruchów Brownowskich i dlatego najlepiej nadaje się 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 jego wartości, ale również od orientacji względem położenia normalnego. Odnosząc zatem wszystkie wychylenia do pozycji normalnej równowagi (odznaczającej się największą wartością prawdopodobieństwa), jako początku współrzędnych, oznaczmy przez

$$P(x, x_0) dx$$

prawdopodobieństwo, ażeby cząstka, która wyszła z punktu x_0 , po upływie czasu t znalazła się między współrzędnymi x a $x + dx$. Nie wchodząc w szczegóły, zaznamy krótko ogólny tok myśli, doprowadzający do rozwiązania problemu. Cząstka, która po upływie czasu t ma znaleźć się w odstępnie x , musiała w pewnej chwili poprzedniej θ zająć miejsce a , leżące gdziekolwiek między $-\infty$ i $+\infty$. Z powodu przypadkowości ruchów Browna musi zatem zachodzić równanie funkcyjne:

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

Funkcja P dla dostatecznie krótkich czasów zgadza się z funkcją (32), znaną nam z teorii ruchów Browna, z tą różnicą, że działanie siły sprężystej

$$F(x) = -ax$$

musi powodować przesunięcie współrzędnych x o pewną wielkość, proporcjonalną do tej siły i do czasu. Jeżeli mianowicie współczynnik

ruchliwości wynosi B , tak że przeciętna prędkość, nabyta pod działaniem siły, jest $\alpha x B$, wówczas, w przypadku granicznym krótkiego przedziału τ , ważny będzie wzór:

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

w którym dla skrócenia zamiast αB wprowadziliśmy współczynnik:

$$(66) \quad \alpha B = \beta.$$

Przez wielokrotne zastosowanie działania (65) można utworzyć wyrażenia P dla dowolnej liczby takich przedziałów czasu; przez przejście do granicy dla liczby nieskończenie wielkiej otrzymujemy wzór:

$$(67) \quad P(x, x_0) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}} e^{-\frac{\beta[x-x_0e^{-\beta t}]^2}{2D[1-e^{-2\beta t}]}}.$$

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

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

maleje stopniowo, mianowicie w taki sposób, jak gdyby ruchów Browna wcale nie było. Po upływie dostatecznie długiego czasu wielkość ta będzie znikomo mała, gdyż równie prawdopodobne staną się odchylenia dodatnie jak ujemne. Natomiast przeciętny kwadrat odchylenia, który dany jest przez

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

pozostaje różny od zera; z czasem, gdy wpływ pozycji początkowej x_0 zanika, wzór ten schodzi się ze znanym nam prawem, wyrażającym ogólne prawdopodobieństwo fluktuacji¹⁾:

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

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

Wynika stąd wartość średniego odchylenia czyli fluktuacji średniej, którą oznaczmy przez ξ :

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

Znaczenie tego rachunku upatrujemy głównie w tem, że wzory (67)–(70), wynikające w tak prosty sposób z empirycznie stwierdzonych prawideł ruchu Browna, ilustrują pewne kwestje mechaniki statystycznej, które tworzyły przedmiot sporu ze zwolennikami klasycznej termodynamiki. Widzimy, że ten sam wzór zasadniczy (67) tworzy pomost między przypadkowymi ruchami cząsteczkowymi a regularnym „nieodwracalnym” ruchem, który jest całkowicie określony przez siłę zewnętrzną i tarcie i który wyłącznie obserwujemy w praktyce makroskopijnej.

Bardzo łatwo wykazać przy pomocy naszych wzorów, że

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

To właśnie znaczy, że dla dostatecznie krótkiego czasu t średnie przesunięcie z pozycji początkowej jest bezporównania większe od przesunięcia przeciętnej pozycji cząstki. Natomiast, dla dostatecznie długiego przeciągu czasu, wielkości te są przybliżenie identyczne, jeżeli stan początkowy okazywał odchylenie x_0 bardzo duże w porównaniu do odchylenia średniego ξ , czyli (jak krótko wyrażamy się) jeżeli stan początkowy był bardzo anormalny. W pierwszej zatem chwili panuje zawsze faza przypadkowych ruchów Brownowskich (dodatnich i ujemnych Δx); po niedługim czasie układ porusza się tak, że odstępstwa od przeciętnego ruchu makroskopijnego (nieodwracalnego)

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

można uważać za znikomo małe w porównaniu do przesunięcia całkowitego, jeżeli stan początkowy był bardzo anormalny.

Wyjaśnia to jeden z zarzutów często podnoszonych przeciwko kinetycznemu tłumaczeniu zjawisk nieodwracalnych: pozorną „sprzeczność, tkwiącą w tem, że ruchy, wykonywane przez konserwatywne systematy mechaniczne, są zawsze odwracalne. Naogół systemat, który wyszedł z bardzo anormalnego stanu początkowego, wykonywa ruch makroskopijny, pozornie nieodwracalny i zgodny z wzo-

rem (73); ciepło tarcia wytwarza się kosztem energii potencjalnej; entropja wzrasta. A jednak w każdej chwili systemat porusza się w sposób Brownowski (32) i prawdopodobieństwo dodatniego czy też ujemnego przesunięcia (zmniejszenia się lub wzrostu entropji) jest przybliżenie jednakowo wielkie.

§ 43. Czas powrotu; pozorna nieodwracalność. Choć systemat naogół dąży ku pozycji normalnej równowagi i zwykle mało wychyla się poza obręb średnich fluktuacyj ξ , przecież, jeżeli dostatecznie długo będziemy śledzili jego ruchy, musimy zauważyć także zdarzenia wyjątkowe, połączone z ubytkiem entropji; muszą niekiedy automatycznie występować anormalne odchylenia od pozycji równowagi, podczas których energia potencjalna zwiększa się kosztem jego zawartości cieplnej. Wszak prawo (70) podaje wyraźnie prawdopodobieństwo takiego zdarzenia podczas trwania równowagi statystycznej; stan najbardziej anormalny musi się również niekiedy urzeczywistniać. Co prawda, średnia długość okresu, który upłynie, zanim systemat powróci do anormalnego stanu początkowego, wzrasta w niezmiernie gwałtowny sposób, w miarę jak wzrasta anormalność x_0/ξ stanu początkowego. Ocenę można rząd wielkości takich czasów na podstawie następującego rozumowania. Ponieważ zmiany systematu, który wyszedł z punktu bardzo anormalnego, odbywają się naogół [z pominięciem drobnych wychyleń Brownowskich ¹⁾] przybliżenie zgodnie z wzorem (73), widzimy, że systemat taki, przechodzący przez x , znajduje się w obrębie Δx podczas trwania czasu

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

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

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

¹⁾ Chcąc wyrazić się ściślej, zaznaczamy, że rozpatrujemy przeciętną wartość odchylenia x w przeciągu czasu $\frac{1}{\beta} \left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2$. Otrzymujemy krzywą wyrównaną, wolną od zygzaków Brownowskich.

z tych dwóch równań wynika czas powrotu T :

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

Jak nadzwyczajnie wyrażenie to wzrasta, zależnie od stopnia anormalności stanu początkowego, ilustruje przykład, wymieniony w § 39, do którego łatwo wzór ten można zastosować. Wychylenia promienia światła, spowodowane przez wahania zwierciadełka, wynoszą wprawdzie średnio 5°; daje to miarę obrębu zwykłych ruchów Browna około pozycji normalnej. Ale wychylenia kilkakrotnie większe są tak nadzwyczajnie rzadkie, że nie zdarzy się odchylenie 50° prawdopodobnie ani razu w ciągu całego naszego życia. Rozumiemy zatem, że w praktyce codziennej obserwujemy zawsze tylko zjawiska związane z pozornie nieodwracalnem wzrastaniem entropji, jeżeli chodzi o stany, leżące daleko poza obrębem średnich fluktuacyj; życia nie starczy na to, ażebyśmy doczekali się 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 równouprawnienie czasu wzrastającego i cofającego się. W drugim przypadku wzór ten wyraża prawdopodobieństwo, że podczas trwania równowagi statystycznej systemat, 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 jego dowód, co do którego odsyłamy do rozprawy cytowanej ¹⁾.

Jak już wspomnieliśmy, zadanie wyżej traktowane ma znaczenie szersze, jako typ bardzo ogólnej kategorii zjawisk kinetycznych. Doniosłość jego ocenimy, jeżeli uprzytomnimy sobie dyskusje między zwolennikami atomistyki a zwolennikami termodynamiki w ostatnich dziesiątkach lat ubiegłego wieku. W sposób może najdobitniejszy te przeciwne stanowiska wyraziły się wówczas w polemice między Boltzmannem a p. Zermelo ²⁾, lecz i ta dyskusja to-

¹⁾ M. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie 1913, p. 418 [tom niniejszy, str. 252; *przyp. wyd.*].

²⁾ L. Boltzmann, Ann. d. Phys. 57, p. 773 (1896), 60, p. 392 (1897). E. Zermelo tamże 57, p. 485 (1896), 59, p. 793 (1896).

czyła się na polu nieprzystępnym zarówno dla doświadczeń, jak i dla rachunku. Tu poznaliśmy pierwszy przykład, który nadaje się do ścisłej analizy, opartej o podstawy pewne i doświadczalnie sprawdzone; przykład, na którym skontrolować można słuszność ogólnych zapatrywań, wygłoszonych przez owych autorów. Przekonywamy się, że genialne koncepcje Boltzmanna naogół są słuszne i tylko w niektórych szczegółach wymagają ściślejzego ujęcia¹⁾. Wszystkie zjawiska molekularno-kinetyczne są w zasadzie odwracalne, a nieodwracalność, która w termodynamice odgrywa tak ważną rolę, jest tylko pozorna, jest efektem wywołanym przez to, że czas obserwacji w praktyce nie wystarcza, aby można było zauważyć powrót do stanu początkowego, jeżeli jego anormalność jest znaczna. Miarą anormalności 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 bynajmniej utrzymywać, żeby nieodwracalność wszystkich zjawisk fizycznych w ten sposób tłumaczyć się musiała. Sądźmy, że podciągnięcie zjawisk elektrycznych pod prawa mechaniki statystycznej, jedynie z tego powodu, że zasadnicze prawa ująć można w formę zasady Hamiltona, jest *a priori* bardzo ryzykowne, pomijając nawet sprzeczności z doświadczeniem w dziedzinie promieniowania.

W mechanice statystycznej mamy zawsze do czynienia z systemami skończonymi i posiadającymi skończoną liczbę współrzędnych; tu zaś rzeczy mają się zupełnie inaczej; np. promieniowanie w przestrzeni nieskończoną pociągałoby za sobą już właściwą nieodwracalność wszelkich zjawisk, w których ono występuje. Znamy zresztą kategorię zjawisk, które, przynajmniej według dzisiejszych wiadomości, muszą uchodzić za prototyp właściwej nieodwracalności: promieniotwórczy rozkład atomów. Rozkład ten następuje nie tylko wyłącznie jednokierunkowo, ale wogóle z prędkością niezależną od jakiegobądź do dziś dnia znanych czynników, 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 cząsteczkowo-atomowym, muszą występować fluktuacje; będą one dostrzegalne, o ile udział pojedynczych atomów lub niezbyt dużych grup atomów daje się odróżnić.

Nadzwyczajna czułość metod, stosowanych przy badaniach promieniotwórczych, umożliwia, jak wiadomo, skonstatowanie wahań liczby atomów rozpadających się w jednostce czasu; śledzić nawet można rozkład pojedynczych atomów. Pierwszy zajął się temi zjawiskami Schweidler²⁾ i udowodnił, że ten sam wzór (2), który wyprowadziłem dla prawdopodobieństwa obecności pewnej liczby cząsteczek w danej dziedzinie przestrzeni, stosuje się również do prawdopodobieństwa rozkładu pewnej liczby atomów w danym czasie. Nie możemy na tem miejscu wchodzić w bliższe roztrząsanie nadzwyczajnie zajmujących badań Rutherforda i Geigera, E. Meyera, Campbella i innych badaczy, którzy wydoskonaliли metody doświadczalne i przyczynili się do głębszego teoretycznego poznania tych zjawisk. Wspomnieć musimy jednak jeszcze o niezmiernie interesujących badaniach Joffego i E. Meyera³⁾, którzy niezależnie od siebie, zapomocą znanej metody Millikana, skonstatowali istnienie analogicznych nieco zjawisk fluktuacyjnych przy fotoelektrycznym rozkładzie atomów.

W zakresie zjawisk cieplnych i mechanicznych nie rozporządzamy tak czułymi metodami; stosunkowo drobne fluktuacje, zachodzące w prędkości zjawisk pozornie nieodwracalnych, pozostają naogół niedostrzegalne. Istnieją jednak pewne przypadki, które i tu nadawałyby się do analogicznych badań doświadczalnych, mianowicie zjawiska przesyceń, w których fluktuacja pociąga za sobą efekt podobny do epidemii lub lawiny i tem samem wywiera skutek wielokrotnie powiększony. Do tej kategorii należą: eksplozje, krystalizacja cieczy przechłodzonej, wrzenie cieczy przegrzanej i podobne zjawiska, znane z tego, że nieobliczalny przypadek wielką w nich odgrywa rolę. Istnieją tu już pewne zawiązki teorii (np. prace

¹⁾ Tak np. należy ułożyć pojęcie prawdopodobieństwa, używane przez Boltzmanna 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, broniącej przez niektórych autorów (Planck), iż systemat dąży zawsze do stanu „bardziej prawdopodobnego“.

²⁾ 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).

³⁾ A. Joffé, Münch. Ber. 1913, p. 19, E. Meyer i W. Gerlach, Fortschr. d. Phys. 1913, p. 317.

Tammanna nad jądrami krystalizacji), ale pozostaje jeszcze obszernie pole do systematycznych badań, z punktu widzenia teorii prawdopodobieństwa.

Granice ważności zasad termodynamiki.

§ 45. Wadliwość sformułowania t. zw. 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. Najbardziej 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); „entropja systemu izolowanego nie może z biegiem czasu zmniejszać się“ (Clausius).

Jeżeli rozważymy znaczenie tych twierdzeń, ze stanowiska obecnie przez nas zdobytego, musimy przyznać, że wynik okazuje się fatalny dla termodynamiki dogmatycznej, utrzymującej, że zasada Carnota jest bezwzględnie ścisła. Wszak można bezpośrednio obserwować zjawiska, połączone z automatycznym przetwarzaniem się ciepła otoczenia w energję potencjalną; dostrzegać można zjawiska, odbywające się wbrew twierdzeniu o wzrastaniu entropji (jak automatyczne tworzenie się różnic ciśnienia lub różnic koncentracji, automatyczne wznoszenie się cząstek emulsji wbrew ciężkości i t. p.). Przytem występuje charakterystyczny indeterminizm zjawisk cząsteczkowych w sposób zupełnie wyraźny w owych przypadkach fluktuacji mikroskopijnych. Wykazaliśmy równocześnie powody, dla czego mimo to makroskopijne zjawiska zazwyczaj wydają się zgodne z zasadą determinizmu, objawiającą się w prawach termodynamicznych.

Dawny spór atomistyki z termodynamiką rozstrzyga się zatem tak, że powyższe bezwzględne sposoby formułowania zasady Carnota okazują się niewątpliwie błędne. Klasyczna termodynamika zdaje się jednak być systematem naukowym o bezwzględnej ścisłości i związku twierdzeń i wszyscy jej zwolennicy są przekonani o słuszności twierdzenia, że, gdyby znalazło się choć jedno zjawisko, przebiegające wbrew drugiej zasadzie, wyrażonej w jakiejbyś z powyższych form, cały systemat termodynamiki runąłby.

§ 46. Czy możliwe jest perpetuum mobile? Czy zatem „druga zasada“ jest pozbawiona wartości? Czy możliwe jest t. zw. perpetuum mobile drugiego rodzaju, przyrząd, bezustannie wytwarzający pracę kosztem ciepła otoczenia? Zapewne liczne osoby, zajmujące się badaniem ruchów Browna i podobnych zjawisk, będą skłonne dać odpowiedź twierdzącą na to ostatnie zapytanie. Niektórzy autorowie (Lippmann, Svedberg, Ostwald, Richarz) wyraźnie wyciągnęli takie konsekwencje¹⁾; Svedberg i Lippmann podają nawet fikcyjne konstrukcje przyrządów, mających służyć za perpetuum mobile. Rzecz wydaje się w zasadzie bardzo prosta. Wystarczy, jeżeli w naczyniu, napełnionem emulsją, umieścimy przegrodę zaopatrzoną wentylem. Dozwalającym cząstkom na przechodzenie z jednej strony na drugą, ale nie naodwrot. Musiałaby w nim powstać, sama przez się, różnica koncentracji i zależnego od niej ciśnienia osmotycznego, której użyć można jako bodźca do pędzenia maszyny.

Jeszcze przejrzystsza będzie konstrukcja, jeżeli użyjemy przyrządu, opisanego w końcowym ustępie § 39, ale zamiast zwierciadła umieścimy koło zębate i połączymy z nim zatrzask, dopuszczający tylko obrót koła w jedną stronę. Automatyczne fluktuacje powinny wtedy obracać koło jednostronnie; ciągle okręcanie włókna przedstawiałoby trwałe źródło pracy, które można by wyzyskać za pomocą odpowiedniego urządzenia, połączonego z górnym końcem włókna. Nie chodzi wcale o kwestję trudności technicznej przy wykonaniu przyrządu; niema tu granic nieprzekraczalnych.

Sądzę jednak, że zbudowanie takiego perpetuum mobile jest niemożliwe ze względów zasadniczych; w dwóch wymienionych właśnie przypadkach właściwą przeszkodą jest zasadnicza niemożliwość sporządzenia odpowiednich zatrzasków 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 bardziej już ich własny ruch

¹⁾ 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, Sitzsber. Ges. Naturw. Marburg, 1907, p. 188.

Browna musi się uwydatnić; 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 nagromadzało się w pewnym cieple, wywołując podnoszenie się jego temperatury, a następnie mogło służyć jako źródło pracy. Tak up. między kilkoma w styczności będącymi ciałami A, B, C muszą zachodzić automatyczne fluktuacje zawartości cieplnej¹⁾ i możnaby niewątpliwie przenosić dowolne ilości ciepła z ciała A do ciała C zapomocą pośrednika B , gdyby, obserwując wciąż stan cieplny tych ciał, łączyło się je lub rozłączało w odpowiednich chwilach, gdy właśnie pożądana fluktuacja wystąpiła. Byłoby to istotnie perpetuum mobile, ale funkcjonować mogłoby ono tylko pod nadzorem istoty, znającej w każdej chwili stan owych ciał, oraz zdolnej wywoływać dowolne ich przesunięcia, bez rozproszenia energii. Powracamy tu w nieco zmienionej postaci do słynnej koncepcji „demon” Maxwella. Istota taka mogłaby zresztą również i przy pomocy poprzednio wymienionych przyrządów rozwinąć systematyczną walkę przeciwko zasadzie Carnota. Systemat mechaniczny, rządzony przez demon, wykracza jednak poza obręb mechaniki statystycznej, gdyż nie jest to systemat, podlegający niezmiennym związkom wewnętrznym. Żadne zaś automaty, ani mechaniczne ani elektryczne, nie mogą zastąpić takiego demonu²⁾. Rozważając różne pomysły zbudowania automatycznego perpetuum mobile (drugiego rodzaju), znajdujemy przy bliższym zastanowieniu zwykle błąd, tkwiący w tem, że zapomniano o 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 za dowód niemożliwości per-

petuum mobile. One mają nam tylko uprzystępnąć zrozumienie, dlaczego nie jest możliwe budowanie takiego przyrządu, mimo, że on na pierwszy rzut oka wydaje się uzasadniony, dzięki istnieniu fluktuacji. Za dowód uważamy jedynie rozważania ogólnej mechaniki statystycznej, które, nie czyniąc żadnych specjalnych założeń co do rodzaju badanych systematów, stwierdzają ścisłą ważność zasady Carnota w krańcowym przypadku zmian nieskończenie powolnych, czyli odbywających się w nieskończenie długim przebiegu czasu.

Sądźmy 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; wszak widzieliśmy wogóle, że można zdobyć dowolnie wielki zapas pracy kosztem ciepła otoczenia (§ 42), jeżeli umie się skorzystać z odpowiedniej sposobności. Ale czas, do tego potrzebny, wzrasta tak niespójmiernie z wartością owej energii, że stosunek pracy uzyskanej do czasu zużytego dąży do zera dla nieskończenie długiego czasu

(76)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A}{t} = 0;$$

„dzielność” takiego perpetuum mobile jest zerem.

W tej formie wypowiedziana, zasada Carnota zachowuje swoją ważność, jakkolwiek nie uwydatnia ona wyraźnie właściwego indeterminizmu zjawisk cząsteczkowych; 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 nieuszczuplone, z powodów poprzednio poruszonych. Ale sądźmy, 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 nietylko niezadawalniające ze stanowiska filozoficznego, ale ma tę niedogodność, że niepodobna podać granicy między zjawiskami mikro- a makroskopijnymi. W innych podobnych przypadkach, jak np. w kwestji ścisłości zasad mechaniki, można przynajmniej wymienić wyraźnie

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

²⁾ Nieco obszerniejsze przedstawienie tych rozważań: M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, p. 1078, 1912; Voiträge über d. kinet. Theorie der Materie, 1914, p. 117 [rozprawy XXII i XXV niniejszego tomu; przyp. wyd.].

kryterjum, np. stosunek prędkości ciała poruszającego się do prędkości światła, rozstrzygające o dokładności przyjętych prawideł. Natomiast w zakresie termodynamiki istnieje szereg zjawisk mikroskopijnych, których skutki ujawniają się w sposób niewątpliwie makroskopijny. Przytoczmy tylko np. opalescencję cieczy i gazów, zdolność interferencyjną światła (związaną z szerokością linii widmowych, która na mocy prawa Dopplera zależy od prędkości cząsteczkowych, patrz § 40 oraz wstęp), zależność właściwości magnetycznych i magneto-optycznych od natężenia pola magnetycznego i t. d. Dlatego byłoby wskazane, ażeby wypowiadano twierdzenia termodynamiki w formie skromniejszej i ściślej; ażeby zmieniono strukturę logiczną tej nauki tak, by 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. Nietylko konstatujemy pewne wadliwości dawnej dogmatycznej termodynamiki, ale poznajemy szereg pojęć: średnie fluktuacje, ruchy Browna, czas powrotu, które iluściowo dokładnie określają różnice, zachodzące między rzeczywistością a wyidealizowanym termodynamicznym jej obrazem. Wypada nam jednak na sam koniec jeszcze podkreślić pewien brak zasadniczy tych rozważań, o którym już nawiasowo wspominaliśmy. Punktem ich wyjścia była mechanika statystyczna, w szczególności zasada ekwipartycji energii; wiadomo zaś, że zasada ta wymaga pewnych modyfikacji, które stanowią przedmiot 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 w zjawiskach związanych z drganiami, przede wszystkim w zjawiskach promieniowania oraz drganiach cząstek ciał stałych; przyjąć trzeba, że owe, jako niepodzielne jednostki występujące, ilości energii ε są proporcjonalne do częstości drgań ν , w myśl wzoru $\varepsilon = h\nu$, przyczem $h = 6.5 \times 10^{-27}$ erg. sek. 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 $2 \cdot 10^{-14}$ ergów, zatem atomistyczna struktura energii odgrywałaby znaczniejszą rolę dopiero w razie, gdyby częstość wahań ν zbliżała się do rzędu liczby 10^{13} . We wszelkich zaś przypadkach tego rodzaju, które można bezpośrednio obserwować, ν będzie o tyle mniejsza, cząstki energii będą tak nadzwyczajnie drobne, że nieciągłość zmian energii nie uwydatni się wcale.

Zaprzeczyć jednak nie można, że już samo przeświadczenie, iż istnieją granice ważności naszych twierdzeń, budzi pewne uczucie niepewności; pożądane byłoby odpowiednie uzupełnienie ogólnej teorii fluktuacyj, przyczem zwłaszcza także prawa fluktuacyj elektrycznych bliżej zostałyby wyświetlone. Teoria kwantów otwiera na razie różne możliwości hipotetycznego wykończenia rozpoczętej teoretycznej budowy, w kierunku zjawisk jeszcze nie poznanych. Takie spekulacje mają wartość bardzo wątpliwą, dopóki sama teoria kwantów spoczywa na tak chwiejnych, pod względem logicznym, podstawach jak dzisiaj. Pożądana byłaby 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 fluktuacyj; dobrze jest, że widzimy cel, ku któremu w dalszym ciągu dążyć należy.