

XXIX. ZARYS KINETYCZNEJ TEORJI RUCHÓW BROWNA I ROZTWORÓW MĘTNYCH.

(Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności w Krakowie. T. XLVI. Serja A. 1906; str. 257—281).

§ 1. Ruch, polegający na dygotaniu i trzęsieniu się, który odbywają drobne, w silnem powiększeniu jeszcze widzialne cząstki, znajdujące się w stanie zawieszenia w cieczach, były często badane od r. 1827, w którym zwrócił na nie uwagę botanik Robert Brown, aż do dzisiaj; a jednak zjawisko to nie zostało jeszcze dostatecznie objaśnione. Żadna z pomiędzy różnych proponowanych teoryj nie przyjęła się powszechnie. Niepewność ta pochodzi częściowo z niedokładności danych doświadczalnych, gdyż dotychczas ograniczano się przeważnie do obserwacyj jakościowych; w znacznej mierze wynika też z różnych nieporozumień teoretycznych i z braku ścisłej teoryj matematycznej.

Ażebym temu choć częściowo zaradzić, wypracowałem już przed kilku laty teoryję kinetyczną tego zjawiska, która wydawała mi się najprawdopodobniejszą; wyników dotychczas nie ogłosiłem, chcąc je naprzód sprawdzić ściślejszemi pomiarami doświadczalnemi. Tymczasem jednak dyskusja nad tym przedmiotem została znówu otwarta przez dwie prace teoretyczne Einsteina¹⁾, w których autor oblicza przesunięcie drobnych cząstek, jakie powstać musi wskutek ruchu molekularnego i wnioskuje ze zgodności z obserwacyjami ruchów Browna o kinetycznej ich naturze. Odnalazłem we wzorach Einsteina część moich wyników i ostateczny jego rezultat, choć otrzymany zupełnie odmienną metodą, zgadza się najzupełniej z moim. Dlatego podaję moje rozumowania, zwłaszcza, że moja metoda wy-

daje mi się przejrzystsza i dla tego bardziej przekonująca niż metoda Einsteina, która nie jest wolna od zarzutów. Łącząc z tem dyskusję innej teoryj oraz materiału faktycznego, przez dawniejszych badaczy nagromadzonego, która, jak sądzę, przemawia wyraźnie za kinetyczną interpretacją tych zjawisk. W końcu pracy podaję kilka uwag co do związanej z tym przedmiotem teoryj t. zw. zawiesin koloidalnych.

I.

§ 2. Wyniki dotychczasowych doświadczeń dają przedewszystkiem wskazówki negatywne, wykluczające różne sposoby tłumaczenia, które a priori wydają się możliwe.

Sądzę, że następujące fakty można uważać za pewne¹⁾:

1) Powszechność zjawiska Browna. Ogromna liczba najróżnorodniejszych substancyj sproszkowanych została zbadana (zwłaszcza przez Browna, Wienera, Cantonię, Gouyego); wszystkie okazywały owe ruchy, jeżeli cząstki proszku były dostatecznie małe; tak samo zachowują się mikroskopijnie małe kropelki cieczy, a nawet bańki gazu (np. w wydrążeniach w minerałach, napełnionych cieczą). Gouy powiada: „Le point le plus important est la généralité du phénomène. Des milliers de particules ont été examinées et dans aucun cas on n'a vu une particule en suspension qui n'offrit le mouvement habituel“.

Szybkość ruchów jest tem większa, im cząstki są mniejsze;

¹⁾ Prace w tekście wspomniane są objęte następującem zestawieniem literatury: Brown: Pogg. Ann. 14, p. 294 (1828); Cantoni: Nuovo Cimento 27, p. 156 (1867); Rendic. J. Lomb. 1, p. 56 (1868), 22 (2) p. 153 (1889); Dancer: Proc. Manch. S. 9, p. 82 (1869); Felix Exner: Drude Ann. 2, p. 843 (1900); S. Exner: Wien. Sitzgsber. 56, p. 116 (1867); Gouy: J. d. Phys. 7, p. 561 (1888); Comptes Rendus 109, p. 102 (1889); Jevons: Proc. Manch. Soc. 9, p. 78 (1869); Kolaček: Beibl. 13, p. 877 (1889); Maltézos: Ann. Chim. Phys. 1, p. 559 (1894); Comptes Rendus 121, p. 303 (1895); Meade Bache: Proc. Amer. Phil. Soc. 33 (1894), Chem. News 71, p. 47 (1895); Mensbrugge: Pogg. Ann. 138, p. 323 (1869); Muncke: Pogg. Ann. 17, p. 159 (1829); Nägeli: Münch. Sitzgsber. 1879, p. 389; Quincke: Naturf. Vers. Düsseldorf 1898, p. 28; Beibl. 23, p. 934 (1898); Regnaud: J. d. pharm. (3) 34, p. 141 (1857); Fr. Schultze: Pogg. Ann. 129, p. 366 (1866); Spring: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 19, p. 204 (1900); Wiener: Pogg. Ann. 118, p. 79 (1863).

¹⁾ Drude Ann. 17, p. 549 (1905), 19, p. 371 (1906).

przy średnicy większej niż 0.004 mm są one niedostrzegalne. cząstki ledwie jeszcze w mikroskopie widzialne poruszają się nadzwyczajnie szybko. Wiener podaje liczby przybliżone $v = 0.0005 \frac{\text{mm}}{\text{sek}}$ dla

średnicy 0.0016 mm , $v = 0.0023 \frac{\text{mm}}{\text{sek}}$ dla średnicy 0.0010 (przeciętnie).

F. Exner na podstawie nieco ulepszonej metody mierzenia podaje $v = 0.0027, 0.0033, 0.0038 \frac{\text{mm}}{\text{sek}}$ dla średnicy $0.0013, 0.0009, 0.0004 \text{ mm}$

(w temperaturze 23°). Sprzeczne są wyniki różnych badaczy co do wpływu substancji cząstek. Gouy (podobnie też Jevons) twierdzi, że cząstki jednakowej wielkości poruszają się z mało różniąciami się prędkościami, bez względu na rodzaj substancji i bez względu na to, czy ciało jest stałe, ciekłe czy gazowe. Cantoni utrzymuje, że chemiczna natura ciała wywiera pewien wpływ (Ag szybciej niż Fe, Pt niż Pb i t. p.). Zauważyć trzeba tu jednak, że oczywiście niektóre substancje łatwiej zmiażdżyć się dają na drobny proszek niż inne; niewiadomo, o ile Cantoni to źródło błędów ominął. W każdym razie wynika ze spostrzeżeń, że natura substancji tylko podrzędną odgrywa rolę.

Bezsprzecznie istnieje jednak wyraźna zależność od rodzaju cieczy; mianowicie ruchy są najwyraźniejsze w wodzie i w cieczach o znacznej ruchliwości, mniejsze w cieczach bardziej lepkich (Gouy), a bardzo słabe w tak lepkich jak oliwa, gliceryna, kwas siarkowy. W wyższej temperaturze (50°), gdy lepkość gliceryny zmniejsza się, ruchy także stają się wyraźniejsze (F. Exner). Cantoni twierdzi, że alkohol, benzyna i eter mniej są czynne od wody, podczas gdy Muncke przeciwnie w alkoholu większą znajduje ruchliwość cząstek.

§ 3. W związku z powszechnością zjawiska jest jego niezmiennosc w czasie. Prawie wszyscy badacze na to zwracają uwagę, że ruch trwa bez zmniejszenia, dopóki cząstki unoszą się w cieczy; tylko cząstki, które osiadły na dnie lub na ścianach, zwykle przestają się poruszać. Z tej ostatniej przyczyny łatwiej śledzić przez dłuższy czas ruch cząstek o gęstości prawie równej gęstości cieczy (mastyka, gumiguta) niż materiałów ciężkich, szybko się osadzających. Pozorne ustawianie ruchu wskutek dodatku soli (Jevons) tłumaczy się skupianiem i osadzaniem się cząstek spowodowanym, jak wiadomo, przez takie dodatki (Maltézos, Gouy, Spring).

Cantoni, obserwując preparat zamknięty między szkiełkami pod parafiną, nie zauważył żadnej zmiany w ciągu całego roku¹⁾.

§ 4. Nadzwyczaj charakterystycznym rysem jest niezależność ruchów od warunków zewnętrznych. Próbowano najróżniejszych czynników bez żadnego skutku. Tak np. nie wpływa na nie pokrycie cieczy szkiełkiem, zapobiegającym parowaniu (Wiener, Cantoni, Gouy i inni), nie wpływa umieszczenie o miejscu spokojnym, bez wstrząśnień (Exner, Gouy, w kąpeli w jednostajnej temperaturze (Gouy), trzymanie tygodniami w ciemności (Meade Bache), gotowanie cieczy przez godzinę (Maltézos), nie wpływa wykluczenie promieni cieplnych ani wogóle barwa światła, ani zmiana napięcia jego w stosunku 1:1000 (Wiener, Gouy). Jedyne o tyle okazuje się skutek silnego oświetlenia, że z czasem podnosi temperaturę cieczy, a szybkość ruchów wzrasta z temperaturą, zwłaszcza w cieczach bardzo lepkich (F. Exner).

Felix Exner zmierzył w pewnym przypadku (w wodzie) powiększenie prędkości z $0.00032 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ w 20° do $0.00051 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ w 71° .

§ 5. Co do wytłumaczenia tego zjawiska wynika przedewszystkiem z § 4, że trzeba odrzucić wszelkie teorie przyjmujące zewnętrzne źródło energii, zwłaszcza przypuszczenie nasuwające się nasamprzód, że przyczyną ruchów są prądy konwekcyjne cieczy, powodowane przez nierównomierność temperatury. Ponadto utwierdzają nas w odrzuceniu tego ostatniego tłumaczenia także proste rozważania co do mechanizmu prądów konwekcyjnych: ruch musiałby w wodzie ustać zupełnie w temperaturze 4° , podczas gdy on w rzeczywistości trwa aż do zera z mało zmniejszoną prędkością (Meade Bache). Nakrycie cieczy szkiełkiem i zmniejszenie grubości warstwy cieczy tym sposobem do drobnej części milimetra musiałoby nadzwyczajnie zmniejszyć ruchliwość; doświadczenie jednak nie wykazuje ani śladu tego zmniejszenia.

Prosty rachunek dowodzi, że trzeba by różnicy temperatury rzędu 100.000° w różnych punktach preparatu odległych o 1 cm , ażeby w tych warunkach wywołać prąd konwekcyjny o prędkości odpowiadającej pomiarom § 2-go. W naczyniach większych rozmiarów

¹⁾ Dodanie żelatyny wstrzymuje ruchy, co się tłumaczy powiększeniem lepkości albo raczej może strukturą roztworów żelatynowych (Wabenstruktur, Bütschli). Podobnie można też wytłumaczyć pewne analogiczne zjawiska obserwowane przez Quincke'go.

oczywiście powstaną takie prądy, ale ruchy regularne, przez nie wywołane, wspólne większej liczbie cząstek, odróżnić się dają natychmiast pod mikroskopem od owych nieregularnych poruszeń indywidualnie różnych każdej cząstki, które stanowią właśnie ruch Browna.

Zauważę wreszcie, że maksymalne różnice temperatury w otoczeniu zupełnie czarnej cząstki kulistej, wystawionej na bezpośrednie promieniowanie słońca, są ułamkiem współczynnika $\frac{ca}{k}$ (c = promieniowanie słońca, a = średnica cząstki, k = przewodnictwo cieplne), który w założeniu $a = 10^{-4}$ cm, k (woda) = 10^{-3} , wynosi $\frac{1}{300}$ stopnia.

To wystarczy, w związku z tem, co przedtem powiedziano, do odrzucenia teorii Regnaulta o powstawaniu prądów w otoczeniu każdego ciała wskutek absorpcji promieni na jego powierzchni.

Niezależność ruchów Browna od oświetlenia dowodzi tak samo nieużyteczności hipotez Kolačka i Quinckego. Pierwsza z nich znajduje wytłumaczenie ruchów w analogji z ruchami radjometru, a druga w analogji z różnymi bardzo ciekawymi perjodycznymi ruchami włoskowatemi, badanymi przez Quinckego. Trudno jednak wogóle dopatrzeć się bliższego podobieństwa owych ruchów włoskowatych (periodische Ausbreitungerscheinungen), występujących tylko w pewnych razach (oliwa w roztworze mydła, alkohol w roztworze solnym i t. p.) jako zjawisko wyjątkowe, z ruchami Browna, które są zjawiskiem regularnym i od substancji ciałek niezależnym; trudno także zrozumieć sposób, jak i dla czego ma się odbywać owo perjodyczne rozprzestrzenianie się cieplejszych warstw cieczy ponad zimniejsze na powierzchni ciałek, które według hipotezy ma powodować ich ruch. Nię można zresztą zaprzeczyć, że dostatecznie silne oświetlenie mogłoby wywołać jakieś ruchy termiczne (a może nawet radjometryczne), tylko będzie to co innego aniżeli ruch Browna.

§ 6. Pozostają zatem tylko teorie przyjmujące wewnętrzne źródło energii. Między nimi trzeba odrzucić hipotezę istnienia sił odpychających między cząstkami (Meade-Bache) np. sił elektrycznych (Levons), ponieważ one mogłyby tylko wywołać pewne ugrupowanie cząstek, ale nie bezustanny ich ruch a zwłaszcza, ponieważ istnienie takich sił stanowiłoby nową zagadkę.

Zapatrywanie, że mamy tu do czynienia z objawami sił włoskowatości nie da się również utrzymać. Maltézos przyjmuje, że

przyczyną ruchu są drobne zanieczyszczenia zakłócające równowagę tych sił a podobnie też rozumuje Mensbrugghe, powołując się na ruch kamfory po wodzie. Ale jak wytłumaczyć, że umyślne zanieczyszczenie cieczy żadnego na ruch nie wywiera wpływu i że także ciała zupełnie nierozpuszczalne (diament, grafit, metale itd.) ruszają się; że ruch nie ustaje z czasem, gdy różnice zanieczyszczenia wyrównały się? Mikroskopijne bańki gazu w cieczach, zamkniętych w minerałach, dawno musiały osiągnąć stan równowagi napięć włoskowatości, a jednak ruszają się.

II.

§ 7. Przechodzimy do teorii kinetycznych, które przyjmują energję cieplną jako właściwy czynnik zjawiska. Śledząc zjawisko to pod mikroskopem, odnosimy bezpośrednio wrażenie, że podobnie przedstawiać się musi ruch drobin cieczy. Nie jest to drganie, ani też ruch postępowy, lecz niustanne trzęsienie się albo, jak Gouy powiada, mrowienie się (fourmillement). Cząstki zakreslają nieregularne zygzaki, wychylając się we wszystkich kierunkach, jak gdyby popychane przez przypadkowe uderzenia niewidzialnych molekuł: mimo tego gorączkowego ruchu tylko powoli oddalają się od pozycji początkowej. Istotnie liczni autorowie (Wiener, Cantoni, Renard, Boussinesq, Gouy) tłumaczyli zjawisko jako naczynny dowód naszych teoryj o ruchu cząsteczek.

Można je wtedy jeszcze w dwojaki sposób interpretować. Wiener i Gouy przypuszczali, że w przestrzeniach rzędu [0.001 mm]³ ruchy cząsteczek są mniej więcej równoległe i że te ruchy są wskazywane przez ciałka; może to też miał na myśli S. Exner, mówiąc o małych prądach (Strömchen), posuwających te ciałka. Do tej teoryj powrócimy później (§ 19); tak samo do zarzutu przeciwko niej podniesionego (Maltézos), że hipoteza równoległości ruchów w przestrzeniach [0.001 mm]³ nie da się pogodzić z ich niezależnością w większych odstępach.

Obecnie rozważymy najprostszy sposób tłumaczenia kinetycznego, mianowicie że ruch Browna powstaje wskutek przypadkowych uderzeń drobin cieczy, udzielających ciałkom odpowiednich prędkości w coraz to innych kierunkach.

Nägeli sądził, że zbija tę teoryję, wykazując, iż prędkość, udzielona cząstce wielkości 0.003 mm wskutek uderzenia z inną cząsteczką może

wynosić tylko $2.10^{-8} \frac{mm}{sek}$. coby się pod mikroskopem wcale spojrzeć nie dało, a dalej twierdząc, że przeciętne uderzenia działające ze wszystkich stron przeciętnie muszą się zniósć.

§ 8. Jest to taki sam błąd rozumowania, jak gdyby człowiek uprawiający grę hazardową (n. p. rzucanie kostki) sądził, że nigdy większej straty ani też większego zysku mieć nie będzie, niż wynosi stawka na jeden rzut. Wiemy dobrze, że szczęście i nie-szczęście zwykle niezupełnie się równoważą; że im dłużej gra trwa, tem większa jest przeciętna suma albo wygrana albo stracona. Pouczające jest obliczenie tego przykładu, w założeniu równego prawdopodobieństwa korzystnych i niekorzystnych rzutów. Rozważając wszystkie możliwe kombinacje, łatwo sprawdzić, że prawdopodobieństwo otrzymania m korzystnych, $n - m$ niekorzystnych rzutów, to znaczy otrzymania ostatecznej nadwyżki $(2m - n)$ wynosi:

$$\frac{n!}{2^n m! (n - m)!}$$

Stąd znajdujemy wartość przeciętnego zboczenia w jedną lub drugą stronę:

$$v = 2 \sum_{m=-\frac{n}{2}}^n \frac{2m - n}{2^n} \binom{n}{m},$$

jeżeli dla uproszczenia liczbę n przyjmiemy za parzystą. Wyrażenie to można przekształcić przez zastosowanie twierdzenia dwumianowego w formę dogodniejszą:

$$(1) \quad v = \frac{n}{2^n} \binom{n}{\frac{n}{2}},$$

która dla dużych liczb n przechodzi w

$$(2) \quad v = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}$$

Prawda zatem, że jedno proste uderzenie cząsteczki m , poruszającej się z prędkością c , o kulę M rozmiarów 0.003 mm udzieli jej prędkości nadzwyczaj małej:

$$C = \frac{mc}{M},$$

a przeciętna składowa w kierunku osi X będzie jeszcze nieco mniejsza. Zważywszy jednak, że kula M w gazach dozna 10^{10} ude-

rzeń na sekundę a w cieczach nawet 10^{20} uderzeń, które przeważnie się zniósą, ale zawsze jeszcze pozostawią według (2) dodatni lub ujemny nadmiar blisko 10^8 lub 10^{10} uderzeń, dochodzimy do wniosku, że kula M nabrałaby prawdopodobnej prędkości rzędu 10^2 (w powietrzu) lub $10^4 \frac{mm}{sek}$ (w wodzie) w kierunku X lub w przeciwnym.

§ 9. Rachunek ten dowodzi mylności zarzutu Nügeliego, ale ostateczny wynik liczbowy jest również daleki od prawdy, ponieważ nie uwzględniliśmy dwóch czynników: a) że bezwzględna wartość przyrostu lub ubytku prędkości przy uderzeniu jest zależna od prędkości C , którą kula M już posiada, a powtóre b) że liczba uderzeń wstrzymujących, ze wzrostem prędkości C musi przeważać ponad liczbą uderzeń przyspieszających prędkość C . Oba czynniki przeciwdziałają nieograniczonemu wzrastaniu prędkości C , a ostateczny rezultat, który bezpośrednio przewidzieć można na podstawie znanych zasad teorii gazów, jest, że przeciętna energia kinetyczna kuli M (jej środka masy) wyrównywać się musi z energią kinetyczną cząsteczek m cieczy. Wyrównanie tej wielkości, według twierdzeń Maxwella i Boltzmanna, jest bowiem warunkiem charakterystycznym dla równowagi cieplnej, co jest bezpośrednio zrozumiałe, gdyż ciała M przedstawiają jakoby molekuly jakiejś wieloatomowej substancji rozpuszczonej w ośrodku, będą się zatem zachowywały jak cząsteczki gazu w odpowiedniej temperaturze.

Przeciętną prędkość C ciała M możemy zatem obliczyć według znanego wzoru dla prędkości cząsteczek rozmaitych gazów:

$$(3) \quad C = c \sqrt{\frac{m}{M}},$$

z czego się otrzymuje prędkość $0.4 \frac{cm}{sek}$ w założeniu, że średnica kuli M wynosi $2R = 0.001 \text{ mm}$, a jej gęstość 1. Jak pogodzić ten wynik z pomiarami doświadczalnemi, które dały rezultat $C = 3.10^{-4} \frac{cm}{sek}$?

Sprzecznosc tę podniósł F. Exner, uważając ją za poważną przeszkodę teorii, a zapewne też inni badacze dali się nią odstraszyć od kinetycznych hipotez. A jednak wytłómaczenie jest bardzo proste. Wszak ruchu tak drobnego ciała, odbywającego się z prędkością

$0.4 \frac{cm}{sek}$, nie potrafilibyśmy śledzić wzrokiem w mikroskopie 500 razy

powiększającym. To, co widzimy, jest średnią pozycją cząstki, popychanej z powyższą prędkością, 10^{20} razy na sekundę, w coraz to innym kierunku. Środek masy jej będzie zakreślał drogę dziwnie zygawkowatą, składającą się z kawałków prostych, bezporównania krótszych aniżeli rozmiary cząstki; tylko wówczas, gdy geometryczna suma tych kawałków z czasem osiąga pewną wartość, obserwujemy oddalenie od pozycji początkowej. Druga poprawka, mniejszej wagi, wynika stąd, że nie mierzymy ruchu odbywającego się w przestrzeni, tylko rzut jego na płaszczyznę. Łatwo obliczyć, że rzeczywiste prędkości będą $\frac{4}{\pi}$ razy większe niż zmierzone.

III.

§ 10. Chcąc posunąć dalej analizę, musimy ująć mechanizm uderzeń w formę, nadającą się do badania matematycznego. Kierunek ruchu cząstki M wciąż się zmienia i pod tym względem niema żadnego ograniczenia, podczas gdy bezwzględna wartość prędkości C musi wahać się koło średniej wartości z (3) wynikającej i stosunkowo rzadko oddala się od niej znacznie. Prędkość C można zatem w przybliżeniu przyjąć za stałą, ale kierunek jej będzie zmienny.

Z praw uderzenia kul sprężystych obliczamy, że prędkość normalna do ruchu C , udzielona kuli M przez każde uderzenie, wynosi przeciętnie $\frac{3}{4} \frac{mc}{M}$, to znaczy, że uderzenie powoduje przeciętnie zmianę kierunku ruchu o mały kąt

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{3}{4} \frac{mc}{MC} = \frac{3}{4} \frac{C}{c}.$$

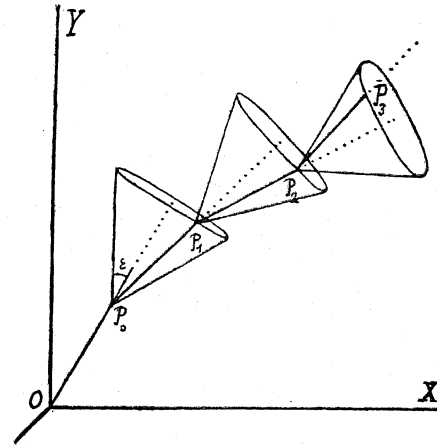
Uderzenia kuli M , o masie bardzo dużej w porównaniu z masą cząsteczek ośrodka m , mają zatem charakter odmienny aniżeli uderzenia cząsteczek gazu. Podczas gdy w teorii gazów zwykle przyjmuje się (choć to nieścisłe), że cząsteczki po każdym uderzeniu obierają z równym prawdopodobieństwem jakiegokolwiek kierunku przestrzeni, tutaj przeciwnie wystąpi nadzwyczajna dążność do utrzymania kierunku ruchu pierwotnego (persistence¹⁾), ponieważ każdorazowa zmiana w kierunku prędkości jest stosunkowo bardzo mała.

¹⁾ Por. Smoluchowski, Rozpr. 46 str. 138 (1906).

Przy dalszem rozważaniu musimy rozróżnić dwa przypadki, zależnie od tego, czy stosunek promienia kuli r do długości drogi swobodnej λ cząsteczek ośrodka jest wielkością małą czy dużą.

Zajmiemy się najprzód pierwszym przypadkiem, gdy stosunek $\frac{r}{\lambda}$ jest mały, który o tyle jest prostszy, że wtedy można zupełnie pominać oddziaływanie ruchu kuli M na rozkład prędkości wśród cząsteczek ośrodka. Wówczas zatem pojedyncze uderzenia stanowią zjawiska zupełnie niezależne; będą one powodowały zboczenie drogi według (4), a skrzywienie drogi może odbyć się z jednakowym prawdopodobieństwem w jakiegokolwiek płaszczyźnie przechodzącej przez kierunek C .

§ 11. Problemat nasz możemy obecnie ująć w formę następującego zadania:



Niech punkty P_0, P_1, P_2, \dots w rycinie przedstawiają miejsca, w których środek kuli M znajdował się w chwilach, gdy ona została potrącona przez jakąś cząsteczkę m i wskutek tego zmieniła kierunek drogi o kąt ε . Przyjmujemy, że długości $OP_0 = P_0P_1 = P_1P_2 = \dots$ są równe sobie i nazywamy je rzeczywistą swobodną drogą l ciała M ; wszystkie możliwe kierunki każdej drogi, jako tworzące stożka

z kątem wierzchołkowym ε , wykreślonym koło poprzedniego kierunku jako osi, uważamy za równie prawdopodobne.

Stawiamy sobie pytanie, jaka jest przeciętna wartość kwadratu odległości Δ_n^2 punktu P_n od początku współrzędnych, którą otrzymamy, jeżeli kolejno punktom P_n, P_{n-1}, \dots, P_1 nadamy wszystkie możliwe położenia.

Dla znalezienia kierunków dróg po sobie następujących wykreślimy kulę jednostkową, a z jej środka O proste równoległe do prostych $OP_0, P_0P_1, P_1P_2, \dots$, przecinające powierzchnię jej w punktach Q_0, Q_1, Q_2, \dots ; kąty $XOQ_0, XOQ_1, XOQ_2, \dots$, oznaczymy literami $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots$, kąty zaś między płaszczyznami XOQ_0 i Q_0OQ_1, XOQ_1 i Q_1OQ_2, \dots przez $\varphi_1, \varphi_2, \dots$.

Wynika stąd szereg równań kształtu:

$$\cos z_n = \cos z_{n-1} \cos \varepsilon + \sin z_{n-1} \sin \varepsilon \cos \varphi_n.$$

Postępując analogicznie względem osi Y, Z , otrzymamy podobnie:

$$\cos \beta_n = \cos \beta_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \beta_{n-1} \sin \varepsilon \cos \psi_n$$

$$\cos \gamma_n = \cos \gamma_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \gamma_{n-1} \sin \varepsilon \cos \chi_n.$$

Jeżeli przesuniemy prostą OQ_n po obwodzie stożka wykreślonego koło OQ_{n-1} jako osi, zauważymy, że kąty $\varphi_n, \psi_n, \chi_n$ różnią się tylko o stałe wielkości, że zatem mieć będziemy: $d\varphi_n = d\psi_n = d\chi_n$. Zmieniając tym sposobem kąt φ_n , otrzymujemy wszystkie równie prawdopodobne wartości dla α_n ; średnia ich wartość będzie:

$$(5) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha_n d\varphi_n = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon.$$

Powróćmy obecnie do naszego zadania. Z definicji wielkości Δ_n^2 wypływa:

$$\Delta_n^2 = \frac{l^2}{(2\pi)^n} \int \{[\cos \alpha_0 + \cos \alpha_1 + \dots + \cos \alpha_{n-1}]^2 + [\cos \beta_0 + \dots + \cos \beta_{n-1}]^2 +$$

$$+ [\cos \gamma_0 + \dots + \cos \gamma_{n-1}]^2\} d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_n.$$

Całkę określającą n -krotne całkowanie kolejne względem $d\varphi_n, \dots, d\varphi_1$ w granicach 0 i 2π , podzieloną przez $(2\pi)^n$, oznaczymy przez J_n . Odłączając $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$ od reszty wyrażenia w nawiasach i stosując (5), otrzymujemy:

$$J_n = J_{n-1} + 1 + \frac{2 \cos \varepsilon}{(2\pi)^{n-1}} \int \{|\cos \alpha_0 + \dots + \cos \alpha_{n-1}| \cos \alpha_{n-1} +$$

$$+ [\cos \beta_0 + \dots + \cos \beta_{n-1}] \cos \beta_{n-1} + \dots\} d\varphi_1 \dots d\varphi_{n-1};$$

całkę z prawej strony podzieloną przez $(2\pi)^{n-1}$, którą nazwiemy C_{n-1} , obliczymy znowu za pomocą stopniowego rozkładania:

$$C_{n-1} = 1 + \cos \varepsilon C_{n-2},$$

co daje wreszcie wynik:

$$(7) \quad J_n = J_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \frac{1 - \cos^n \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon}.$$

Postępując takim samym sposobem dalej z całkami $J_{n-1}, J_{n-2}, \dots, J_1$, otrzymujemy rezultat ostateczny:

$$(8) \quad J_n = n \frac{1 + \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} + \frac{1 - 2 \cos \varepsilon - \cos^2 \varepsilon + 2 \cos^{n+2} \varepsilon}{(1 - \cos \varepsilon)^2}.$$

Ponieważ ε jest kątem bardzo małym, więc kładziemy $\cos \varepsilon = 1 - \delta$, zatem:

$$(9) \quad J_n = \frac{2n}{\delta} + 1 - n \frac{(1 - \delta)^2 - (1 - \delta)^{n+2}}{\delta^2}.$$

§ 12. Należy teraz rozróżnić następujące przypadki:

1) Jeżeli n jest liczbą wprawdzie dużą, ale nie tak dużą, ażeby iloczyn $n\delta$ mógł być wielkością rzędu jedności, wtedy otrzymamy przez rozwinięcie wyrazów (9) przybliżenie $J_n = n^2$, to znaczy:

$$(10) \quad \Delta_n = nl$$

a więc średnia odległość jest równa długości drogi zygzakowatej $OP_0P_1 \dots P_n$. Zatem skrzywienie tej drogi nie wchodzi w rachubę, można ją uważać za prostą.

2) Gdy liczba odcinków rośnie, wchodzi w rachubę poprawka z powodu wyrażenia $n\delta$:

$$(11) \quad J_n = n^2 \left(1 - \frac{n\delta}{3}\right); \text{ to znaczy: } \Delta_n = nl \left(1 - \frac{n\delta}{6}\right).$$

3) Gdy $n\delta$ zbliża się do jedności, przybliżenie to nie wystarcza, trzeba użyć skomplikowanego wzoru (9)

4) Jeżeli wreszcie liczba n jest tak duża, że $n\delta$ jest znacznie większa od jedności, co będzie spełnione we wszystkich przypadkach tutaj omawianych, wynik upraszcza się wskutek związku

$\lim (1 - \delta)^n = \lim e^{-n\delta} = 0$; $J_n = \frac{2n}{\delta}$; otrzymujemy wtedy wzór ostateczny¹⁾:

$$(12) \quad \Delta_n = l \sqrt{\frac{2n}{\delta}}.$$

Wówczas zatem odstęp nie rośnie w stosunku liczby odcinków składowych, lecz w stosunku jej pierwiastka, podobnie jak to się dzieje w analogicznym przykładzie równania (2) i podobnie, jak to udowodniliśmy w Rozpr. Ak. Um. 46, str. 129 (1906) dla odstępów osiągniętych przez cząsteczki gazu po większej liczbie spotkań przypadkowych. Rzeczywiście istnieje związek między obecnym rezultatem a równaniem (32) owej rozprawy, które brzmi $\Delta_n^2 = 2n\lambda^2$. Mianowicie, jeżeli za warunek, że droga cząsteczki już nie może być uważana za prostą i że skrzywienie drogi musi być uwzględnione, uważać będziemy związek $n\delta = 1$, to znaczy, że mniej więcej dla n -go uderzenia następuje zupełna zmiana kierunku²⁾ ($n = \frac{1}{\delta}$), wtedy otrzymamy istotnie na mocy owego równania (32) drogę wypadkową, złożoną z $n\delta$ niezależnych odcinków, z których każdy ma długość $\frac{l}{\delta}$;

$$\Delta_n^2 = 2n\delta \left(\frac{l}{\delta}\right)^2 = \frac{2n}{\delta} l^2, \text{ identycznie z wzorem (12).}$$

Wprowadzając tu obecnie według (3) i (4) wyrażenie:

$$(13) \quad \delta = 1 - \cos \varepsilon = \frac{\varepsilon^2}{2} = \frac{9}{32} \left(\frac{mc}{Mc}\right)^2 = \frac{9}{32} \frac{m}{M},$$

otrzymujemy ostateczny wynik:

$$(14) \quad \Delta = l \sqrt{\frac{64 Mn}{9m}}.$$

¹⁾ Ścisłe biorąc, Δ obliczona nie jest średnią drogą, lecz raczej pierwiastkiem ze średniego kwadratu, który będzie przybliżenie w stosunku liczby $\sqrt{\frac{3\pi}{8}} = 1.085$ od tamtej większy (porównaj Smoluchowski Rozpr. Akad. Um. 46, str. 188 (1906)). Dla uproszczenia nie wprowadzamy jednak tego czynnika, ponieważ chodzi nam tylko o rząd wielkości.

²⁾ Cząstki M będą się zatem zachowywały jak cząsteczki gazu o drodze swobodnej $\frac{l}{\delta} = \frac{32}{9} \frac{c}{n} \sqrt{\frac{M}{m}}$. Wielkość tę można nazwać pozorną drogą swobodną.

Zważając, że długość składowych odcinków l równać się musi ilorazowi prędkości C przez liczbę uderzeń n , których kula M w czasie sekundy doznaje, że zatem $l = \frac{C}{n} = \frac{c}{n} \sqrt{\frac{m}{M}}$, otrzymamy

$$(15) \quad \Delta = \frac{8}{3} \frac{c}{\sqrt{m}}.$$

Zwróćmy tutaj uwagę na dość niespodziewany wynik, że droga zakreślona przez ciało M nie zależy wcale od jego masy, tylko od rodzaju ośrodka i od częstości uderzeń n , związanej z rozmiarami ciała. Wielka masa będzie miała mniejszą prędkość C , ale za to większą dążność do zachowania kierunku swego ruchu i te dwa czynniki równoważą się zupełnie.

§ 13. Zanim postąpimy dalej, rozważmy jeszcze pewien zarzut, który możnaby uczynić założeniem tego obliczenia. Przyjęliśmy, że ciało M zachowuje niezmienną prędkość ruchu C , podczas gdy w rzeczywistości prędkość ta niekiedy wskutek przypadkowych uderzeń będzie wzrastała, czasem też może spaść prawie do zera. Wpłynęłoby to w znaczniejszym stopniu na nasz wynik tylko wówczas, gdyby w przeciągu $\frac{1}{\delta}$ uderzeń, przebytych podczas prostoliniowego ruchu kuli M , prędkość jej spadła do wartości zero albo wogóle poniżej $\frac{mc}{M}$, gdyż to byłoby połączone z zupełną zmianą kierunku ruchu. Możemy ocenić, jak często to może nastąpić, w dwójaki sposób: albo korzystając z rozważań § 8, albo powołując się na prawo Maxwella, $v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$, które określa prawdopodobieństwo prędkości cząstek M , dzięki ich analogji do prędkości cząstek gazowych. Według pierwszego, a zwłaszcza według drugiego sposobu, który jest poprawniejszy, łatwo przekonamy się, że przypadek wymieniony może zdarzać się tylko nadzwyczaj rzadko, tak że uwzględnienie zmian wielkości C nie powoduje zasadniczej zmiany w naszych wzorach.

IV.

§ 14. Przejdźmy obecnie do rozważania drugiej ewentualności, którą poruszyliśmy przy końcu § 10. Jeżeli rozmiary ciała M nie są małe w porównaniu z średnią drogą λ cząsteczek ośrodka, wtedy

uderzeń cząstek m o kulę M nie można już uważać za zupełnie przypadkowe, gdyż warstwy ośrodka otaczające ciało M uczestniczyć będą w pewnym stopniu w jego ruchu. Ruch ten będzie przeciwdziałał nagłym zmianom kierunku ruchu ciała M , a zatem będzie powiększał drogę Δ . Niestety ścisłe obliczenie metodą § 11 nie da się dostosować do tego przypadku, ale możemy ocenić rząd wielkości Δ innym sposobem, mniej ścisłym, ale bardzo prostym.

Ciało M rzucone z prędkością początkową C w ośrodek będzie traciło swą prędkość w owym kierunku początkowym według wzoru:

$$(16) \quad V = Ce^{-\frac{t}{\tau}},$$

gdzie τ przedstawia stosunek masy ciała do współczynnika oporu doznawanego: $\tau = \frac{M}{S}$. Według tego, co powiedziano w § 9, nie traci

ono jednak swej energii kinetycznej, jeżeli C odpowiada wzorowi (3), lecz nabywa równocześnie odpowiednich prędkości przypadkowych, normalnych do kierunku ruchu pierwotnego, tak że prędkość wypadkowa pozostaje przeciętnie niezmienniona. Miarą czasu, podczas którego odbywa się ruch w kierunku pierwotnym, będzie czas relaksacji τ , a miarą drogi w tym kierunku przebytej będzie długość

$\tau C = \frac{MC}{S}$. Możemy zatem ruch ciała M porównać do ruchu cząsteczki gazu posiadającej drogę swobodną $\lambda = C\tau$ i oddalającej się ze swej pozycji pierwotnej po drodze zygzakowatej, złożonej z odcińków tej właśnie długości, o kierunkach przypadkowych. Dla odległości przeciętnej, osiągniętej przez taką cząsteczkę w czasie jednej sekundy, obliczamy zatem, powołując się znów na wzór $\Delta^2 = 2n\lambda^2$, wartość

$$(17) \quad \Delta = C\sqrt{2\tau} = C\sqrt{\frac{2M}{S}} = c\sqrt{\frac{2m}{S}}.$$

Nie będzie to wynik ścisły, albowiem wstawiliśmy $C\tau$ zamiast $C\tau(1 - e^{-1})$, a za to pominęliśmy boczne wychylenie osiągnięte przy końcu czasu τ i pozostająca jeszcze „persistence“ (patrz § 10), ale co do rzędu wielkości powinien być bez zarzutu.

§ 15. Zrobimy próbę na przykładzie §§ 10—13 przedtem rozważonym. Nie można użyć dla S zwykłego wzoru Stokesa (23)

z powodu małych wymiarów ciała M , lecz trzeba opór obliczyć bezpośrednio. Jego wielkość wynika z rozważania liczby uderzeń¹⁾:

$$(18) \quad n = R^2\pi cN$$

i z przeciętnej znniejszenia prędkości C spowodowanej przez każde z tych uderzeń, które obliczone według znanych metod wynosi

$$\frac{2}{3} \frac{m}{M} C.$$

Stąd:

$$(19) \quad S = \frac{2\pi}{3} R^2 \rho c = \frac{2}{3} m n,$$

a zatem:

$$(20) \quad \Delta = c\sqrt{\frac{3}{n}}.$$

Rezultat obecnie osiągnięty istotnie odpowiada zupełnie wzorowi (15), tylko współczynnik liczbowy jest mniejszy, co według tego, co wyżej powiedziano, jest zrozumiałe. Można jednak otrzymać zgodność ścisłą z owym obliczeniem, jeżeli uważać będziemy za czas trwania ruchu prostoliniowego wielkość $\tau = \frac{64}{27} \frac{M}{S}$ i za długość dróg prostoliniowych

$$(21) \quad \lambda = \frac{64}{27} \frac{MC}{S}.$$

§ 16. Na podstawie wzoru (17), zaopatrzonego odpowiednią liczbą poprawką

$$(22) \quad \Delta = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} c \sqrt{\frac{m}{S}},$$

zwrócimy się obecnie znów do zadania w § 14-ym poruszonego. Jeżeli rozmiary kuli M są duże w porównaniu do drogi swobodnej otaczających cząsteczek, możemy użyć do obliczenia oporu zwykłego wzoru Stokesa²⁾

$$(23) \quad S = 6\pi\eta R,$$

¹⁾ Patrz np. Boltzmann, Gastheorie I p. 65.

²⁾ Porówn. np. Lamb, Hydrodynamics p. 552 (1906); Kirchhoff, Mechanik.

skąd wynika w tym razie droga zakreślona przez ciało M w czasie jednej sekundy:

$$(24) \quad \Delta = \frac{8}{9} \frac{c \sqrt{m}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\mu k}}.$$

Wzór ten jest prawie identyczny z rezultatem wyprowadzonym zupełnie odmiennymi metodami w pracach Einsteina¹⁾, różnica polega jedynie na współczynniku liczbowym, który u Einsteina jest mniejszy w stosunku $\sqrt{\frac{27}{64}}$.

Einstein nie uwzględnił wcale możliwości przedtem omawianej, t. j. cząstek tak małych, że nie podlegają wzorowi Stokesa, ale jego ogólny wzór (II w drugiej pracy p. 378) $\Delta = c \sqrt{\frac{2m}{S}}$, który odpowiada naszemu równaniu (17); można także dostosować do tego przypadku, wprowadzając dla S nasze wyrażenia (19) obliczone w § 15; otrzymuje się wtedy oczywiście wzór analogiczny do (15).

Nie będę wchodził na tem miejscu w roztrząsanie bardzo pomysłowych rozumowań, zapomocą których Einstein doszedł do swych wzorów, zauważę jednak, że obie metody przez niego użyte polegają na wnioskowaniu pośredniem²⁾, które nie wydaje się zupełnie przekonującym. W każdym razie zgodność z bezpośrednią metodą tutaj użytą, która lepiej wyjaśnia mechanizm całego zjawiska, należy uważać za pożądane potwierdzenie obu sposobów rachunku.

Drobna różnica w współczynniku liczbowym nie ma znaczenia; tłumaczy się ona upraszczającymi założeniami (np. jednostajnej prędkości C), a w zastosowaniu może chodzić nam tylko o rząd wielkości.

¹⁾ Drude Ann. 17, p. 559; 19, p. 379. Wielkość λ , Einsteina równa się $\frac{\Delta}{\sqrt{3}}$; jego współczynnik $\frac{RT}{N} = \frac{mc^2}{3}$; jego znaki k , P odpowiadają naszym μ , R .

²⁾ Np. przeniesienie praw ciśnienia osmotycznego na cząstki M zawieszono w cieczy i obliczenie szybkości, z którą one przez ciecz dyfundują, lub zastosowanie twierdzenia Boltzmanna (o wpływie sił potencjalnych na statystyczny układ systemów mechanicznych) do siły niepotencjalnej, jaką jest opór doznawany przez cząstkę M w ruchu przez ośrodek, nie jest całkiem wolne od zarzutów.

V.

§ 17. Przejdziemy do zastosowań wzorów (15) i (24) dla wielkości wychylenia ciała M , osiągniętego według teorii kinetycznej w przeciągu jednej sekundy.

Jako najprostsze założenie przyjmujemy, że ośrodek jest gazowy. Wtedy wzór (15) ważny dla dużego $\frac{\lambda}{R}$ przechodzi wskutek (18) w

$$(26) \quad \Delta = \frac{8}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{c}{N}},$$

podczas gdy dla małego $\frac{\lambda}{R}$ mamy wzór (24), który przy użyciu związku $\mu = \frac{\lambda c \rho}{3}$ może być napisany w formie

$$(27) \quad \Delta = \frac{8}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{c}{\lambda R N}} = \left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)^{3/2} \sigma \sqrt{\frac{2c}{R}},$$

gdzie σ przedstawia średnicę cząsteczek ośrodka.

Podstawiając np. $R = \frac{1}{2} 10^{-4} \text{ cm}$, otrzymamy w powietrzu o normalnej gęstości i temperaturze 0° (przyjmując $N = 4 \cdot 10^{19}$, $c = 48500$): $\Delta = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$.

Teoria kinetyczna dowodzi zatem, że ciała zawieszono w gazach muszą okazywać ruch w rodzaju ruchów Browna, ale jeszcze znacznie szybsze aniżeli te, które dostrzegamy w cieczach. Zapewne jednak to zjawisko da się trudniej wyróżnić od prądów przypadkowych i od ruchu opadania, spowodowanego przez ciężkość, aniżeli w cieczach. Prędkość opadania:

$$(28) \quad u = \frac{2}{9} \frac{R^2 g (\rho' - \rho)}{\mu}$$

wynosiłaby w tym razie (przyjmując gęstość ciałek $\rho' = 1$):

$u = 0 \cdot 003 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$, t. j. trzy razy tyle ile owa liczba. Ponieważ jednak

stosunek prędkości zależy od potęgi $\frac{5}{2}$ rozmiarów, zatem już dla niewiele mniejszych cząstek ruch opadania będzie zupełnie zakryty przez ruchy Browna.

Znalazłem istotnie w literaturze wzmianki o takich spostrzeżeniach. Boda szewski¹⁾ opisuje ruchy mikroskopijnych cząstek dymu, salmiaku, dymu wydawanego przez kwasy itp., porównyując je z ruchami Browna i tłumacząc je jako ruchy drobinowe; podobne spostrzeżenia opisał później Lehmann²⁾. Prawdopodobnie chodzi tutaj rzeczywiście o zjawisko omawiane, ale wobec braku ścisłych danych doświadczalnych nie można tej kwestji jeszcze stanowczo rozstrzygnąć.

Z wzorów naszych wynikają wnioski o zależności ruchów od gęstości gazu. Wzór (24), pozostając ważny w naszym przykładzie mniej więcej aż do podwójnego rozrzedzenia, wypowiada niezależność owych ruchów w tym zakresie od gęstości gazu. Przy dalszym rozrzedzeniu jednak wchodzi w grę wzór (26), z którego wynika wzrost ruchów, proporcjonalny do pierwiastka z rozrzedzenia, tak że pod ciśnieniem 1 mm rtęci prędkość już będzie wynosiła $0.03 \frac{cm}{sek}$.

Równocześnie jednak wtedy w znacznie silniejszym stopniu, bo proporcjonalnie do rozrzedzenia, zaczyna wzrastać szybkość opadania, która przy większej gęstości jest stała. Dla dużego $\frac{\lambda}{R}$ wzór Stokesa (23) i (28) przestaje bowiem być ważny; wtedy użyć trzeba wzoru wynikającego z (19):

$$(29) \quad u = \frac{2R\rho'g}{\rho c},$$

który dla ciśnienia 1 mm daje prędkość opadania $1.2 \frac{cm}{sek}$.

Przy użyciu mniejszych cząstek, na przykład cząstek ledwie jeszcze w mikroskopie wyraźnie dostrzegalnych ($R = 10^{-6} cm$), można będzie śledzić bez trudności stadium, któremu odpowiadają równania (15) i (26).

§ 18. W cieczach droga swobodna cząsteczek λ jest tak mała, że bezpośrednia obserwacja cząstek mniejszych od λ jest niemożliwa, zatem tam tylko wzór (24) może znaleźć zastosowanie. W cieczach

¹⁾ Kosmos 7, p. 177 (1882); Dinglers J. 239, p. 325 (1881); Chem. Centrbl. 12, p. 209 (1881).

²⁾ Molekularphysik II, p. 5.

³⁾ Tłómaczy się tem szybkie opadanie pyłów w gazach znacznie rozrzedzonych

więc można a priori oczekiwać tylko przybliżonego jego sprawdzenia co do rzędu wielkości, gdyż nie znamy jeszcze kinetycznego mechanizmu cieczy z taką dokładnością jak gazów; byłoby także możliwe, że pewne założenia, które wprowadziliśmy oprócz drobniejszych uproszczeń, t. j. przyjęcie ciała M za kulę sztywną i pominięcie sił włoskowatości, spowodują tutaj pewne zmiany. Wynik okazuje się jednak lepszym, niż można było spodziewać się ze względu na nieściśłości teoretyczne i na niepewność danych doświadczalnych (zwłaszcza por. punkt 2 poniżej).

Wstawiając dane, tyczące się wody w temperaturze 20° i kuli M o promieniu $R = \frac{1}{2} 10^{-4} cm$, otrzymujemy $\Delta = 1.8 \cdot 10^{-4} \frac{cm}{sek}$; ale nie można jeszcze z tą liczbą bezpośrednio porównać pomiarów doświadczalnych, gdyż ich wynik musi zależeć w znacznym stopniu od wprawy, z jaką obserwator śledzić potrafi drobne wygięcia drogi cząstki M . Wyobraźmy sobie np., że robimy dwa rodzaje fotograficznych zdjęć migawkowych, raz jedno zdjęcie co sekundę, drugi raz jedno zdjęcie co $\frac{1}{10}$ część sekundy. Z tego, co powiedziano w § 12 i § 14, wynika, że suma dróg zakreślonych w drugim przypadku będzie $\sqrt{10}$ razy większa od długości dróg sekundowych, tworzących skrócenie między dziesięcioma zygzakami. Może to też jest przyczyną, czemu F. Exner (§ 2), używając metody doskonalszej niż Wiener, otrzymał liczby mniej więcej 2 razy większe. Przypuszczam, że przykład właśnie przytoczony charakteryzuje górną granicę dokładności metody Exnera i że liczby jego należałoby podzielić przez $\frac{\pi\sqrt{10}}{4}$ (patrz uwagę końcową § 9), ażeby otrzymać drogi sekundowe. Wtedy istotnie otrzymujemy prawie dokładnie liczbę obliczoną tutaj teoretycznie. Upada zatem główny zarzut przeciwko teorii kinetycznej podnoszony, zamieniając się w argument przemawiający stanowczo za nią.

Z faktami znanymi zgadzają się również następujące wnioski teoretyczne:

1. Niezależność ruchu od masy ciałek M i ich substancji, która w naszych wzorach wcale nie wchodzi w rachubę. Jest to istotnie zadziwiające, że najrozmaitsze substancje, bańki gazów i cząstki ciężkich metali poruszają się z prędkościami tego samego rzędu.

2. Wzrost prędkości ze zmniejszaniem rozmiarów cząstek M . Według teorii prędkość powinna być odwrotnie proporcjonalna do

pierwiastka z średnicy, podczas gdy liczby podane przez Wienera raczej odpowiadają pierwszej potędze, a dokładniejsze liczby Exnera potędze $\frac{1}{2}$. Nie można oczekiwać lepszej zgodności, gdyż rzeczywiste rozmiary cząstek tak małych nie są identyczne z rozmiarami ich obrazów w mikroskopie (na co też Exner zwraca uwagę).

3. Szybki wzrost prędkości z temperaturą. Tak np. z liczb podanych przez Exnera wynika stosunek prędkości 1:6 w temperaturach 71° i 20°, podczas gdy wzór (24) podaje wartość 1:8.

4. Zmniejszanie się ruchów w lepkich cieczach (por. § 2) z powodu odwrotnej proporcjonalności do współczynnika lepkości.

Ścisłejsze porównanie wymaga oczywiście obszerniejszych i dokładniejszych badań doświadczalnych i teoria powyższa daje wyraźne wskazówki, w jakich kierunkach one powinny być poprowadzone, ale według obecnego stanu naszych wiadomości jesteśmy niewątpliwie uprawnieni do *zapatrywania się na ruchy Browna jako na dowód prawdziwości hipotez molekularno-kinetycznych fizyki społecznej*.

VI.

§ 19. Pozostają jeszcze do rozważenia niektóre szczegóły tej teorii. Wspomnieliśmy w § 7 o drugim, pozornie odmiennym sposobie kinetycznej interpretacji tych zjawisk, według którego cząstki M są niejako wskazówkami ruchów wewnętrznych w cieczy, odbywających się równolegle w mikroskopijnie małych zakresach. Mimo pozornej różnicy tłumaczenie to okaże się identyczne z powyższą interpretacją tych zjawisk (§ 8—18), jeżeli je ujmiemy w poprawniejszą, ściślejszą formę. Cóż bowiem należy rozumieć przez ruch wykonywany przez ciecz w pewnym elementarnym obszarze? Ruchy cząstek odbywają się w nim z prędkościami rzędu $5 \cdot 10^4$ cm/sek we wszystkich możliwych kierunkach przestrzeni, ale istnieje wspólne pojęcie ściśle określone, t. j. ruch środka masy wszystkich cząstek stanowiących element cieczy i według niego możemy ocenić ruch tej ilości cieczy¹⁾.

Łatwo dowieść, że ruch środka masy dowolnej liczby cząstek odbywa się tak, że energia kinetyczna środka bezwładności równa się przeciętnej energii ruchów pojedynczych cząstek. Przyjmując

¹⁾ Por. n. p. Boltzmann, Gasth. I. p. 133.

mianowicie, że ciało m_1 porusza się z prędkością c_1 , ciało m_2 z prędkością c_2 pod pewnym kątem względem c_1 i że wszystkie kierunki ruchu c_2 są równie prawdopodobne, dochodzi się do rezultatu, że przeciętna energia kinetyczna środka masy $(m_1 + m_2) \frac{C^2}{2}$ jest równa:

$$(m_1 + m_2) \frac{C^2}{2} = \frac{c_1^2 m_1^2 + c_2^2 m_2^2}{2(m_1 + m_2)}$$

a zatem też ogólnie dla n cząstek:

$$(m_1 + m_2 + \dots + m_n) \frac{C^2}{2} = \frac{c_1^2 m_1^2 + c_2^2 m_2^2 + \dots + c_n^2 m_n^2}{2(m_1 + m_2 + \dots + m_n)},$$

skąd z powodu równości mas m wynika:

$$(30) \quad n m C^2 = m c^2,$$

Środek masy elementu cieczy czy gazu porusza się zatem z taką samą prędkością, jak gdyby owa część cieczy była cząsteczką samodzielną, t. j. z prędkością C , obliczoną w § 9. Że ruchu tego nie można bezpośrednio spostrzec, wynika to stąd, że kierunek jego co chwila się zmienia, gdyż wpływa nań każde uderzenie cząstek, należących do elementu, z obcemi, poza nim leżącymi cząsteczkami (w stosunku rzędu $\frac{mc}{MC}$). Wzajemne uderzenia cząstek wewnętrznych między sobą oczywiście nie zmieniają ruchu środka masy. Nabędzie on zatem właśnie takiego ruchu, jaki obliczyliśmy w rozdziałach III i IV.

Jeżeli cząsteczki, należące do elementu cieczy, są wstrzymywane sztucznym sposobem, np. jakąś siłą włoskowatości od rozprószenia się, wtedy ruch ten będzie dalej trwał według praw tam wywiezionych. Jeżeli zaś chodzi o ruchy wewnątrz jednorodnej cieczy, to trzeba zważyć, że cząsteczki rozpierzechną się po krótkim czasie wskutek dyfuzji między resztą cieczy, wskutek czego definicja ruchu elementu cieczy zmieniłaby swe znaczenie.

Nie będziemy się silić, żeby dostosować definicję ruchu elementu cieczy w ścisły sposób do tego ogólnego przypadku; wystarczy, jeżeli zaznaczymy tymczasem, że nie chodzi nam o środek masy cząstek indywidualnie raz na zawsze danych, lecz takich, które znajdują się chwilowo wewnątrz pewnej powierzchni kulistej,

około środka masy zakreślonej. Do punktu tak określonego stosować się będą wszystkie dawniej otrzymane rezultaty.

Widzimy zatem, że ta interpretacja zjawiska Browna różni się od interpretacji przedtem rozwiniętej tylko co do formy, ale nie co do właściwej treści. Korzyścią jej jest to, że zwraca uwagę na charakter ruchów wewnątrz cieczy i gazu odbywających się, owo tłumaczenie zaś zasługuje o tyle na pierwszeństwo, że jest przejrzystsze i bardziej odpowiada aktualnym warunkom doświadczeń.

Zarzut Maltézosa (§ 7) tłumaczy się obecnie w bardzo prosty sposób, ponieważ równoległość ruchów dla małych zakresów przestrzeni jest tylko pozorną, będąc wynikiem obserwacji statystycznej.

§ 20. Tłumacząc ruchy Browna w sposób kinetyczny, nie potrzebujemy oczywiście troszczyć się o źródło energii, gdyż energia rozprószona przez tarcie wewnętrzne ma swe źródło właśnie w energii ruchu cieplnego. Gouy zauważył słusznie, że nieelbyśmy tu sprzeczność z drugą zasadą termodynamiki, gdybyśmy byli w stanie zbierać mechanicznie owe ruchy pojedynczych ciałek. Jest to istotnie jeden z wielu rozmaitych sposobów, jak wbrew owemu twierdzeniu można by uzyskać pracę kosztem ciepła, gdyby nasze środki instrumentalne były dostatecznie doskonałe, sposób o tyle od innych ciekawszy, że nie wydaje się tak zupełnie niemożliwym jak np. chwytanie pojedynczych cząsteczek zapomocą demona Maxwella.

Ciekawe spekulacje nasuwają się też co do zachowania się cieczy w polu elektrycznym albo magnetycznym.

§ 21. Rezultat §§ 14, 15 można też wypowiedzieć w ten sposób, że ciało M , zanurzone w ośrodku płynnym zachowuje się, jak gdyby było samodzielną cząsteczką o energii kinetycznej równej energii cząsteczek ośrodka, a stosunkowo bardzo małej średniej drodze swobodnej, mianowicie według wzoru (21) i (23):

$$(31) \quad \lambda = \frac{32}{81} \frac{MC}{\pi \mu R} = \frac{32}{81} \frac{c \sqrt{m M}}{\pi \mu R},$$

co w naszym przykładzie wynosi dla cieczy: $4 \cdot 10^{-8}$ cm.

Z analogji tej wypływa, że takie cząstki muszą dyfundować przez ośrodek, właśnie wskutek ruchów Brownowskich; na współczynnik dyfuzji otrzymujemy według wzoru $D = \frac{C\lambda}{3}$ (por. Smoluchowski Rozpr. Akad. Um. 46, 1906, str. 137) wyrażenie:

$$(32) \quad D = \frac{32}{243} \frac{m c^2}{\pi \mu R},$$

co w powyższym przypadku daje $D = 10^{-9}$. Istotnie już S. Exner zwrócił uwagę na przenikanie emulsji mastyksowej do czystej wody, które odbywało się nawet wtedy, gdy odgraniczono te ciecze bibułą.

Można tu wprowadzić pojęcie ciśnienia osmotycznego, z którego wyszedł Einstein jako z podstawy rozumowań (Rudes Ann. 17, p. 549); stąd wynika prawo obniżania się prężności pary. Każdy dostatecznie miałki proszek musi zatem być hygroskopijny, już dzięki samej małości ziarenek; w zawiesinach muszą okazywać się zjawiska obniżania punktu krzepnięcia i t. d. Zjawiska te nie będą miały znaczenia praktycznego, gdyż chodzi o różnice nadzwyczaj małe, ale interesujący jest sam fakt, że według teorii niema pod tym względem zasadniczej różnicy między roztworem a zawiesiną.

§ 22. Doprowadza nas to do kwestji t. zw. stałości pseudoroztworów. Można przewidzieć z tej teorii stałość w dwojakim sensie tego wyrazu. Po pierwsze cząstki M muszą rozdzielać się w stanie równowagi pod wpływem ciężkości podobnie, jak to podaje zwykły wzór na ciśnienie atmosferyczne, mianowicie liczba ich v w stanie odległej z od dna naczyńia będzie $v = v_0 e^{-\alpha z}$, gdzie

$$(33) \quad \alpha = \frac{4 \pi R^3 (\rho' - \rho) g}{3 \mu r_0 \theta} = 1.68 \cdot 10^{17} R^3 (\rho' - \rho)$$

(por. Einstein, Ann., loc. cit. p. 376).

Znajdujemy u różnych autorów (Schultze, Cantoni, Jevons, Spring) przypuszczenie mniej lub bardziej wyraźnie sformułowane, że stałość roztworów mętnych może stać w związku z ruchami Browna. Wzór ten jednak dowodzi, że stałość taka, którą nazywamy można rzeczywistą, wskutek wielkości współczynnika α tylko w wyjątkowych razach mogłaby być dostrzeżona dla cząstek widzialnych pod mikroskopem i dopiero w roztworach o znacznie mniejszych cząstkach, np. w roztworach koloidalnych metali (średnica rzędu 10^{-6} cm) może odgrywać pewną rolę.

Tak samo też inny czynnik, który mógłby wywołać przynajmniej pozorną stałość, mianowicie istnienie podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni cząstek rozpostartej (Hardy, Thomson), może uwydatnić się dopiero w cząstkach o rozmiarach poniżej 10^{-6} cm, jak to wykazałem na innem miejscu¹⁾.

Przypuszczam, że lepkość cieczy, powodująca pewną pozorną

¹⁾ Smoluchowski, Rozpr. 43, str. 126. 1908.

stałość, wystarczy, ażeby wytłumaczyć znaczną część tych zjawisk. Tak wynika ze wzoru (28), dla cząstek mastyksu ($\rho' = 1.0067$) o średnicy 10^{-4} cm, prędkość opadania: $u = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$, więc 3 mm na

dzień; zdaje się, że przy zwykłym sposobie obserwowania, w stosunkowo dużych naczyniach, nawet znacznie większe prędkości mogą być zamaskowane przez nieuniknione prądy konwekcyjne.

Zatem drobnymi rozmiarami cząstek można już tłumaczyć, że ich opadania nie spostrzegamy¹⁾, ale daleko większe trudności następuje wytłumaczenie, w jakich warunkach cząstki skupiają się w większe kompleksy (floculation), które potem szybko opadają; to jest jednak kwestja, wychodząca poza obręb pracy niniejszej.

¹⁾ Nie twierzę jednak, ażeby te trzy rodzaje stałości objaśniały wszystkie zjawiska tego rodzaju.

XXX. ZUR KINETISCHEN THEORIE DER BROWNSCHEN MOLEKULARBEWEGUNG UND DER SUSPENSIONEN.

Annalen der Physik, Band 21, 1906; pp. 756—780.

(Bearbeitet nach einer am 9. Juli 1906 der Krakauer Akademie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung).

§ 1. Die viel umstrittene Frage nach dem Wesen der von dem Botaniker Robert Brown 1827 entdeckten Bewegungserscheinungen, welche an mikroskopisch kleinen, in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen auftreten, ist neuerdings durch zwei theoretische Arbeiten von Einstein¹⁾ wieder in Anregung gebracht worden. Die Ergebnisse derselben stimmen nun vollkommen mit einigen Resultaten überein, welche ich vor mehreren Jahren in Verfolgung eines ganz verschiedenen Gedankenganges erhalten hatte, und welche ich seither als gewichtiges Argument für die kinetische Natur dieses Phänomens ansehe. Obwohl es mir bisher nicht möglich war, eine experimentelle Prüfung der Konsequenzen dieser Anschauungsweise vorzunehmen, was ich ursprünglich zu tun beabsichtigte, habe ich mich doch entschlossen, jene Überlegungen nunmehr zu veröffentlichen, da ich damit zur Klärung der Ansichten über diesen interessanten Gegenstand beizutragen hoffe, insbesondere da mir meine Methode direkter, einfacher und darum vielleicht auch überzeugender zu sein scheint als jene Einsteins.

Dem Mangel einer direkten experimentellen Verifikation suche ich teilweise wenigstens durch eine zusammenfassende Übersicht der bisher bekannten Versuchsergebnisse abzuhefen, welche im Verein mit einer kritischen Analyse der verschiedenen Erklärungsversuche deutliche Hinweise darauf zu geben scheint, daß das Brownsche Phänomen in der Tat mit den theoretisch vorauszu sehenden Molekularbewegungen identisch ist. Den Schluß bilden einige Bemerkungen über die Suspensionen (Pseudolösungen), welche mit diesem Gegenstand im Zusammenhange stehen.

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, p. 549, 1905; 19, p. 371, 1906.