# O PEWNEM ZAGADNIENIU KINETYCZNEJ TEORYI ROZTWORÓW

napisał

MARYAN SMOLUCHOWSKI.

Jako podstawę teoryi roztworów przyjmujemy dzisiaj powszechnie tę zasadę, że drobiny ciała rozpuszczonego zachowują się w roztworze zupełnie analogicznie jak drobiny gazu, to jest że posiadają tę samą energię kinetyczną, jakąby w tejże temperaturze musiały posiadać drobiny gazu, a wskutek tego że wywierają — przynajmniej w roztworach rozrzedzonych — ciśnienie osmotyczne ściśle zgodne z prawem Boyle Charlesa, charakterystycznem dla gazów. Twierdzenie o tej analogii, o ile ona się wyraża w tej prawidłowości ciśnienia osmotycznego, zostało pierwszy raz jasno sformułowane w słynnych pracach Van t'Hoffa (1885), ale podstawowa myśl, odnosząca się do energii kinetycznej, jest już implicite zawarta w dawno wypowiedzianem twierdzeniu Maxwella[1] »o ekwipartycyi energii« w systemach mechanicznych.

Na tej samej zasadzie oparli Einstein oraz autor niniejszej pracy teoryę ruchów Browna[2], tłómacząc owe drobne ruchy, wykonywane bezustannie przez mikroskopijnie małe cząstki w cieczach zawieszone, jako widoczny objaw ruchów »drobinowych«, i wyprowadzając na tej podstawie pewne wzory ilościowe, których stwierdzenie doświadczalne uważa się dziś za jeden z najwięcej przekonywujących dowodów teoryi kinetycznej.

Dziwna rzecz, że nikt dotychczas nie podniósł przeciwko tym teoryom pewnego zarzutu, łatwo się nasuwającego każdemu, co się zajmował hydrodynamiką teoretyczną, mianowicie, że energia kinetyczna ciała poruszającego się w środowisku ciekłem zależy nie tylko od masy tego ciała i jego prędkości, ale także od rodzaju tej cieczy.

Już w r. 1833 Green[3] obliczył oddziaływanie ciekłego ośrodka

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

[2] Einstein, Ann. d. Phys. 17 p. 549 (1905); 19 p. 371 (1906); Zeitschr. f. Elektroch. 1908 p. 235. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21 p. 756 (1906); 25 p. 205 (1908).

[3] Green, Researches on the Vibrations of Pendulums in Fluid Media Tr. R. S. Edinb. 1833.

na ruch wahadła, później Stokes, Dirichlet, Clebsch [1] i inni uogólnili te rozważania dla ciał o różnych postaciach oraz pod założeniem ruchów dowolnych. Wynika z tych prac, że n. p. kula o objętości $\omega$, poruszająca się z daną prędkością $C$, wzbudza w otaczającym ośrodku (o gęstości $\varrho$) prąd, którego energia kinetyczna wynosi $\frac{\omega\varrho C^2}{4}$, a jeżeli ruch kuli jest niejednostajny, ośrodek ciekły oddziaływa na nią w taki sposób, jak gdyby powiększał jej bezwładność; mianowicie pozorne powiększenie masy kuli wynosi połowę masy cieczy przez nią wypartej, t. j. $\frac{\omega\varrho}{2}$.

Dla ciał o innej postaci wynikają wartości odmienne, a w pewnych wypadkach obecność środowiska powoduje także powstanie momentów obrotowych.

A nawet wydrążenie w środowisku ciekłem będzie się tak poruszać, jak gdyby posiadało masę bezwładną, z czego zrodziła się jedna z licznych hipotez co do natury atomów, interpretująca je jako »dziury w eterze«.

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

Nie chodzi tu o drobne poprawki, tylko o zmiany bardzo znaczne. Stosując te rozważania n. p. do emulsyi gumigutty lub mastyksu, którymi Perrin, Dąbrowski, Chaudesaigues posługiwali się w swych pracach, stwierdzających słuszność kinetycznej teoryi ruchów Browna, mamy do czynienia z cząstkami o prawie tej samej gęstości, co ciecz (woda) otaczająca. Musielibyśmy zatem przyjąć masę pozorną półtora raza większą, niż masa rzeczywista, z czego

[1] Patrz n. p. Lamb, Hydrodynamics p. 115.

wynikałaby prędkość postępowa $C$ w stosunku $\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{\cdot}8165$ zmniejszona, w porównaniu z wartością, obliczoną bez uwzględnienia wpływu ośrodka. Podobne wnioski dotyczą roztworów koloidalnych w rodzaju białka, gumy i t. p., zawierających drobiny o ciężarze drobinowym, kilka set albo kilka tysięcy razy większym od ciężaru drobinowego wody.

Wątpliwości nasuwają się jednak, czy wolno tę samą argumentacyę w niezmienionej formie przenieść także na wypadek zwykłych roztworów krystaloidalnych, w których drobiny rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego są wielkością sobie podobne. Pozorne powiększenie masy cząstki zanurzonej pochodzi bowiem stąd, że wywołuje ona w swem otoczeniu ruch wspólny środowiska, którego bezwładność przy zmianie prędkości łączy się z bezwładnością cząstki samej. Gdy jednak chodzi o jednę drobinę, poruszającą się między innemi, mniej więcej tego samego rodzaju, nie można oczywiście tych ostatnich uważać jako jednorodnego ośrodka ciekłego; ruch owej drobiny nie wywoła wspólnego prądu całego otoczenia, gdyż ruchy drobin otaczających będą w znacznej części niezależne.

Zapewne każdy chemik twierdzić będzie, że przedewszystkiem już same doświadczenia dobrze znane dowodzą mylności tej hipotezy o »pozornej masie hydrodynamicznej« drobin — przynajmniej co się tyczy roztworów — gdyż ciężary drobinowe substancyi rozpuszczonych, obliczone na podstawie zjawisk obniżenia temperatury krzepnięcia i t. p., zgadzają się najzupełniej z liczbami, które innymi sposobami dla nich znajdujemy i bynajmniej owego pozornego powiększenia masy nie wykazują. Byłaby to jednak zbyt powierzchowna argumentacya.

Wszystkie owe metody oznaczenia ciężaru drobinowego w roztworach polegają pośrednio na pojęciu ciśnienia osmotycznego, wywieranego przez drobiny substancyi rozpuszczonej. Otóż twierdzę, że z teoryi kinetycznej musi wyniknąć zupełnie ta sama wartość ciśnienia osmotycznego, niezależnie od tego, czy uznajemy istotnie ową hipotezę, czy też nie.

Mianowicie ciśnienie określone jest wzorem: $p = \frac{1}{3} nMC^2$, w którym $M$ oznacza masę drobin substancyi rozpuszczonej, $n$ ich liczbę w jednostce objętości, a prędkość $C$ wynika z warunku ekwipartycyi energii: $MC^2 = mc^2 = 2\alpha\theta$, w którym $\theta$ oznacza temperaturę bezwzględną, a spółczynnik $\alpha$ wynosi mniej więcej $= 3{\cdot}6 \,.\, 10^{-16}$.

Jeżeli zaś uwzględnimy wpływ pozornej masy hydrodynamicznej, to w jednem i drugiem równaniu musimy zastąpić rzeczywistą masę drobin $M$ przez ich pozorną $M'$, co nie zmieni wzoru końcowego dla ciśnienia osmotycznego, wynikającego przez eliminacyę wielkości $MC^2$ z obu tych równań. Na liczbę gramodrobin uwzględnienie masy pozornej oczywiście wcale nie wpływa, więc też metody określenia rzeczywistego ciężaru drobinowego pozostają ważne i uwzględnienie pozornej masy hydrodynamicznej nic w tem nie zmieni.

W tej dziedzinie zatem doświadczenia nie mogą rozstrzygnąć wyłuszczonego zagadnienia, a co jeszcze ciekawsze, że to samo stosuje się również do ruchów Browna i pokrewnych zjawisk. Czy postępujemy drogą argumentacyi Einsteina, opartej na pojęciu ciśnienia osmotycznego, czy też stosujemy metodę bezpośredniego obliczenia przezemnie podaną, dochodzimy do tych samych końcowych wzorów dla przesunięcia cząstek, dla rozdziału ich pod wpływem ciężkości, oraz dla spółczynnika dyfuzyi, niezależnie od przyjęcia owej hipotezy. Zauważymy w ogóle, że nie posiadamy dotychczas sposobu bezpośredniego określenia prędkości drobin w cieczach, a wszystkie obliczenia polegają jedynie na zasadzie ekwipartycyi energii, dającej nam wartość iloczynu $MC^2$, ale nie jego pojedyńczych czynników.

Nie mogąc zatem na podstawie dotychczasowych doświadczeń rozstrzygnąć zagadnienia co do słuszności tej hipotezy, musimy się starać wyrobić sobie sąd drogą teoretycznego rozumowania. W tej mierze skłaniam się do zdania, że hipoteza »pozornej masy« nie jest słuszna, i że dotychczasowe teorye są ważne w niezmienionej formie.

Wywody Maxwella, odnoszące się do ekwipartycyi energii, nie określają bliżej rodzaju systemów mechanicznych, do których ta zasada się odnosi, powinny się zatem stosować równie dobrze do cząstki otoczonej gazem, jak drobinami cieczy, jak nawet tworzącej część ciała stałego. W każdym wypadku przeciętna energia kinetyczna, przypadająca na ruch postępowy środka masy owej cząstki, powinna być równa energii kinetycznej drobiny gazu, posiadającego tę samą temperaturę, i przy tem wchodzi w rachubę wyłącznie rzeczywista masa cząstki, bez względu na otoczenie. Gdyby rzeczywiście istniały ciecze takie, jakiemi się zajmuje hydrodynamika teoretyczna, któreby się nie składały z oddzielnych drobin, tylko tworzyły płyn jednorodny, bezpośrednio przylegający do cząstek w nim zawieszonych, cała sprawa przedstawiałaby się zupełnie inaczej.

Wtedy każde przesunięcie, jakkolwiek małe, owej cząstki byłoby koniecznie połączone z przesunięciem otaczającej cieczy, tworzącej wówczas z nią jednę całość pod względem mechanicznym, więc energia kinetyczna ruchu postępowego cząstki musiałaby też zawierać człon, odnoszący się do »masy pozornej«.

W rzeczywistości zaś istnieje pewna swoboda ruchów względnych cząstki i otaczających drobin; spółrzędne tych drobin oraz środka masy cząstki są spółrzędnemi niezależnie zmiennemi, mimo ewentualnego istnienia między niemi sił przyciągających lub odpychających i t. p.; dlatego też w zasadzie ekwipartycyi tylko rzeczywista masa cząstki powinna wchodzić w rachubę.

Wynika z tego następujące, nieco paradoksalne, twierdzenie:

Wyobraźmy sobie dwa roztwory tej samej substancyi w dwóch naczyniach o tej samej temperaturze; w pierwszem niech rozpuszczalnikiem będzie jakaś ciecz rzeczywista, o składzie drobinowym, w drugiem ciecz »idealna«, tworząca ośrodek ciągły, jednorodny. W takim razie drobiny owej substancyi w pierwszym roztworze będą posiadać prędkość wynikającą z wzoru $C=\sqrt{\frac{2\alpha\theta}{M}}$, zupełnie niezależną od rodzaju owej cieczy, podczas gdy w drugim będą się poruszać z prędkością mniejszą, zależną od gęstości cieczy:

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

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

Wiadomo, że także inne paradoksy są związane z ową zasadą ekwipartycyi energii. Tak n. p. stosunek ciepła właściwego przy stałem ciśnieniu, a przy stałej objętości powinien na mocy tej zasady wynosić $k=1\frac{2}{3}$, jeżeli drobiny gazu są ściśle kuliste, zaś $k=1\frac{2}{5}$ lub $k=1\frac{1}{3}$, jeżeli choć najmniejsze istnieje zboczenie od kształtu idealnie kulistego. Nie można zatem pod tym względem gazu o drobinach kulistych uważać za specyalny wypadek gazu o drobinach elipsoidalnych, w których osi elipsoid są równe.

W podobnych wypadkach — jakich jeszcze niemało dałoby się przytoczyć — można jednak obejść sprzeczność z zasadą: »natura non facit saltus« przez wprowadzenie »czasu relaksacyi«, który w nich będzie wykazywał tylko różnice ilościowe, stopniowe. Paradoksalność twierdzenia powyższego zaś jest wiele jaskrawsza i stanowi zasadniczą różnicę cieczy »idealnej«, takiej, jaką się zajmuje hydrodynamika klasyczna, a rzeczywistej cieczy, o składzie atomistycznym.

Wobec tego, że powyższe, paradoksalne rozwiązanie poruszonego tu zagadnienia opiera się wyłącznie na Maxwella wywodach o ekwipartycyi energii, będących do dziś dnia jeszcze do pewnego stopnia przedmiotem polemiki naukowej, byłoby oczywiście rzeczą bardzo pożądaną, żeby można je poprzeć wynikami doświadczalnymi, ale niestety nie widać na razie drogi, któraby ku temu mogła posłużyć.