

en

Diss Leiden  
1912 nr 27

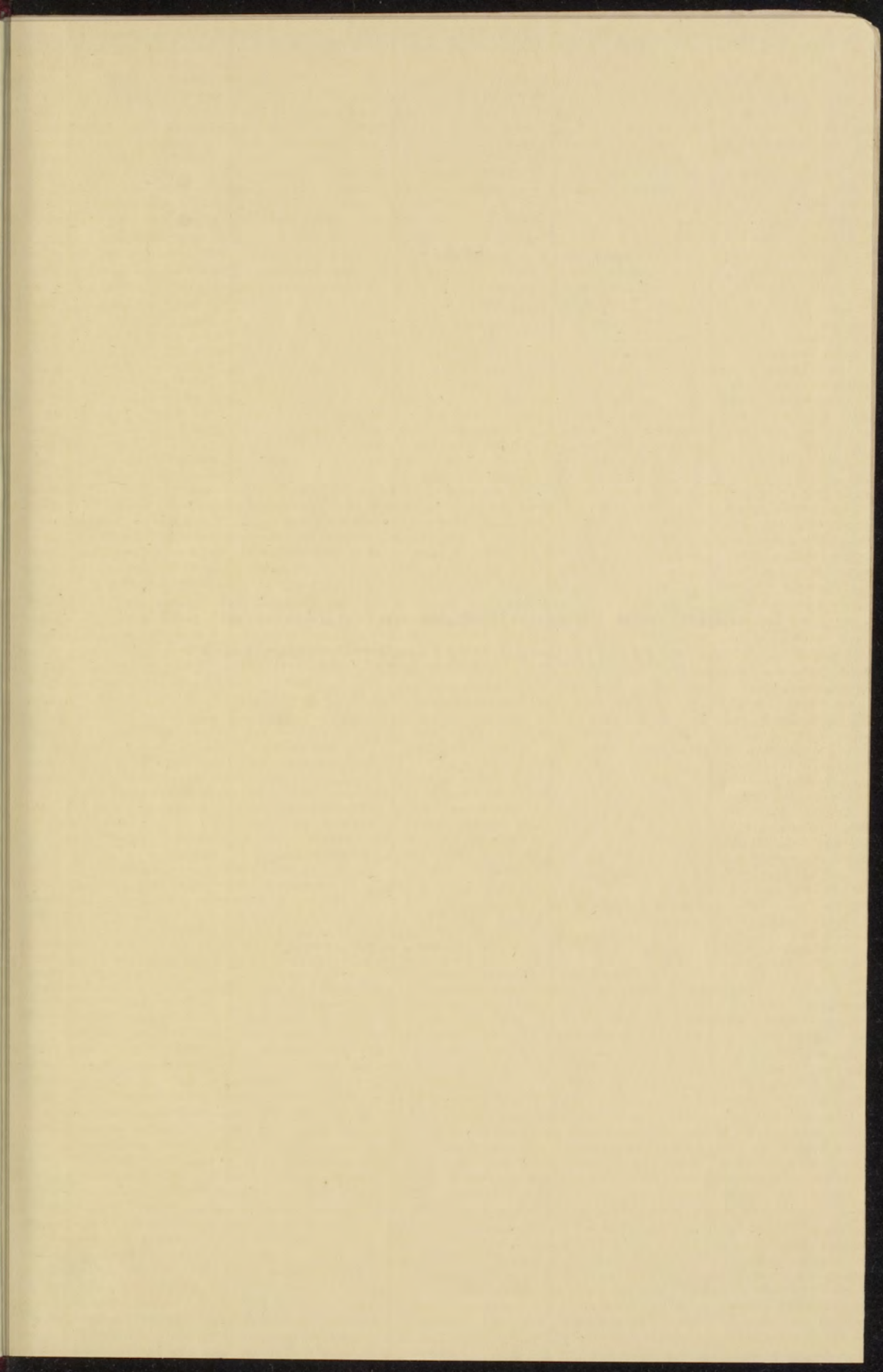
Diss Leiden

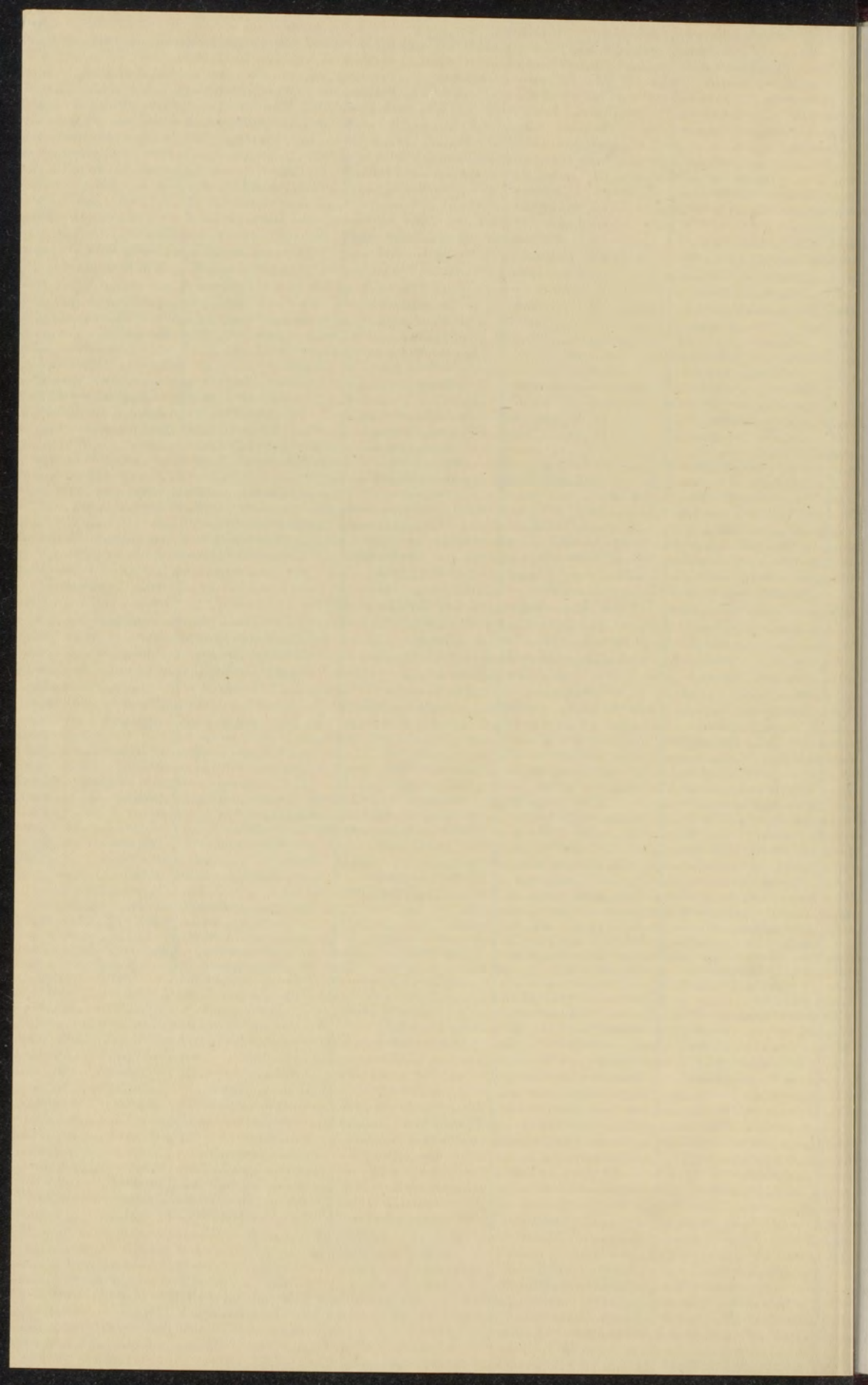
1912-27

Universiteit Leiden



1 840 084 1





Diss. Leiden  
1912-27

OVER DE THEORIE VAN DE BROWN'SCHE BEWEGING  
EN DAARMEDE VERWANTE VERSCHIJSSELEN.

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO, LEIDEN.

45996.

# Over de theorie van de Brown'sche beweging en daarmede verwante verschijnselen.

---

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

### Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. B. D. EERDMANS,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

OP DINSDAG 24 SEPTEMBER 1912, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

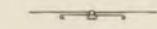
DOOR

GEERTRUIDA LUBERTA DE HAAS-LORENTZ,

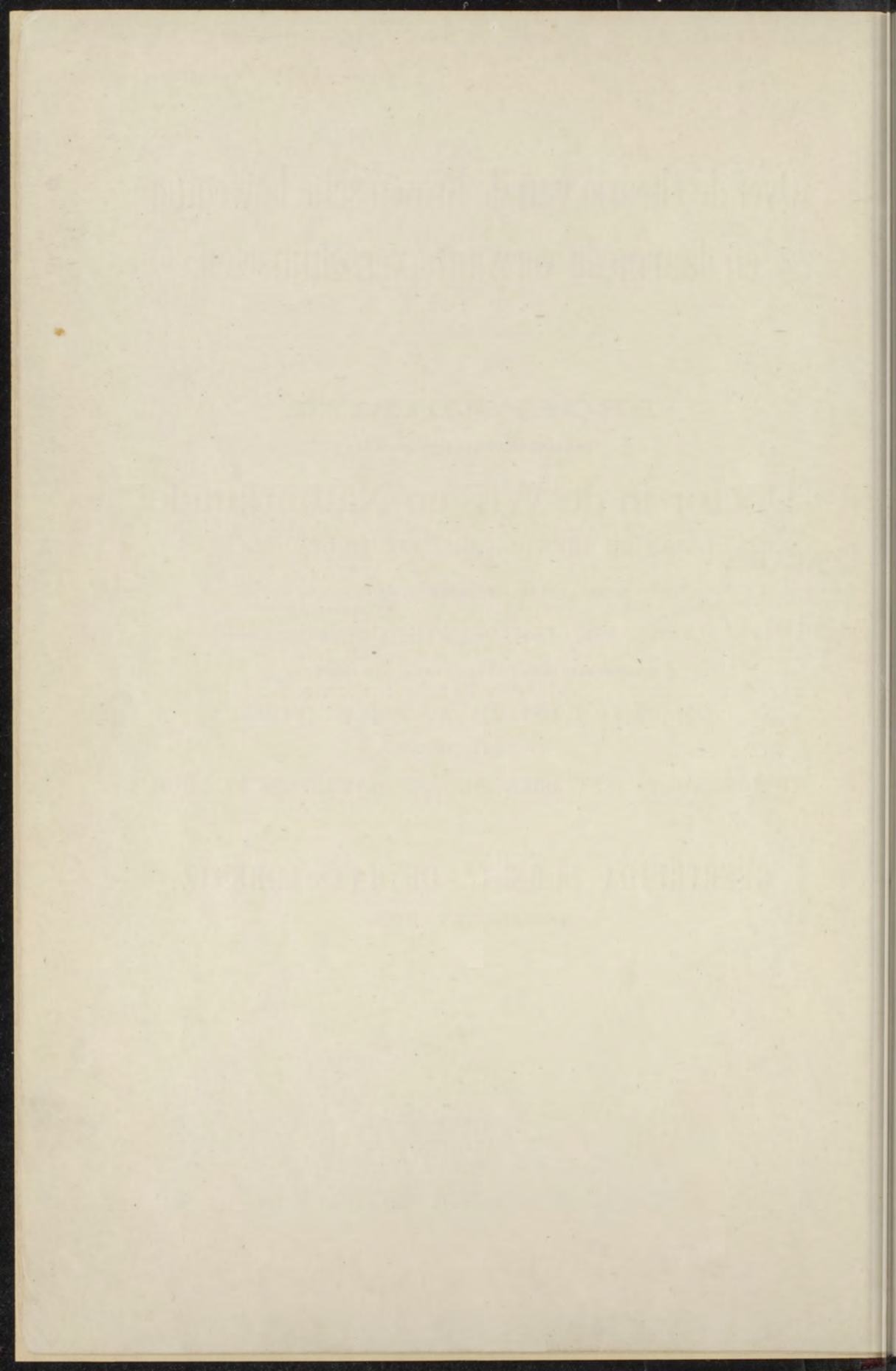
GEBOREN TE LEIDEN.



45996

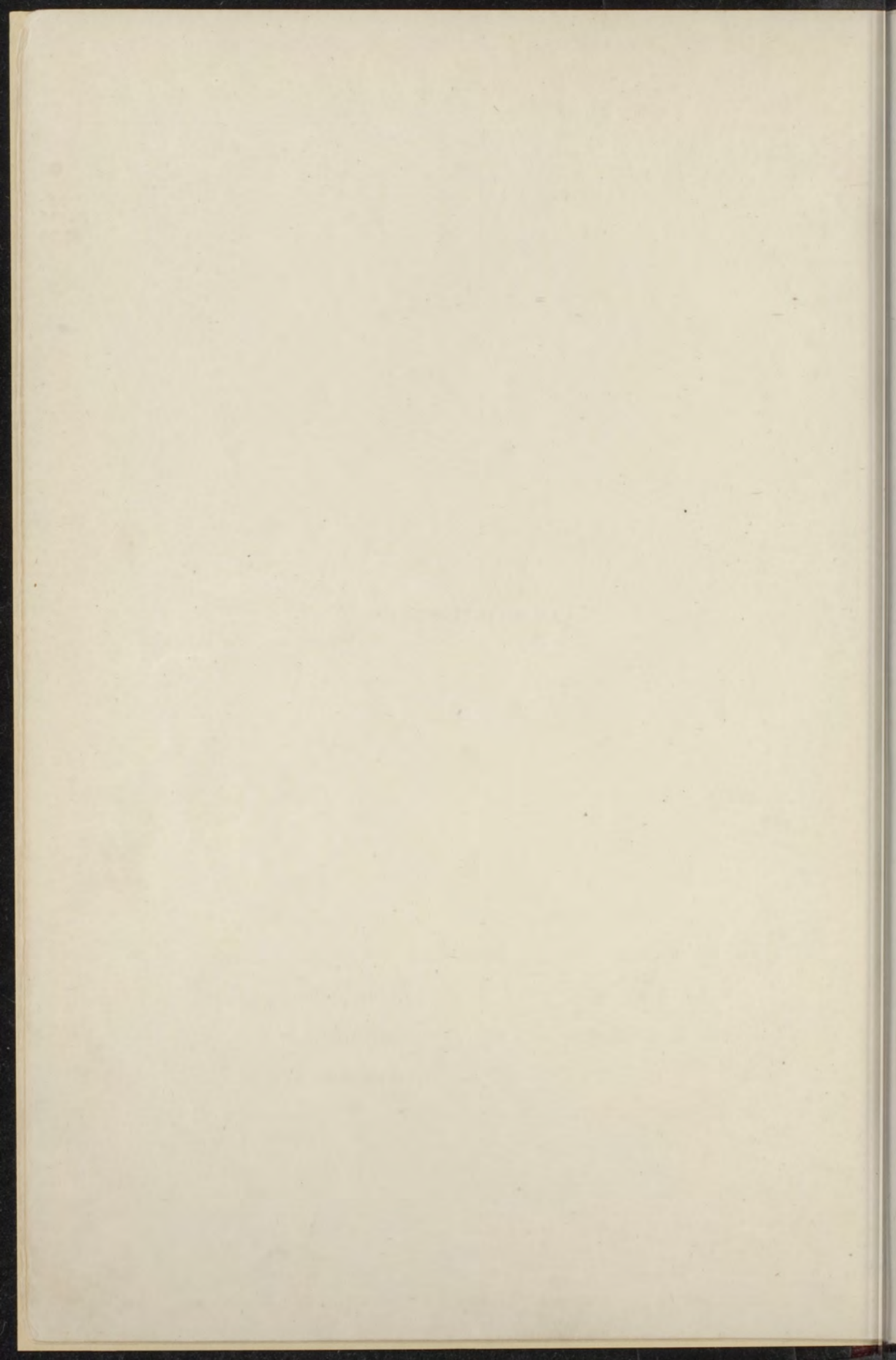


LEIDEN,  
EDUARD IJDO.  
1912.





AAN MIJN OUDERS.

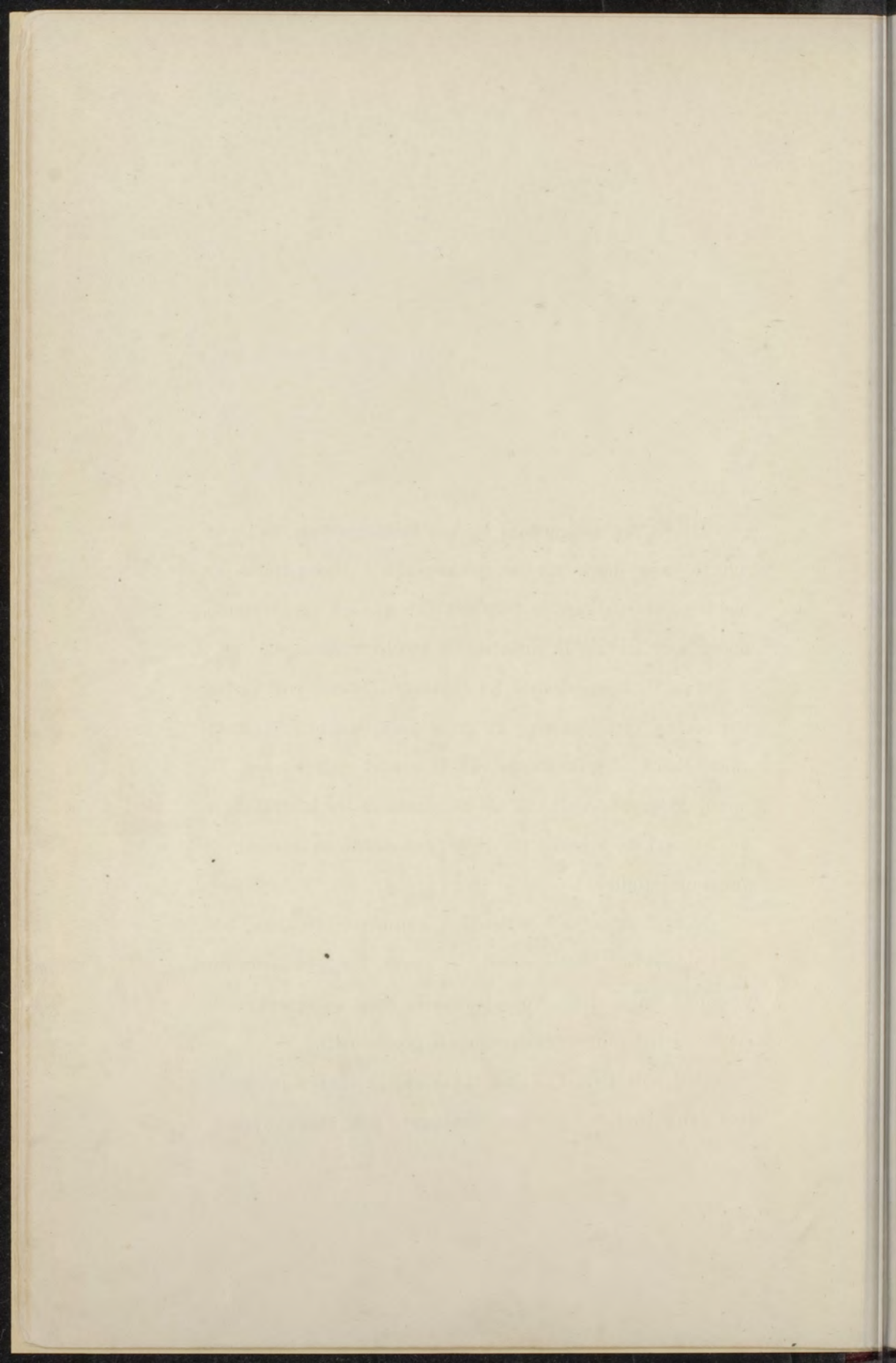


Het is mij aangenaam bij het voltooiën van dit proefschrift mijn dank uit te spreken aan U, hoogleraren en oud-hoogleraren van de fakulteit der wis- en natuurkunde, onder wier leiding ik mijn studie mocht volbrengen.

Aan U, hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, voel ik mij ten zeerste verplicht voor de grote welwillendheid en hulpvaardigheid, die ik steeds van U mocht ondervinden. De jaren, gedurende welke ik als assistente in Uw laboratorium mocht werken, behoren tot de aangenaamste en leerzaamste van mijn studietijd.

Meer dan mijn woorden het kunnen uitdrukken, ben ik U dankbaar, hooggeleerde LORENTZ, hooggewaardeerde promotor, niet alleen voor Uwe vele hulp en opwekkende steun bij het samenstellen van dit proefschrift.

Ook aan Dr. W. J. DE HAAS zeg ik hier mijn hartelijke dank voor menige goede raadgeving bij mijn werk.

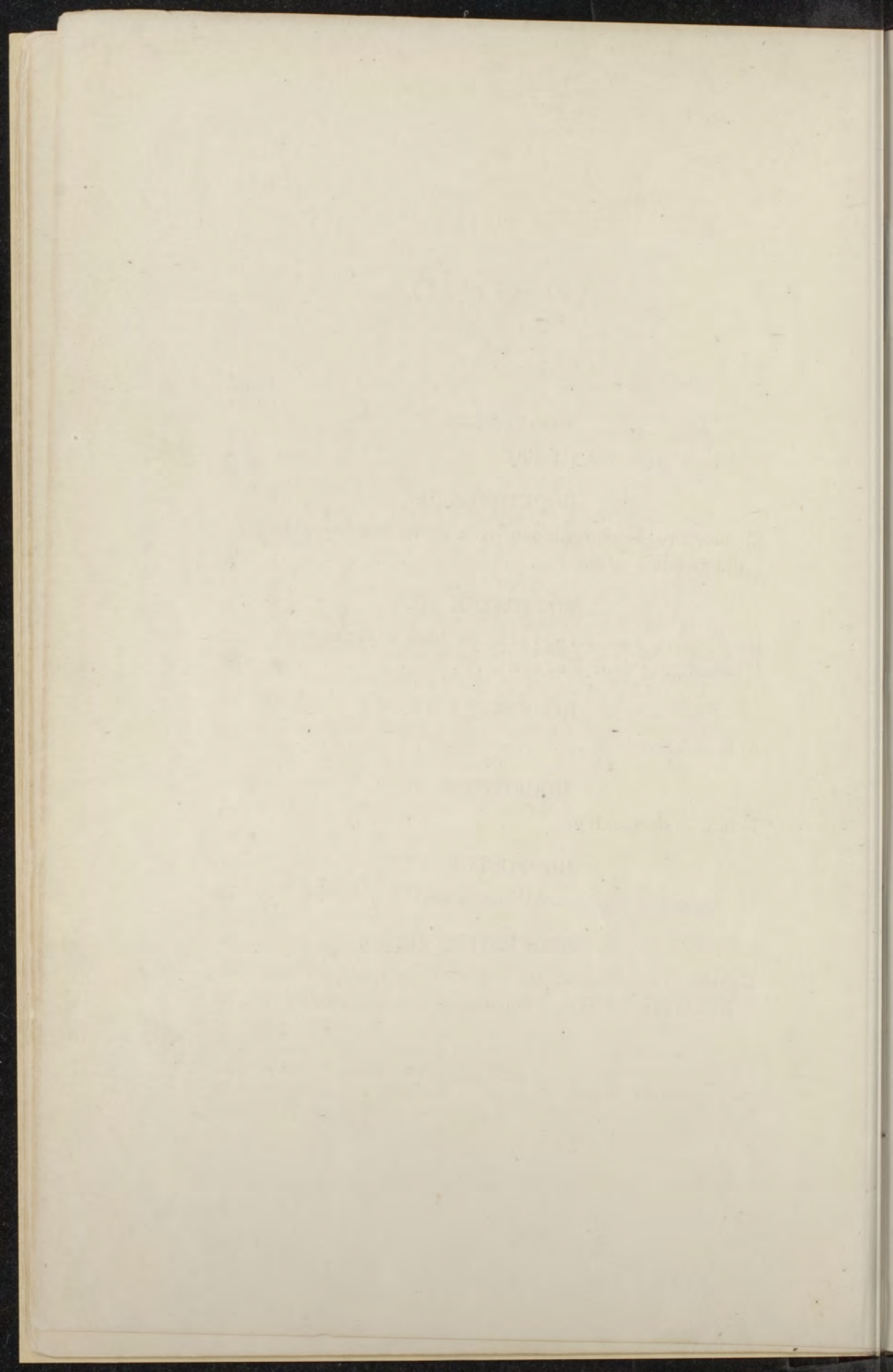


# INHOUD.

---

	Bladz.
HOOFDSTUK I	
Historisch overzicht tot 1906 . . . . .	1
HOOFDSTUK II.	
Elementaire beschouwingen over de in een bepaalde tijd bereikte afstand . . . . .	13
HOOFDSTUK III.	
De Theorie van Einstein en hare experimentele bevestiging door Perrin . . . . .	28
HOOFDSTUK IV.	
Andere Theorieën . . . . .	45
HOOFDSTUK V.	
Latere onderzoekingen . . . . .	59
HOOFDSTUK VI.	
De werkelijke en de zichtbare beweging . . . . .	72
HOOFDSTUK VII.	
Enkele vraagstukken, die volgens de methode van Einstein en Hopf behandeld kunnen worden .	79

---



## EERSTE HOOFDSTUK.

---

### Historisch overzicht tot 1906.

Aan de eigenaardige beweging, die kleine in vloeistoffen of gassen zwevende deeltjes vertonen, is de naam verbonden van de Engelsche plantkundige Robert Brown, die er het eerst een bijzondere studie van maakte <sup>1)</sup>. Hij begon met het onderzoek van stuifmeel van verschillende planten. Wordt dit in water gebracht, dan laten de korrels ervan een groot aantal kleine deeltjes ontsnappen, die in voortdurende beweging verkeren, een verschijnsel dat ook reeds door vroegere onderzoekers was waargenomen <sup>2)</sup>. De eerste indruk, die het krioelen der deeltjes maakte, moest er wel een zijn van „leven”. Dat dit echter een onjuiste opvatting was, vond Brown al spoedig, daar niet slechts deeltjes in het stuifmeel van levende planten, maar ook in dat van planten, welke een eeuw of langer in een herbarium bewaard waren, de beweging vertoonden. Niet alleen bij stuifmeel nam Brown het verschijnsel waar, ook bij andere fijne, van planten afkomstige deeltjes, bv. bij sporen van mossen. In die tijd waren vele natuuronderzoekers de mening toegedaan, dat alle organische stoffen uit één

---

<sup>1)</sup> Men vindt een vertaling van Brown's verhandeling in Ann. d. Phys. u. Chemie, 14 (1828), p. 294.

<sup>2)</sup> O. a. door Needham (Nouvelles observations microscopiques, Paris, 1750) en von Gleichen (Das Neueste aus dem Reiche der Pflanzen oder mikroskopische Untersuchungen und Beobachtungen u. s. w., 1764, p. 30).

soort molekulen waren opgebouwd en het kan ons dus niet bevreemden, dat Brown in de krioelende deeltjes deze „oermolekulen” van alle organische stoffen meende te zien. Dat hij de beweging aantrof bij zeer verschillende plantaardige stoffen, zoals bij steenkool en bij roet uit de Londensche fabrieksschoorstenen, bevestigde hem natuurlijk in zijne opvatting. Bij het onderzoek van versteend hout zag hij echter zoveel bewegende deeltjes, dat het hem toescheen of alle materie, niet slechts de organische, uit de z.g. „oermolekulen” opgebouwd was. Om dit na te gaan onderzocht hij ook minerale stoffen en zelfs stoffen van de meest uiteenlopende aard en herkomst, van gewoon glas tot het graniet van een Egyptische sphinx. Alle vertoonden zij bij genoegzaam fijne verdeling de beweging en Brown kwam zo tot de mening, dat alle materie uit „oermolekulen” opgebouwd was. Over de oorzaken van de beweging laat hij zich echter, ten minste in zijn eerste stuk, niet uit. Evenmin deed dit Brongniart <sup>1)</sup>, die onafhankelijk van Brown de bewegingen bij stuifmeel onderzocht had, en zich haastte Brown's proeven met minerale zelfstandigheden te herhalen. Hij zag ook hier het verschijnsel, maar laat zich met zekere twijfel uit over de vraag, of bij levende en zich vervormende deeltjes niet nog andere oorzaken in het spel zijn dan bij anorganische, een twijfel die ook nu nog wel gerechtvaardigd zal zijn.

Muncke <sup>2)</sup> onderwierp het verschijnsel van Brown aan een nader onderzoek. Zo nam hij waar, dat de beweging in amandelolie nauweliks waar te nemen was en in alcohol zeer snel plaats had. Hij geeft ook zijn mening over de vermoedelijke oorzaak van de beweging, die hij voor zuiver mechanisch houdt en meent te moeten zoeken in stromende bewegingen door ongelijke temperatuur van de sterk ver-

1) Annales des sciences naturelles, 12 (1827), p. 14 (in het bijzonder de noten op p. 44, 47); 15 (1828), p. 381 (in het bijzonder de Note additionnelle, p. 393).

2) Ann. d. Phys. u. Chemie, 17 (1829), p. 159.



lichte vloeistof en door ongelijkmatige verdamping ervan veroorzaakt.

Een geruime tijd bleef het verschijnsel buiten de aandacht der physici. Eerst in 1858 werd het door Regnaud onderzocht <sup>1)</sup>. Hij werkte met bolletjes met een middellijn van 0,25  $\mu$ . Als grootste uitwijkingen nam hij waar 2,5  $\mu$ . Verder merkte hij op, dat de beweging duidelijk verzwakte, wanneer men een deel van het licht absorbeerde eer het op de suspensie viel. Hierdoor kwam hij er toe zich de oorzaak van de beweging als volgt te denken. De deeltjes absorberen de stralende warmte van de lichtbron, en delen deze weer door geleiding aan de omringende vloeistof mee, waardoor in deze kleine stroompjes ontstaan, die hen meeslepen.

Vijf jaar later publiceerde Chr. Wiener <sup>2)</sup> een vrij volledig onderzoek, dat ons door de juistheid van de uitkomsten treft. Hij vindt in de eerste plaats, dat de beweging der gesuspenderde deeltjes niet die is, welke door het plaatsnemen van de vloeistof onder het dekglasje wordt teweeggebracht. Verder leert zijn onderzoek, dat de beweging niet kan veroorzaakt worden door afwisselende aantrekkingen en afstotingen van de deeltjes onderling, door temperatuurverschillen, door verdamping. Hij zoekt daarom de oorzaak in het inwendige van de vloeistof, maar hoewel hij deze een moleculaire structuur toekent, denkt hij in het bijzonder aan de krachten, welke een deeltje ondervindt van zeer kleine stromingen in de vloeistof. Toch wordt het verschijnsel van de Brown'sche beweging door hem behandeld in verband met zijne beschouwingen over de moleculaire bouw der vloeistoffen. Het zou hier te ver voeren nader daarop in te gaan. Slechts moet vermeld worden, dat hij zich voorstelt, dat de genoemde kleine vloeistofstromingen een doorsnee hebben, ongeveer half zo groot als die van een gesuspen-

<sup>1)</sup> Journ. d. Pharm., (3) 34 (1858), p. 141.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chemie, 118 (1863), p. 79.

deerd deeltje, dat juist even te groot is om de beweging te vertonen. Daarbij wijst hij er op, dat deze afmeting vrijwel overeenkomt met de golflengte van warmtestralen in water.

In 1865 vonden *Cantoni* en *Oehl*<sup>1)</sup>, dat de *Brown'sche* beweging van organische bolletjes, gesuspenseerd in een dunne laag vloeistof tussen mikroskoopglasjes, langer dan een jaar kan duren. Hieruit besluiten de schrijvers, dat de beweging niet door imbibitie of oplossing veroorzaakt kan worden.

In 1866 vinden we een stuk van *Schulze*<sup>2)</sup>. Deze merkt het verband op, dat bestaat tussen het gesuspenseerd blijven van deeltjes en de snelheid van de beweging, welke zij uitvoeren. Immers hoe kleiner de deeltjes zijn, des te langer blijven zij gesuspenseerd en des te sneller is hunne beweging.

Nu verschijnen binnen korte tijd verscheidene verhandelingen over de *Brown'sche* beweging.

Zo volgt in 1867 een artikel van *Sigmund Exner*<sup>3)</sup>.

Deze houdt evenals *Muncke* en *Wiener* kleine vloeistofstromingen voor de oorzaak van de beweging. Hij vond dat deze het snelst was bij de kleinste deeltjes en toenam door licht- en warmtestraling<sup>4)</sup>. Het verband tussen het gesuspenseerd zijn en de snelheid der beweging vond hij ook. Koude en duisternis deden deze snelheid afnemen en verkortten de tijd, gedurende welke de deeltjes gesuspenseerd bleven.

In hetzelfde jaar publiceert *Cantoni*<sup>5)</sup> een stuk, waarin hij als oorzaak van de beweging beschouwt het

<sup>1)</sup> Nuovo Cim., 1865.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chemie, 129 (1866), p. 366.

<sup>3)</sup> Wiener Sitz. Ber. 2<sup>o</sup> Abt., 56 (1867), p. 116.

<sup>4)</sup> Tenminste hij meende zuivere lichtstralen onderzocht te hebben door van een lichtbundel door een aluinoplossing de warmtestralen te absorberen.

<sup>5)</sup> Nuovo Cim., 27 (1867), p. 156. Zie ook: Rendiconti Reale Istit. Lombardo, (2) 22 (1889), p. 152.

verschil in warmtebeweging van de molekulen van de vloeistof en van die van de deeltjes. Zijn redenering is in het kort de volgende:

Voor gelijke temperatuursveranderingen van verschillende lichamen moet men hebben

$$m_1 \delta(v_1^2) = m_2 \delta(v_2^2)$$

of 
$$\delta(v_1^2) : \delta(v_2^2) = m_2 : m_1,$$

wanneer  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  de molekulaire snelheden en de molekulaire gewichten van twee verschillende stoffen voorstellen en met  $\delta$  een verandering is aangegeven. Volgens de wet van Dulong en Petit heeft men

$$c_1 m_1 = c_2 m_2,$$

als  $c_1$  en  $c_2$  de beide soortelijke warmten zijn.

Zo vindt men, dat de veranderingen van de vierkanten der molekulaire snelheden van verschillende stoffen bij eenzelfde temperatuursverhoging evenredig zijn met hunne soortelijke warmten. Hierom kan men ook wel als oorzaak van de Brown'sche beweging noemen het verschil tussen de soortelijke warmten van de gesuspendeerde deeltjes en de vloeistof. Voor deze opvatting vond Cantoni steun in zijn waarnemingen. Hij vond nl., dat gesuspendeerd zilver een heftigere beweging uitvoerde dan koper en dit een heftigere dan ijzer, wat er mee overeenkwam, dat zilver een kleinere soortelijke warmte heeft dan koper en dit weer een kleinere dan ijzer. Ook het onderzoek van andere stoffen leverde dezelfde resultaten. Ook merkte hij op, dat in alcohol, dat een veel kleinere soortelijke warmte heeft dan water, de bewegingen minder sterk optraden dan in water. Ook de door Exner waargenomen toename der beweging bij temperatuursverhoging beschouwt Cantoni als een bewijs voor de juistheid van zijn mening. Immers nemen de soortelijke warmten van verschillende stoffen bij temperatuursverhoging in ongelijke mate toe.

Als onjuistheid in zijne redenering valt op de toepassing van de wet van Dulong en Petit op vloeistoffen, terwijl

die alleen geldt voor vaste stoffen (en dan nog slechts bij benadering). Hierdoor maakt het de indruk, of C a n t o n i in zijn pogingen om met elkaar in verband te brengen de hem zeer plausibel schijnende kinetische verklaring van de B r o w n'sche beweging en zijn waarnemingen over de afhankelijkheid der snelheid van de soortelijke warmte der deeltjes, op een dwaalspoor is geraakt door de toevallige overeenstemming van zijne experimenten met zijn hypothese.

Bleef C a n t o n i, al dwaalde hij ook in zijn mening over het mechanisme van het verschijnsel, toch de kinetische verklaring van de beweging getrouw, zelfs dat kan men van enkele physici na hem niet zeggen. Zo publiceert in 1870 <sup>1)</sup> S t a n l e y J e v o n s een stuk, waarin hij de mening uitspreekt, dat de B r o w n'sche beweging een elektrische oorzaak heeft. Deze mening berustte op het verschijnsel, dat bij het gebruik van water als suspensiemiddel toevoeging van alkaliën of andere stoffen, die het water geleidend maken, de beweging doet ophouden, en de deeltjes doet neerslaan. J e v o n s bracht dit in verband met de bevinding van A r m s t r o n g en F a r a d a y <sup>2)</sup>, dat, terwijl in de hydroëlectriseermachine bij het gebruik van zuiver water een krachtige electriciteitsontwikkeling plaats heeft, iedere toegevoegde verontreiniging deze werking te niet doet of verzwakt. Alleen ammonia kon men aan het water toevoegen zonder een verandering in de electriciteitsontwikkeling te bespeuren.

In overeenstemming hiermede vond S t a n l e y J e v o n s, dat ammonia geen neerslag en geen vertraging van de beweging der deeltjes veroorzaakte. Hoewel bv. azijnzuur volgens F a r a d a y water niet geleidend maakt en J e v o n s vond, dat het wel de gesuspendeerde deeltjes laat neerslaan, zo laat hij zich hierdoor niet van zijn elektrische verklaring afschrikken. Ja, op grond van deze

<sup>1)</sup> Proc. Manchester Soc., 9 (1870), p. 78.

<sup>2)</sup> F a r a d a y, Experimental researches, Ser. 18.

en uit het feit, dat siliciumzuur geen neerslag veroorzaakt, besluit hij dat dit zuur water ook niet geleidend zal maken. Ten slotte verwijst hij naar de proeven van *Wiedemann* over elektrische osmose; evenals een elektrische kracht het water langs de wand der poriën van een poreuze plaat verschuift, zou zij omgekeerd vaste deeltjes door het water heen voortdrijven. Van de oorsprong der elektrische kracht die bij de *Brown'sche* beweging in het spel zou zijn, wordt echter geen rekenschap gegeven.

Hier moge aanstonds vermeld worden, dat ook vele latere natuurkundigen aan elektrische werkingen gedacht hebben, en ongetwijfeld zal de theorie moeten overwegen, in hoeverre eventuele elektrische ladingen der deeltjes op het verschijnsel van invloed kunnen zijn. Wij zullen ons daar niet mee bezig houden en van de *Brown'sche* beweging in kolloïdale oplossingen, bij welke die invloed wel het eerst te verwachten zou zijn, zal hier zo goed als niet gesproken worden.

De mening van *Stanley Jevons* werd tegengesproken door *Dancer*<sup>1)</sup>, die gevonden had, dat elektrische krachten geen invloed hebben op de *Brown'sche* beweging en hieruit besluit, dat zij er ook niet de oorzaak van kunnen zijn. Verder meent hij de oorzaak ook niet als een chemische te mogen beschouwen, daar chemisch inactieve stoffen als diamant en grafiet de beweging ook vertonen. Hij stelt het verschijnsel op rekening van „the change of temperature of the particles transmitted through the solution”.

In 1877 publiceert *Delsaulx*<sup>2)</sup> het eerste artikel, waarin van de *Brown'sche* beweging de verklaring wordt gegeven, welke tegenwoordig algemeen als de juiste beschouwd wordt. Hij zet nl. zeer duidelijk uiteen, hoe de stoten, die een gesuspendeerd deeltje van de omringende

1) Proc. Manchester Soc., 9 (1870), p. 82.

2) Revue des questions scientifiques (Louvain) 2 (1877), p. 319.

vloeistofmolekulen krijgt, wanneer het deeltje klein genoeg is, elkaar niet opheffen, maar in ieder klein tijdsdeel een resultante in een of andere richting hebben en ziet dus in de Brown'sche beweging een direkt gevolg van de warmtebeweging der vloeistofmolekulen. Hij vermeldt daarbij, dat de prioriteit dezer denkbeelden voor een groot deel aan Carbonelle toekomt.

Een sterke tegenstelling met deze moderne opvattingen vindt men in een in 1879 verschenen artikel van v. N ä g e l i<sup>1)</sup>, waarin naar aanleiding van de vraag, hoe splijtzwammen door de lucht verspreid worden, de beweging van zeer kleine deeltjes in het algemeen wordt besproken. Hij beschouwt zowel kleine deeltjes gesuspendeerd in water als in lucht. In het laatste geval meent hij alles aan stromingen van het medium te kunnen toeschrijven, maar bij vloeistoffen onderstelt hij andere werkingen. Hij meent echter niet, dat de botsingen der vloeistofmolekulen tegen een deeltje dit in beweging zullen kunnen brengen; deze zouden door hun grote aantal elkaar opheffen. Hij neemt daarom als bewegingsoorzaak aan de moleculaire krachten tussen de molekulen van het suspensiemiddel en die dicht aan het oppervlak in de deeltjes. En wel is hij geneigd deze krachten als electricische aantrekkingen en afstotingen te beschouwen. Hiermee verklaart hij, hoe zij op één deeltje werkende, elkaar niet opheffen. Immers, telkens zal de verdeling van de electriciteit in het deeltje veranderen en daarmee de krachten, die het van de omringende molekulen ondervindt. Eigenaardig is het, dat v. N ä g e l i hiermee verklaart het „feit", dat de beweging bij grotere deeltjes dezelfde is als bij kleinere. De krachten zouden nl. bij het groter worden der deeltjes ook toenemen.

Carbonelle, die wij boven noemden, heeft zich reeds in 1874 met proeven over de Brown'sche beweging bezig gehouden, maar de uitkomsten daarvan en de theoretische

<sup>1)</sup> München Sitz. Ber. Math.-phys. Cl., 9 (1879), p. 389.

beschouwingen, waartoe hij kwam, werden eerst in 1880 door zijn medewerker Thirion<sup>1)</sup> gepubliceerd.

Carbonelle beschouwt als de oorzaak van de Brown'sche beweging van een vast deeltje de stoten, die het ontvangt van de omringende molekulen. De verplaatsingen van een gas- of dampbelletje, zoals men ze veelal in de vloeibare insluitsels in sommige mineralen vindt, schrijft hij hieraan toe, dat bij een zeer klein oppervlakje toevallige verschillen bestaan tusschen het aantal molekulen, die de vloeistof verlaten, en het aantal, die uit de damp in de vloeistof treden. Daardoor verplaatst het grensvlak zich nu eens naar de kant van de vloeistof, dan eens naar de kant van de damp<sup>2)</sup>.

Nauw verwant met de opvattingen der genoemde schrijvers is ook die van Bodaszewki<sup>3)</sup>, die in 1881 waarnemingen deed over de Brown'sche beweging der deeltjes in rook en in salmiaknevel en meende „in derselben ein angenähertes Bild der hypothetischen Bewegung der Gas-moleküle nach der kinetischen Gastheorie wahrzunehmen”.

Geheel bij de beschouwingen van Delsaulx en Carbonelle sluiten zich aan twee artikelen van Gouy<sup>4)</sup> in 1888 en 1889<sup>5)</sup>. Door een zorgvuldig onderzoek vindt deze de volgende resultaten: De beweging der deeltjes is des te heftiger naarmate de viscositeit der vloeistof kleiner is. Verandering van de verlichtingsintensiteit in de verhouding 1:1000 heeft geen invloed; evenmin de kleur van het

<sup>1)</sup> Revue des questions scientifiques (Louvain), 7 (1880), p. 5.

<sup>2)</sup> De verklaring voor de beweging der belletjes is aangehaald door de Lapparent, Traité de géologie, p. 549.

<sup>3)</sup> Dingler's Polytechn. Journal, 239 (1881), p. 325.

<sup>4)</sup> Journ. de Phys., 7 (1888), p. 561; Comptes rendus, 109 (1889), p. 102.

<sup>5)</sup> Gouy heeft waarschijnlijk alleen de vermelde aanhaling van de Lapparent gelezen en dus niet geweten, hoe Carbonelle de Brown'sche beweging van vaste deeltjes verklaarde. Thirion heeft later (Revue des questions scientifiques, Louvain, (3) 15 (1909), p. 250) de aandacht op het werk van Carbonelle en Delsaulx gevestigd.

bestralende licht, ook niet een sterk electromagnetisch veld. Deeltjes van verschillende stoffen voeren nagenoeg dezelfde beweging uit. Uit deze feiten besluit Gouy, dat men zonder twijfel de oorzaak van de beweging niet in de deeltjes zelf, maar in de vloeistof moet zoeken. Hij eindigt met de woorden: „Ainsi le mouvement brownien, seul de tous les phénomènes physiques, nous rend visible un état constant d'agitation interne des corps, en l'absence de toute cause extérieure. On ne peut guère éviter de rapprocher ce fait des hypothèses cinétiques actuelles et d'y voir une résultante affaiblie des mouvements moléculaires calorifiques”. Hij geeft op voor de snelheid der deeltjes het honderd-millioenste der moleculaire snelheid.

Dat Gouy's opvatting niet algemeen bijval vond, blijkt wel hieruit, dat Kolaček in het referaat, dat hij van diens onderzoek gaf <sup>1)</sup>, de mening uitte, dat de Brown'sche beweging haar oorzaak vindt in radiometrische werkingen, welke men niet kan vermijden, daar de waar te nemen deeltjes zo klein zijn en men dus met vrij sterke belichtingen moet werken.

Ramsay <sup>2)</sup> zet in 1892 op een dergelijke wijze als Dancer <sup>3)</sup> de onwaarschijnlijkheid van een elektrische oorzaak der Brown'sche beweging uiteen. De deeltjes toch schijnen niet beïnvloed te worden door elkaars beweging. Bovendien hebben proeven van Linder en Picton geleerd, dat de deeltjes, wanneer zij een lading gekregen hebben, door een positieve of negatieve electrode worden afgestoten zonder dat hun Brown'sche beweging erdoor verandert. Dat het toevoegen van een electrolyt aan het suspensiemiddel de beweging doet afnemen en langzamerhand ophouden, komt doordat hierdoor koagulatie der deeltjes wordt veroorzaakt. Verder beweert Ramsay,

<sup>1)</sup> Beiblätter, 13 (1889), p. 877.

<sup>2)</sup> Chem. News 65 (1892), p. 90.

<sup>3)</sup> loc. cit.



dat de Brown'sche beweging een druk veroorzaakt en wil hiermede sommige afwijkingen van de osmotische druk van de bekende regels verklaren. Ook vermeldt hij, dat de beweging afhankelijk is van de afmetingen der deeltjes, hunne dichtheid en de aard van het suspensiemiddel.

Slechts met een enkel woord vermelden wij een onderzoek van Meade Bache <sup>1)</sup>, die tot het besluit kwam, dat de Brown'sche beweging in het bijzonder in *water* plaats heeft en de oorzaak zoekt in „mutual repulsions of the molecules of aqueous fluids”.

Daarentegen stelt Maltézos <sup>2)</sup> de oppervlakte-spanning in het vloeistoflaagje rondom het zwevende deeltje op de voorgrond. Dat daaruit een resulterende kracht naar de ene of de andere kant ontstaat, zou dan moeten worden toegeschreven aan sporen van vreemde zelfstandigheden op het oppervlak van het deeltje, aan oneffenheden of openingen in dit laatste, of wel aan plaatselijke onzuiverheden in de vloeistof.

In 1898 spreekt Quincke de mening uit <sup>3)</sup>, dat de Brown'sche beweging niet optreedt, wanneer de vloeistof dezelfde temperatuur heeft als de omgeving. Hij denkt zich ieder deeltje omgeven door een laagje lucht of vloeistof (een andere, dan waarin het gesuspendeerd is) en stelt zich voor, dat door de verlichting van de suspensie het genoemde laagje ongelijkmatig verwarmd wordt en zich uitzet, waardoor de beweging der deeltjes veroorzaakt wordt.

Quincke's bewering, dat er geen beweging is, zodra deeltjes en vloeistof dezelfde temperatuur hebben, werd in 1900 door F. M. Exner bestreden <sup>4)</sup>. Deze natuurkundige deed een vrij uitvoerig onderzoek over de snelheid der beweging, waarvan hij een afname bij toeneming van de grootte der deeltjes en een vergroting bij temperatuurver-

<sup>1)</sup> Proc. Amer. Phil. Soc., 33 (1894), p. 163.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys., (7) 1 (1894), p. 559; Comptes rendus, 121 (1895), p. 303.

<sup>3)</sup> Verhandl. d. deutsch. Naturforschergesellsch., 1898, II, 1, p. 26.

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys., 2 (1900), p. 843.

hoging konstateerde. Ook merkte hij op, dat aan de waargenomen snelheid een veel kleinere kinetische energie beantwoordt dan een molekuul heeft. Hij berekent nl., in de onderstelling van gelijke kinetische energie van een deeltje en een vloeistofmolekuul, uit de door hem waargenomen snelheden de snelheid van een molekuul. Hij vindt hiervoor bij 20° C. ongeveer 30 cm per sek, wat ver beneden de moleculaire snelheden is.

„Wenn daher“, zo besluit Exner, „die uns durch die Molecularbewegung gegebenen Daten auch nicht so einfach verwertet werden können, so mag es doch immer denkbar sein, dass, wenn man überhaupt von der Ansicht eines Zusammenhanges der Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle mit der der suspendirten Partikel ausgeht, die einzigen, uns die innere Bewegung einer Flüssigkeit veranschaulichenden, sichtbaren Bewegungen und ihre Maasszahlen einmal von Wert sein können“.

De hier zoo voorzichtig uitgesproken verwachting is zes jaar later op schitterende wijze door de theorieën van Einstein en von Smoluchowski vervuld. Wij zullen deze in het derde hoofdstuk leren kennen, maar laten enige eenvoudige beschouwingen over deeltjes, die zich op grillige wijze, nu in de ene dan in de andere richting bewegen, voorafgaan. De grootheid, waar wij vooral de aandacht op zullen moeten vestigen, is de lengte van de rechte lijn, die de beginstand van een deeltje met de stand enige tijd later verbindt, de „bereikte afstand“, zoals wij zullen zeggen. De grootte daarvan is de „Maasszahl“, waarop het aankomt.

## TWEEDE HOOFDSTUK.

### Elementaire beschouwingen over de in een bepaalde tijd bereikte afstand.

§ 1. Onderstel vooreerst, dat de deeltjes zich slechts met gelijke stappen langs een rechte lijn kunnen bewegen, nu eens in de ene, de positieve, en dan eens in de andere, de negatieve richting en wel zo, dat het van het „toeval” afhangt of een deeltje naar de ene of de andere kant gaat, en dat een positieve stap even waarschijnlijk is als een negatieve.

Zij  $n$  het aantal stappen van een deeltje in de beschouwde tijd  $t$ ,  $l$  de lengte van één stap.

De waarschijnlijkheid, dat een deeltje van de  $n$  stappen er  $\frac{n}{2} - b$  in negatieve,  $\frac{n}{2} + b$  in positieve richting doet, is

$$\frac{1}{2^n} \cdot \frac{n!}{\left(\frac{n}{2} - b\right)! \left(\frac{n}{2} + b\right)!}, \dots \dots (1)$$

waarvoor we, gebruik makend van de formule van Stirling, schrijven kunnen

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2^n} \cdot \frac{n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n} \sqrt{2\pi}}{2\pi e^{-n} \left(\frac{n}{2} - b\right)^{\frac{n+1}{2} - b} \left(\frac{n}{2} + b\right)^{\frac{n+1}{2} + b}} = \\ & = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{2b}{n}\right)^{\frac{n+1}{2} - b} \left(1 + \frac{2b}{n}\right)^{\frac{n+1}{2} + b}}. \end{aligned}$$

Wij onderstellen dat  $n$  zeer groot is. Dan kan men aantonen, dat de aangegeven waarschijnlijkheid slechts dan een merkbare waarde heeft, als  $b$  zeer klein is ten opzichte van  $\frac{1}{2}n$ . Dan kunnen wij de logarithmus van de noemer van de tweede breuk in bovenstaande uitdrukking naar de opklimmende machten van  $\frac{b}{n}$  ontwikkelen. Dit geeft, als wij ons tot de termen met  $\frac{b^2}{n^2}$  bepalen,

$$\left(\frac{n+1}{2} - b\right)\left(-\frac{2b}{n} - \frac{4b^2}{2n^2} - \dots\right) + \\ + \left(\frac{n+1}{2} + b\right)\left(\frac{2b}{n} - \frac{4b^2}{2n^2} + \dots\right) = 2 \frac{n-1}{n^2} b^2$$

of, daar  $n$  zeer groot is,

$$\frac{2b^2}{n}.$$

De waarschijnlijkheid van een bepaalde waarde van  $b$  is dus

$$\sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{2b^2}{n}} \dots \dots \dots (2)$$

In dit geval is de bereikte afstand  $2bl = a$ . Zal nu deze afstand liggen tussen  $a$  en  $a + da$ , dan moet  $b$  liggen tussen

$$\frac{a}{2l} \text{ en } \frac{a}{2l} + \frac{da}{2l}.$$

Wij stellen ons voor dat  $da$ , hoewel zeer klein ten opzichte van  $a$  zelf, toch zo groot is, dat  $\frac{da}{2l}$  groot is in vergelijking met de eenheid. Dan mag men voor het aantal waarden van  $b$  tussen de zo even genoemde grenzen — daar alleen *gehele* getallen voor  $b$  in aanmerking komen — schrijven  $\frac{da}{2l}$  en daar men de waarschijnlijkheid

(2) voor al die waarden van  $b$  als even groot mag beschouwen, vindt men voor de waarschijnlijkheid, dat de bereikte afstand tusschen  $a$  en  $a + da$  ligt

$$W = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{1}{2\pi n}} \cdot e^{-\frac{a^2}{2nl^2}} da. \quad \dots (3)$$

Hieruit volgt voor het gemiddelde  $\overline{s^2}$  van de tweede macht van de bereikte afstand

$$\overline{s^2} = \frac{1}{l\sqrt{2\pi n}} \int_{-\infty}^{\infty} a^2 e^{-\frac{a^2}{2nl^2}} da = nl^2 \quad \dots (4)$$

Nu kunnen wij voor (3) schrijven

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi s^2}} \cdot e^{-\frac{a^2}{2s^2}} da \quad \dots (5)$$

§ 2. Ook voor het geval, dat een deeltje zich met dezelfde waarschijnlijkheid in alle richtingen kan bewegen, zullen wij de waarschijnlijkheid zoeken voor een zekere waarde van de in een bepaalde richting bereikte afstand. Daartoe denken wij om een vast punt  $O$  een bol beschreven met  $l$  tot straal en trekken een middellijn in de beschouwde richting, stel van links naar rechts. Deze middellijn verdelen wij in  $p$  gelijke stukken. Wij kunnen nu elke stap voorstellen door een straal in de bol en het uiteinde van die straal op de middellijn projecteren. De waarschijnlijkheid, dat dit uiteinde zich in één van de genoemde stukken bevindt, is voor alle even groot, daar aan deze stukken bolschijven van gelijk oppervlak beantwoorden. De vakken zullen wij van links naar rechts nummeren  $V_1, V_2, \dots, V_p$ . De kans, dat er van de  $n$  stappen, die in de tijd  $t$  gedaan worden,  $n_1$  in  $V_1$  „eindigen”,  $n_2$  in  $V_2, \dots, n_p$  in  $V_p$  ( $n_1 + n_2 + \dots + n_p = n$ ) is

$$W = \frac{1}{p^n} \cdot \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_p!}.$$

Zoeken wij de waarden van  $n_1, n_2$  enz., waarvoor  $W$  of, wat op hetzelfde neerkomt,  $\log W$  een maximum is, dan vinden we

$$n_1 = n_2 \dots = n_p = \frac{n}{p} \dots \dots \dots (6)$$

Wij willen nu de waarschijnlijkheid zoeken voor het geval, dat alle  $n$ 's met een klein bedrag afwijken van deze waarden. Wanneer wij deze afwijkingen aanduiden met  $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_p$ , moeten wij dus de waarde zoeken van

$$W = \frac{1}{p^n} \cdot \frac{n!}{(n_1 + \varepsilon_1)! (n_2 + \varepsilon_2)! \dots (n_p + \varepsilon_p)!}, \quad (7)$$

of van  $\log W$ , die we met behulp van de reeks van Taylor als volgt kunnen uitdrukken in  $\log W_m$ , als  $W_m$  de maximumwaarschijnlijkheid is,

$$\begin{aligned} \log W = \log W_m + \frac{\partial(\log W)}{\partial n_1} \varepsilon_1 + \frac{\partial(\log W)}{\partial n_2} \varepsilon_2 + \dots + \frac{\partial(\log W)}{\partial n_p} \varepsilon_p + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\log W)}{\partial n_1^2} \varepsilon_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\log W)}{\partial n_2^2} \varepsilon_2^2 + \dots + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\log W)}{\partial n_p^2} \varepsilon_p^2 + \\ + \frac{\partial^2(\log W)}{\partial n_1 \partial n_2} \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \dots, \end{aligned}$$

waarbij de differentiaalquotienten moeten genomen worden voor de waarden (6) van  $n_1, n_2 \dots n_p$ .

De formule van Stirling toepassende, vindt men

$$\log W = \log W_m - \frac{p}{2n} \Sigma \varepsilon^2$$

en

$$W = W_m e^{-\frac{p}{2n} \Sigma \varepsilon^2} \dots \dots \dots (8)$$

In dit geval kunnen wij voor de in de beschouwde richting bereikte afstand schrijven

$$a = \frac{2l}{p} \left\{ -\frac{p}{2} \varepsilon_1 - \left( \frac{p}{2} - 1 \right) \varepsilon_2 \dots - \frac{\varepsilon_p}{2} + \frac{\varepsilon_p}{2} + 1 + 2 \frac{\varepsilon_p}{2} + 2 + \dots + \frac{p}{2} \varepsilon_p \right\}. \quad (9)$$

Wij hebben hierbij aangenomen, dat  $p$  even is en gerekend, dat een in een der stukken vallende projectie in het van  $O$

afgekeerde uiteinde van dat stuk ligt. Als  $p$  zeer groot is, is daartegen geen bezwaar.

Het is ons te doen om de waarschijnlijkheid, dat de bereikte afstand tussen bepaalde grenzen ligt. Daartoe moeten wij alle waarden der  $\varepsilon$ 's beschouwen, waarbij dit het geval is en die bovendien aan de voorwaarde

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_p = 0. \dots \dots (10)$$

voldoen, voor ieder van deze waardenreeksen met behulp van (8) de waarschijnlijkheid berekenen en deze waarschijnlijkheden bij elkaar optellen. Dit vraagstuk kunnen wij terugbrengen tot een vraagstuk van meerdimensionale meetkunde. Wij kunnen ons nl. een  $p$ -dimensionale ruimte voorstellen met de koördinaten

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p.$$

De vergelijkingen (9) en (10) stellen „platte vlakken” in deze ruimte voor en wij kunnen nu de vraag zó formuleren: Hoeveel punten liggen er in het vlak (10) en tevens tussen de vlakken (9) en (9'), wanneer (9') alleen hierdoor van (9) verschilt, dat  $a$  vervangen is door  $a + da$ ?

Wij zullen met een orthogonale substitutie nieuwe koördinaten  $\varepsilon_1', \varepsilon_2', \dots, \varepsilon_p'$  invoeren; en wel zó dat de eerste,  $\varepsilon_1'$  loodrecht staat op het vlak (10) en de tweede loodrecht op het vlak (9). Daar de loodlijn op (10) de richtingskonstanten

$$\frac{1}{\sqrt{p}}, \frac{1}{\sqrt{p}} \dots \frac{1}{\sqrt{p}}$$

en de loodlijn op (9) de richtingskonstanten

$$\sqrt{2\left(1^2 + 2^2 + \dots + \left(\frac{p}{2}\right)^2\right)}, \sqrt{2\left(1^2 + 2^2 + \dots + \left(\frac{p}{2}\right)^2\right)}, \dots, \sqrt{2\left(1^2 + 2^2 + \dots + \left(\frac{p}{2}\right)^2\right)}$$

heeft, is aan de voorwaarde voldaan, dat  $\varepsilon_1'$  en  $\varepsilon_2'$  loodrecht op elkaar staan.

De overige koördinaten  $\varepsilon_3' \dots \varepsilon_p'$  worden zo gekozen, dat

aan de voorwaarden voor een orthogonale transformatie voldaan is. Dan is  $\sum \varepsilon^2 = \sum \varepsilon'^2$  en vinden wij uit (8) voor de waarschijnlijkheid, dat de coördinaten bepaalde waarden hebben

$$W = W_m e^{-\frac{p}{2n} \sum \varepsilon'^2}.$$

Wij merken nu op, dat  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p$  gehele getallen moeten zijn, en dat dit alleen het geval is in bepaalde punten van de ruimte  $(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_p)$ . Van die punten komen alleen die in aanmerking, welke in het vlak (10) of

$$\varepsilon_1' = 0$$

liggen; zij zijn op regelmatige wijze over dat vlak verspreid. Is  $\Delta$  de dichtheid dier verspreiding, dan is het aantal punten in een element  $d\varepsilon_2' \dots d\varepsilon_p'$  van het vlak

$$\Delta d\varepsilon_2' \dots d\varepsilon_p'$$

en wij vinden dus de gezochte waarschijnlijkheid door de uitdrukking

$$W_m \Delta e^{-\frac{p}{2n} (\varepsilon_2'^2 + \dots + \varepsilon_p'^2)} d\varepsilon_2' \dots d\varepsilon_p' \dots \dots (11)$$

over het deel van het vlak te integreren, waar aan de gestelde voorwaarden voldaan is.

De loodlijn op het vlak (9) heeft de lengte

$$\varepsilon_2' = \frac{ap}{2l \sqrt{2(1^2 + 2^2 + \dots + \left(\frac{p}{2}\right)^2)}}.$$

Nu is:  $1^2 + 2^2 + \dots + k^2 = \frac{k(k+1)(2k+1)}{6}$ , waarvoor

bij zeer grote  $k$  geschreven mag worden  $\frac{k^3}{3}$ .

Daar  $p$  zeer groot is, en zelfs  $\frac{p}{2}$  ook, hebben wij voor die loodlijn

$$\varepsilon_2' = \frac{a}{l} \sqrt{\frac{3}{p}}$$



en de voorwaarde, dat  $a$  tussen  $a$  en  $a + da$  moet liggen, komt hierop neer, dat de koördinaat  $\varepsilon_2'$  moet liggen tussen deze waarde en  $\varepsilon_2' + d\varepsilon_2'$ , waarbij

$$d\varepsilon_2' = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{3}{p}} da$$

is. Wat  $\varepsilon_3', \dots, \varepsilon_p'$  betreft, deze kunnen alle waarden tussen  $-\infty$  en  $+\infty$  hebben. Door de integratie naar deze veranderliken uit te voeren vinden wij uit (11) voor de gezochte waarschijnlijkheid

$$W = Ce^{-\frac{3a^2}{2nl^2}} da,$$

waarbij verschillende konstante factoren in de koëfficiënt  $C$  zijn samengevat. De waarde daarvan vindt men het gemakkelijkst door te bedenken, dat men 1 moet krijgen als men  $W$  van  $a = -\infty$  tot  $a = +\infty$  integreert. Zo komt er ten slotte

$$W = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} e^{-\frac{3a^2}{2nl^2}} da \dots (12)$$

Op de gewone wijze berekenen we hieruit  $\overline{s^2}$  en vinden

$$\overline{s^2} = \frac{1}{3} nl^2. \dots (13)$$

Hierdoor kunnen we voor (12) schrijven, evenals in § 1,

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi s^2}} e^{-\frac{a^2}{2s^2}} da \dots (14)$$

§ 3. In het bovenstaande zijn twee vragen behandeld:

1<sup>o</sup>. Wat is de waarschijnlijkheid  $W$  van een bepaalde bereikte afstand?

2<sup>o</sup>. Wat is de middelwaarde  $\overline{s^2}$ ?

Op de eerste vraag zullen wij later niet meer terug komen. Daarom merken wij hier even op, dat onze formules (5) en (14) geheel dezelfde vorm hebben als de formule,

welke Perrin<sup>1)</sup> geeft en welke hij aan experimentele bevestiging onderworpen heeft. Aan zijn artikel ontleen wij het volgende tabelletje, dat de goede overeenstemming tussen rekening en waarneming doet zien<sup>2)</sup>. Er is sprake van de in zekere bepaalde tijd door in water zwevende guttegomkorrels bij hunne Brown'sche beweging bereikte afstanden.

Afstanden in een bepaalde richting (in $\mu$ ) tussen	Aantal	
	waargenomen	berekend
0 en 1,7	48	44
1,7 en 3,4	38	40
3,4 en 5,1	36	35
5,1 en 6,8	29	28
6,8 en 8,5	16	21
8,5 en 10,2	15	15
10,2 en 11,9	8	10
11,9 en 13,6	7	5
13,6 en 15,3	4	4
15,3 en 17,0	4	2

§ 4. Wanneer men niet naar de waarschijnlijkheid vraagt, maar alleen  $\bar{s}^2$  verlangt te kennen, kan men een veel eenvoudiger weg inslaan. Wij zullen die in § 6 leren kennen, maar geven eerst nog een afleiding, die zich van de in § 1 medegedeelde hierdoor onderscheidt, dat de formule van Stirling niet wordt toegepast, maar van de strenge formule (1) voor willekeurige waarden van  $n$  en  $b$  wordt gebruik gemaakt.

In het geval van § 1 is de waarschijnlijkheid, dat het deeltje zich  $m$  keer in positieve, en  $n-m$  keer in negatieve richting beweegt

$$\frac{n!}{2^n m! (n-m)!} = \frac{1}{2^n} n_m.$$

<sup>1)</sup> Ann de chim. et de phys., (8) 18 (1909), p. 82.

<sup>2)</sup> Zie voor de proeven van Perrin, Hoofdstuk III, § 2.

De bereikte afstand is

$$(2m-n)l$$

en het gemiddelde kwadraat van deze afstand vindt men door de uitdrukking  $(2m-n)^2 l^2$  voor iedere waarde van  $m$  te nemen, ieder zo verkregen getal met de daarbij behorende waarschijnlijkheid te vermenigvuldigen en al deze produkten te sommeren.

Zo vinden wij

$$\overline{s^2} = \frac{l^2}{2^n} \sum_{m=0}^{m=n} \frac{n!}{(n-m)! m!} (4m^2 - 4mn + n^2).$$

Nu is

$$\begin{aligned} 4m^2 \frac{n!}{(n-m)! m!} &= 4m(m-1) \frac{n!}{(n-m)! m!} + 4m \frac{n!}{(n-m)! m!} = \\ &= 4n(n-1) \cdot (n-2)_{m-2} + 4n(n-1)_{m-1}, \\ 4mn \frac{n!}{(n-m)! m!} &= 4n^2 (n-1)_{m-1}, \end{aligned}$$

zodat we krijgen

$$\begin{aligned} \overline{s^2} &= \frac{l^2}{2^n} \left\{ 4n(n-1) \sum_{m=0}^{m=n} (n-2)_{m-2} + \right. \\ &\quad \left. + 4n(1-n) \sum_{m=0}^{m=n} (n-1)_{m-1} + n^2 \sum_{m=0}^{m=n} n_m \right\}, \end{aligned}$$

een vergelijking waarbij ondersteld is, dat  $n_0 := 1$  wordt gesteld, terwijl aan  $n_{-1}$  en  $n_{-2}$  de waarden 0 zijn toegekend. Dit in het oog houdende heeft men

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{m=n} (n-2)_{m-2} &= \sum_{m=2}^{m=n} (n-2)_{m-2} = \sum_{m'=0}^{m'=n-2} (n-2)_{m'} = 2^{n-2}, \\ \sum_{m=0}^{m=n} (n-1)_{m-1} &= \sum_{m=1}^{m=n} (n-1)_{m-1} = \sum_{m'=0}^{m'=n-1} (n-1)_{m'} = 2^{n-1}, \\ \sum_{m=0}^{m=n} n_m &= 2^n, \end{aligned}$$

waardoor de uitkomst wordt

$$\frac{l^2}{2^n} \left\{ 4n(n-1)2^{n-2} + 4n(1-n)2^{n-1} + n^2 2^n \right\} = n l^2.$$

§ 5. In aansluiting hieraan behandelen wij ook nog het volgende vraagstuk: Een deeltje kan zich langs een rechte lijn heen en weer bewegen, niet met steeds even grote stappen, maar met stappen, welke b.v.  $k$  verschillende grootten kunnen hebben. Gevraagd  $\overline{s^2}$ . De stappen worden alle in dezelfde tijd doorlopen, zodat in een bepaalde tijd  $t$  het aantal  $n$  der stappen vast staat. Daarbij zijn stappen in positieve en negatieve richting even waarschijnlijk, en evenzo stappen van de eerste grootte, de tweede grootte, enz.

De waarschijnlijkheid, dat een deeltje in de tijd  $t$  in positieve richting gedaan heeft  $m_1$  stappen  $l_1$ ,  $m_2$  stappen  $l_2$ , . . . . .,  $m_k$  stappen  $l_k$  en in negatieve richting  $m_1'$  stappen  $l_1$ ,  $m_2'$  stappen  $l_2$ , . . . . .,  $m_k'$  stappen  $l_k$ , terwijl natuurlijk  $\Sigma m + \Sigma m' = n$ , is

$$\frac{1}{(2k)^n} \cdot \frac{n!}{m_1! m_2! \dots m_k! m_1'! m_2'! \dots m_k'!}.$$

De bereikte afstand zal dan zijn

$$l_1(m_1 - m_1') + l_2(m_2 - m_2') + \dots + l_k(m_k - m_k')$$

en als we ter bekorting

$$\frac{1}{(2k)^n} \cdot \frac{n!}{m_1! \dots m_k! m_1'! \dots m_k'!} = \omega$$

stellen, moeten we bepalen

$$S = \Sigma \omega [l_1(m_1 - m_1') + \dots + l_k(m_k - m_k')]^2,$$

waarin de som moet worden uitgestrekt over alle waarden van  $m_1 \dots m_k'$ , die met de voorwaarde

$$\Sigma m + \Sigma m' = n,$$

verenigbaar zijn.

Nu ziet men vooreerst gemakkelijk in, dat de termen van de ontwikkeling der tweede macht, die de produkten van twee verschillende  $l$ 's bevatten, niets tot de som bijdragen.

Een van die termen is b.v.

$$2 l_1 l_2 \Sigma \omega (m_1 - m_1') (m_2 - m_2')$$

en deze is 0, omdat aan elke term van de som met

bepaalde waarden van  $m_1, m_1', m_2, m_2'$  een andere beantwoordt, bij welke  $m_1$  en  $m_1'$  hetzelfde zijn, maar de waarden van  $m_2$  en  $m_2'$  met elkaar zijn verwisseld. Bij die verwisseling blijft  $\omega$  hetzelfde, terwijl  $(m_1 - m_1')(m_2 - m_2')$  dezelfde waarde met het tegengestelde teken aanneemt.

Dus

$$S = l_1^2 \sum \omega (m_1 - m_1')^2 + l_2^2 \sum \omega (m_2 - m_2')^2 + \dots \quad (15)$$

Wij beschouwen eerst

$$S_1 = \sum \omega (m_1 - m_1')^2$$

en nemen al de kombinaties van waarden van  $m_1 \dots m_k'$ , bij welke

$$m_1 + m_1' = s,$$

$$m_2 + m_2' + \dots + m_k + m_k' = n - s.$$

Zij de som over deze waarden uitgestrekt

$$S_1^{(s)} = \sum \omega (m_1 - m_1')^2.$$

Dan is

$$S_1 = \sum_{s=0}^{s=n} S_1^{(s)}. \quad (16)$$

Wij kunnen schrijven

$$S_1^{(s)} = \frac{1}{(2k)^n} \sum_{m_2 + \dots + m_k' = n-s} \frac{n!}{m_2! \dots m_k'!} \sum_{m_1 + m_1' = s} \frac{(m_1 - m_1')^2}{m_1! m_1'!}.$$

Op de laatste som passen we een herleiding toe, analoog aan de in § 4 gebruikte.

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1 + m_1' = s} \frac{m_1^2 + m_1'^2 - 2 m_1 m_1'}{m_1! m_1'!} = \\ & = \frac{1}{s!} \sum_{m_1 + m_1' = s} \frac{s!}{m_1! m_1'!} (m_1^2 + m_1'^2 - 2 m_1 m_1') = \frac{s \cdot 2^s}{s!}. \end{aligned}$$

Daardoor wordt

$$S_1^{(s)} = \frac{s \cdot 2^s}{(2k)^n s!} \sum_{m_2 + \dots + m_k' = n-s} \frac{n!}{m_2! \dots m_k'!}.$$

Maar

$$\sum_{m_2 + \dots + m_k' = n-s} \frac{(n-s)!}{m_2! \dots m_k'!} = [2(k-1)]^{n-s},$$

zodat

$$S_1^{(s)} = \frac{1}{k^n} \frac{n!}{(s-1)!(n-s)!} (k-1)^{n-s}.$$

Hierdoor wordt (16)

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{k^n} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \frac{n!(k-1)^{n-s}}{(s-1)!(n-s)!} = \frac{n}{k^n} \sum_{s=0}^{s=n} (k-1)^{n-s} \cdot (n-1)_{s-1} = \\ &= \frac{n}{k^n} \sum_{s=0}^{s=n} (k-1)^{n-s} \cdot (n-1)_{n-s} = \frac{n}{k^n} k^{n-1} = \frac{n}{k}. \end{aligned}$$

De overige sommen in (15) hebben dezelfde waarde als  $S_1$ , zodat we ten slotte voor de gezochte middelwaarde vinden

$$S = \frac{n}{k} \left\{ l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_k^2 \right\}.$$

§ 6. Wij gaan nu over tot de eenvoudige afleiding van  $\overline{s^2}$ , waarop in § 4 gedomd werd, en denken hierbij aan gevallen zoals zij zich werkelijk bij de Brown'sche beweging voordoen.

Vatten wij weer één richting in het oog en noemen wij de projecties van de door één deeltje in achtereenvolgende gelijke tijdsdelen  $\tau$  doorlopen wegen op deze richting

$$s_1, s_2, \dots, s_n,$$

dan is de bereikte afstand

$$s = s_1 + s_2 + \dots + s_n.$$

Wat is nu het gemiddelde van  $\overline{s^2}$  voor een groot aantal deeltjes genomen?

Wanneer men aanneemt, dat de weg in het ene tijdsdeel  $\tau$  afgelegd geheel onafhankelijk is van de weg in het andere, zodat het teken en de grootte van  $s_l$  niets te maken hebben met die van  $s_k$ , dan is

$$\overline{s_k s_l} = 0.$$

Dus

$$\overline{s^2} = \overline{s_1^2} + \overline{s_2^2} + \dots + \overline{s_n^2}.$$

Men mag stellen

$$\overline{s_1^2} = \overline{s_2^2} = \dots = \overline{s_n^2},$$

zodat wij kunnen schrijven

$$\overline{s^2} = n \overline{s_1^2} \dots \dots \dots (17)$$

Ook in dit algemene geval blijkt  $\overline{s^2}$  evenredig te zijn met  $n$ , dus evenredig met het beschouwde tijdsverloop  $t = n\tau$ .

Hierbij dient opgemerkt te worden, dat in het geheel niet is ondersteld, dat de in de tijd  $\tau$  afgelegde weg rechtlijnig is. De grootheden  $s_1, s_2, \dots$  zijn niet anders dan de telkens in de intervallen  $\tau$  bereikte afstanden, geprojecteerd op de beschouwde richting. Ook in de tijd  $\tau$  kan reeds een krioelende beweging hebben plaats gehad.

Er behoeft nauweliks op gewezen te worden, dat uit de gevonden uitkomst ook iets over de in werkelijkheid in de ruimte bereikte afstanden, of over de projecties daarvan op een plat vlak kan worden afgeleid. Men mag aannemen, dat de Brown'sche beweging in elke richting op dezelfde wijze plaats heeft. Schrijft men nu voor de projecties op drie onderling loodrechte coördinaatassen  $s_x, s_y, s_z$ , voor die op het  $xy$ -vlak  $s_v$  en voor de in de ruimte bereikte afstand  $s_r$ , dan geldt voor  $\overline{s_x^2}, \overline{s_y^2}, \overline{s_z^2}$  de formule (17), waaruit volgt  $\overline{s_v^2} = 2n\overline{s_1^2}, \overline{s_r^2} = 3n\overline{s_1^2}$ .

Hoewel de voorgaande beschouwingen doen zien, dat er een formule is van de vorm

$$\overline{s^2} = qt,$$

kunnen zij ons de waarde van de coëfficiënt  $q$  niet leren kennen. Daarvoor zijn dieper gaande beschouwingen nodig, waarvan wij er in de volgende hoofdstukken enkele zullen weergeven.

§ 7. Beproeft men beschouwingen als de bovenstaande op de wentelende Brown'sche beweging toe te passen, dan stuit men bij eindige hoeken van wenteling op grote moeilijkheden. Wij kunnen ons om het beschouwde deeltje een bol beschreven denken met het middelpunt van het

deeltje tot middelpunt en met de straal 1, en wij kunnen het snijpunt in het oog vatten van deze bol met de voerstraal, die het middelpunt met een ander vast punt van het deeltje verbindt. Wanneer het deeltje wentelende bewegingen om verschillende assen uitvoert, overeenkomende met de boven beschouwde stappen, zal dit snijpunt over de bol een baan beschrijven, die bestaat uit een aaneenschakeling van cirkelbogen. Het wordt echter moeilijk na te gaan hoe ver het punt, na een groot aantal dergelijke bogen beschreven te hebben, gekomen is, en wij bepalen ons daarom tot het eenvoudigst mogelijke geval, nl. dat van de wenteling om één as, waarom, hetzij in de ene of de andere richting, draaiingen, telkens van dezelfde grootte  $\alpha$  worden uitgevoerd. Als de genoemde voerstraal loodrecht op de as van wenteling staat, zal het beschouwde punt zich nu steeds langs dezelfde grote cirkel bewegen. Deze cirkelboog kunnen we ons tot een rechte lijn uitgespreid denken, waardoor dit geval teruggebracht is tot dat van de beweging van een deeltje langs een rechte lijn. In het geval van de wenteling doet zich echter de komplikatie voor, dat wentelingen groter dan  $2\pi$  op hetzelfde neerkomen als kleinere wentelingen. Om dit in rekening te brengen kan men als volgt te werk gaan.

Het aantal deeltjes, die in de tijd, waarin  $n$  elementaire grote cirkelbogen worden afgelegd, een afstand bereiken, waarvan de waarde ligt tussen  $x$  en  $x + dx$ , is

$$N \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-ax^2} dx,$$

als  $N$  het gehele aantal deeltjes is, en  $a = \frac{1}{2n\alpha^2}$ .

Wanneer wij nu alleen letten op de deeltjes, bij welke de bereikte afstand, van de beginstand af gerekend, naar een bepaalde zijde gericht is, dan is het aantal deeltjes, dat schijnbaar over een hoek is gewenteld tussen  $x$  en  $x + dx$ , de som van de aantallen, waarbij de wenteling resp. tussen  $x$  en  $x + dx$ , tussen  $x + 2\pi$  en  $x + 2\pi + dx$ , enz. is gelegen. Het is dus



$$N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left[ e^{-ax^2} + e^{-a(x+2\pi)^2} + e^{-a(x+4\pi)^2} + \dots \right] dx.$$

Bij de waarnemingen van Perrin (Zie Hoofdstuk III, § 4) bedroeg het kwadratisch gemiddelde der bereikte afstanden niet meer dan  $14^\circ,5$ .

Het is onmiddellijk duidelijk, dat onder deze omstandigheden voor uiterst weinig deeltjes de bereikte afstand groter dan  $2\pi$  is. Dan is er van het gehele omdraaien en van het op nieuw bereiken van dezelfde stand geen sprake en kan bovenstaande reeks tot de eerste term beperkt blijven.

Het is aardig even aan te tonen (waarbij de gehele reeks gebruikt moet worden), dat wanneer er een genoegzaam lange tijd verlopen is, de deeltjes vrij wel in dezelfde mate alle mogelijke richtingen hebben verkregen. Dit is gemakkelijk in te zien. Wij hebben nl. slechts aan te tonen, dat de functie, waarmede  $dx$  vermenigvuldigd is, nl.

$$f(x) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left[ e^{-ax^2} + e^{-a(x+2\pi)^2} + \dots \right]$$

in het interval  $x=0$  tot  $x=2\pi$  zeer weinig varieert.

De middelwaarde der functie is  $\frac{N}{4\pi}$ .

Gaat  $x$  van 0 tot  $2\pi$ , dan neemt elke term en dus de gehele functie steeds af. De uiterste waarden zijn dus  $f(0)$  en  $f(2\pi)$ . Het verschil daarvan is

$$N \sqrt{\frac{a}{\pi}} = \frac{N}{\alpha} \sqrt{\frac{1}{2\pi n}}.$$

Wanneer nu  $n$  al groter en groter wordt, wordt dit ten slotte zeer klein in vergelijking met de middelwaarde

$\frac{N}{4\pi}$ . Hiermede is het gevraagde bewezen.

## DERDE HOOFDSTUK.

### De Theorie van Einstein en hare experimentele bevestiging door Perrin.

§ 1. *Formule voor de translatiebeweging.* Einstein <sup>1)</sup> leidt een formule af voor de kwadratische middelwaarde van de door een deeltje in een bepaalde tijd bereikte afstand. Hij maakt hierbij gebruik van de waarschijnlijkheidsmethode, welke hij reeds toepaste in een artikel over de grondslagen der thermodynamica. Verder berust de afleiding op een kunstgreep, nl. de beschouwing van een stationaire toestand, onder de invloed van een uitwendige kracht, die ondersteld wordt op elk deeltje te werken. Er zijn nu twee omstandigheden, die ieder op zichzelf de stationaire toestand zouden veranderen, nl. vooreerst de uitwendige kracht en ten tweede de Brown'sche beweging. Door uit te drukken dat deze beide werkingen elkaar opheffen komt Einstein tot zijn formule.

Men kan de theorie op twee verschillende wijzen inkleden.

Vooreerst kan men een kanonisch ensemble van systemen beschouwen, waarin elk systeem bestaat uit één deeltje zwevende in de vloeistof. De toestand van zo'n systeem worde geheel bepaald door de  $n$  parameters (koördinaten en momenten)  $p_1, p_2, \dots, p_n$ . Ieder systeem kan men zich voorgesteld denken door een punt in de  $n$ -dimensionale ruimte ( $p_1, p_2, \dots, p_n$ ). Het aantal systemen, dat op een

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 19 (1906), p 371.

willekeurig oogenblik ligt in een element  $dp_1 dp_2 \dots dp_n$  van deze ruimte, is

$$C e^{-\frac{NE}{RT}} dp_1 \dots dp_n, \dots (18)$$

waarin  $C$  een konstante is,  $R$  de gaskonstante,  $E$  de energie,  $N$  het aantal molekulen in een grammolekuul (de konstante van Avogadro) en  $T$  de temperatuur.

Wij merken hierbij op, dat wanneer men op gesuspendeerde deeltjes de gewone statistisch-thermodynamische beschouwingen toepast, dit in zich sluit, dat de gemiddelde kinetische energie van een deeltje gelijk is aan die van een gas- of vloeistofmolekuul.

Einstein stelt zich nu voor, dat de deeltjes onderworpen zijn aan een kracht, die van een potentiaal  $\phi$  afhangt. Een deel van de in de exponent van (18) voorkomende energie zal nu potentiële energie zijn, en men kan de exponentiële grootte ontbinden in twee factoren, waarvan de ene slechts de potentiële, de andere slechts de kinetische energie bevat. Einstein vestigt nu in het bijzonder de aandacht op één der coördinaten, die hij  $\alpha$  noemt, en neemt aan, dat de onderstelde uitwendige kracht bij deze coördinaat behoort, en dat dus de potentiële energie  $\phi$  alleen van  $\alpha$  afhangt. Om het aantal systemen in het ensemble te vinden, waarvoor deze coördinaat tussen bepaalde grenzen ligt, kan men naar de overige parameters integreren. Als men onderstelt, dat in de uitdrukking voor de kinetische energie de coördinaat  $\alpha$  niet voorkomt, kan men de uitkomst dezer integratiën met de konstante  $C$  tot één letter samenvatten. Zo vindt men voor het aantal systemen, waarbij de beschouwde coördinaat waarden heeft tussen  $\alpha$  en  $\alpha + d\alpha$ , een uitdrukking van de vorm

$$C' e^{-\frac{N}{RT} \phi} d\alpha = F(\alpha) d\alpha \dots (19)$$

Na deze voorbereiding geeft Einstein zich rekenschap van de wijze, waarop de toestand van het ensemble stationair

blijft, doordat de veranderingen, die door de Brown'sche beweging en door de uitwendige kracht ieder op zichzelf zouden tweeweg gebracht worden, elkaar opheffen. Hij stelt zich hierbij voor, dat elk dezer veranderingen kan berekend worden alsof de andere niet bestond. Hij stelt de waarschijnlijkheid, dat  $x$  door de Brown'sche beweging in de tijd  $t$  een verandering ondergaat, waarvan de grootte ligt tussen  $\Delta$  en  $\Delta + d\Delta$ , voor door

$$\psi(\Delta)d\Delta,$$

en neemt aan, wat werkelijk in menig geval zo zijn zal,

$$\psi(\Delta) = \psi(-\Delta).$$

Wat de werking van de uitwendige kracht betreft, neemt Einstein aan, dat deze op zichzelf een snelheid  $\dot{x}$  tweewegbrengt, die evenredig is met de grootte van de kracht. Hij onderstelt dus, dat er zoiets als een wrijvingsweerstand bestaat. In de eindformule komt dan ook de wrijvingscoëfficiënt van de omringende vloeistof voor.

Wij vatten nu een bepaalde waarde  $x_0$  in het oog en letten op die systemen van het ensemble, bij welke in de beschouwde tijd  $t$  de koördinaat  $x$  door die waarde heen gaat; laat dit in positieve richting bij  $n_2$  systemen en in negatieve richting bij  $n_3$  systemen plaats hebben. Om  $n_2$  te berekenen letten wij op de systemen, bij welke aan het begin van de tijd  $t$ ,  $x$  tussen

$$x_0 - \beta \text{ en } x_0 - (\beta + d\beta)$$

ligt. Het aantal daarvan is volgens (19)

$$F(x_0 - \beta) d\beta.$$

Daar nu van deze stelsels bij diegene, voor welke  $\Delta > \beta$  is, de koördinaat  $x$  in de tijd  $t$  door  $x_0$  gaat, en de waarschijnlijkheid hiervoor door

$$\int_{\beta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta$$

wordt gegeven, heeft men

$$n_2 = \int_0^{\infty} F(\alpha_0 - \beta) d\beta \int_{\beta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta.$$

Op dezelfde wijze vindt men

$$n_3 = \int_0^{\infty} F(\alpha_0 + \beta) d\beta \int_{\beta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta,$$

zodat

$$n_2 - n_3 = \int_0^{\infty} \{ F(\alpha_0 - \beta) - F(\alpha_0 + \beta) \} d\beta \int_{\beta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta$$

wordt.

Ofschoon hier naar  $\beta$  van 0 tot  $\infty$  geïntegreerd wordt, leveren, als de tijd  $t$  kort genoeg wordt gekozen, slechts zeer kleine waarden van  $\beta$  een merkbare bijdrage tot deze uitdrukking op; voor de overgrote meerderheid der stelsels is dan nl. de verandering van  $\alpha$  door de Brown'sche beweging zeer klein. Men mag daarom schrijven

$$F(\alpha_0 - \beta) - F(\alpha_0 + \beta) = -2\beta F'(\alpha_0),$$

en

$$n_2 - n_3 = -2 F'(\alpha_0) \int_0^{\infty} \beta d\beta \int_{\beta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta.$$

Dit wordt eenvoudiger als men de volgorde der integraties omkeert, waarbij de grenzen van  $\beta$  worden: 0 en  $\Delta$  en die van  $\Delta$ : 0 en  $\infty$ .

Er komt ten slotte

$$n_2 - n_3 = - F'(\alpha_0) \int_0^{\infty} \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta \dots (20)$$

Nu volgt echter uit de betekenis van  $\psi(\Delta)$  voor het gemiddelde van de tweede macht der verandering  $\Delta$ , die de Brown'sche beweging in de tijd  $t$  in de coördinaat  $\alpha$  brengt,

$$\overline{\Delta^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta = 2 \int_0^{\infty} \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta$$

en (20) gaat over in

$$n_2 - n_3 = -\frac{1}{2} \overline{\Delta^2} F''(\alpha_0). \quad (21)$$

Het aantal systemen, waarvoor  $\alpha$  in de tijd  $t$  ten gevolge van de werking der uitwendige kracht door de waarde  $\alpha_0$  gaat, is, wanneer men met  $B$  aanduidt de snelheid door een kracht 1 teweeggebracht,

$$n_1 = B \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha_0} t F(\alpha_0), \quad (22)$$

en wel gaat  $\alpha$  naar de negatieve zijde door de waarde  $\alpha_0$  als deze uitdrukking positief is, en naar de positieve zijde als zij negatief is. Men leidt de formule gemakkelijk af door te bedenken, dat  $-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha_0}$  de kracht voorstelt, dus  $-B\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha_0}$  de verkregen snelheid en  $-B\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha_0} t$  de verandering van  $\alpha$ . Men moest dus neerschrijven het aantal stelsels, bij welke aan het begin van de tijd  $t$  de coördinaat  $\alpha$  ligt tussen  $\alpha_0$  en  $\alpha_0 + B\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha_0} t$  en dit wordt, als  $t$  zeer klein is, blijkens (19) werkelijk door (22) gegeven.

De gelijkstelling van  $n_1$  en  $n_2 - n_3$  geeft als voorwaarde voor de stationaire toestand

$$B \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha_0} F(\alpha_0) t + \frac{1}{2} F''(\alpha_0) \overline{\Delta^2} = 0,$$

waaruit volgt, als men de in (19) uitgedrukte betekenis van  $F(\alpha)$  in aanmerking neemt,

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2R}{N} B T t \dots \quad (23)$$

Het mooie van deze uitkomst is, dat  $\Phi$  er geheel uit wegvalt, zodat men omtrent de ingevoerde uitwendige kracht elke onderstelling kan maken, die men wil, mits hij van een potentiaal afhangt.

Bij de toepassing van formule (23) op de translatie

van bolvormige korrels schrijft Einstein, de formule van Stokes gebruikende,

$$B = \frac{1}{6\pi\zeta a},$$

waarin  $\zeta$  de wrijvingscoëfficiënt is van het suspensiemiddel en  $a$  de straal van het deeltje.

Men krijgt dus voor dit geval ( $\alpha$  wordt nu de coördinaat van een korrel in een willekeurige richting en  $\Delta$  de in die richting bereikte afstand)

$$\overline{\Delta^2} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\zeta a} \cdot t \dots \dots \dots (24)$$

Opmerking verdient reeds dadelik, dat in de formule slechts de straal van de deeltjes voorkomt, niet hun massa of enige eigenschap van de zelfstandigheid, waaruit zij bestaan.

De tweede wijze, waarop men de theorie van Einstein kan inkleden is deze, dat men zich niet een kanonisch ensemble voorstelt van systemen, ieder uit één gesuspendeerd deeltje bestaande, maar één systeem met een groot aantal gesuspendeerde deeltjes. Dat dit op hetzelfde neerkomt, ziet men gemakkelijk in. Men heeft als het ware al de systemen van het kanonisch ensemble tot één verenigd.

Men kan nu hierbij om de gedachten te bepalen voor de uitwendige kracht de zwaartekracht nemen en onder  $\alpha$  de hoogte verstaan. (Dit bijzondere geval hadden wij ook als toelichting van de vorige beschouwingwijze kunnen kiezen).

Er is nu sprake van het aantal deeltjes in de horizontale laag tussen  $\alpha$  en  $\alpha + d\alpha$  en van het aantal deeltjes, die door een horizontaal vlak op de hoogte  $\alpha_0$  heengaan. De beide werkingen, die evenwicht met elkaar maken, zijn de daling onder invloed der zwaartekracht volgens de wet van Stokes en de diffusie, die door de Brown'sche beweging wordt veroorzaakt en door een vergelijking als (21) bepaald wordt.

§ 2. Uit het voorgaande blijkt dat men, om de theorie op de proef te stellen, niet, zooals men bij vroegere proeven (verg. Hoofdst. I, p. 10 en 12) wel gedaan heeft, moet trachten de *snelheid* der beweging te bepalen, maar de *in zekere tijd bereikte afstand*, en wel het kwadratisch gemiddelde daarvan voor een groot aantal deeltjes moet meten.

Perrin heeft in samenwerking met Chaudesaigues een dergelijk onderzoek verricht met deeltjes, waarvan de middellijn nauwkeurig bekend was. Zijn eerste proeven bewezen reeds, dat de formule van Einstein althans bij benadering juist is. Zijn volgende <sup>1)</sup> leverden zelfs een zeer fraaie overeenstemming met de theorie. Daar men deze onderzoekingen kan beschouwen als een definitief bewijs geleverd te hebben voor de juistheid der opvatting van de Brownsche beweging als warmtebeweging en der daarbij gebruikte hypothesen, zullen zij hier enigszins uitvoerig besproken worden. In het eerste gedeelte van zijn onderzoek beperkt Perrin zich tot het verifiëren van de hypothese, dat een gesuspendeerd deeltje dezelfde gemiddelde kinetische energie heeft als een gasmolekuul bij dezelfde temperatuur. Hij wendde zich daartoe tot een verschijnsel, waarbij men uit meetbare grootheden deze gemiddelde kinetische energie kan berekenen. Een zodanig verschijnsel is de dichtheidsverdeling van gesuspendeerde deeltjes onder invloed van de zwaartekracht. Perrin vond de formule, die de dichtheid als een functie van de hoogte uitdrukt, door te redeneren, zoals men dat in het overeenkomstige geval voor de berekening der verandering van de luchtdruk met de hoogte doet.

Hij beschouwt een verticale kolom met de oppervlakte-eenheid tot basis en voert in:

$n$  het aantal gesuspendeerde deeltjes per volume-eenheid,

---

<sup>1)</sup> Comptes rendus, **146** (1908), p. 967; **147** (1908), p. 475, 530, 594; zie ook Ann. de chim. et de phys., (8) **18** (1909), p. 5; Chaudesaigues, Comptes rendus, **147** (1908), p. 1044.



$h$  de hoogte van een willekeurige doorsnee boven een vast horizontaal vlak,

$m$  de massa van een deeltje,

$\mu$  de massa van het door een deeltje verplaatste suspensiemiddel,

$\frac{3}{2} k T$  de gemiddelde kinetische energie van een gasmolekuul en dus volgens de gemaakte onderstelling ook die van een deeltje bij de temperatuur  $T$ .

De osmotische druk is dan  $n k T$ .

Beschouwt men een schijfje met de hoogte  $dh$ , loodrecht op de hoogte uit de beschouwde kolom gesneden, dan wordt door de formule

$$n(m - \mu)g dh = -k T dn$$

uitgedrukt, dat het verschil in osmotische druk op boven- en grondvlak van het schijfje gelijk is aan het schijnbare gewicht der deeltjes in het schijfje. Deze vergelijking geeft bij integratie, wanneer men het aantal deeltjes per volume-eenheid voor  $h=0$   $n_0$  noemt,

$$(m - \mu)g h = k T \log \left( \frac{n_0}{n} \right) \dots \dots (25)$$

Om met deze formule  $\frac{3}{2} k T$  te kunnen berekenen moet men meten:

1<sup>o</sup>. Het aantal deeltjes  $n$  op verschillende hoogten.

2<sup>o</sup>. De massa's  $m$  en  $\mu$ .

Deze beide laatste grootheden zijn door Perrin op verschillende wijzen bepaald.

1) De *dichtheid* der deeltjes werd bepaald:

- a) door indrogen der emulsie en bepaling van de dichtheid der gevormde glasachtige massa door deze in gedistilleerd water te brengen en hieraan zolang *KBr* toe te voegen, totdat zij in de oplossing zweeft.
- b) door bij een bepaalde temperatuur te meten de massa's aan water en aan emulsie, die eenzelfde volume innemen en door indroging de massa te meten van de in de emulsie gesuspenderde deeltjes.

2) Daarna werd de *straal* der deeltjes bepaald:

- a) door op de snelheid, waarmee zij onder de invloed der zwaartekracht zinken en die gemeten wordt door te zien hoeveel tijd er verloopt eer een zeker deel van de oplossing geheel vrij is van deeltjes, de wet van Stokes toe te passen.
- b) door rechtstreeks de lengte te meten van kleine staafjes, waartoe een aantal deeltjes, dat gemakkelijk te tellen valt, zich samenvoegt.
- c) door gebruik te maken van de reeds bepaalde dichtheid. Bij deze methode werd nl. het aantal deeltjes geteld, aanwezig in een emulsie, die een bekende hoeveelheid gesuspendeerde stof bevatte.

Dat deze verschillende methoden goed overeenstemmende resultaten opleverden, mag men beschouwen als een bewijs voor de juistheid van het gebruik van de formule van Stokes ook in dit geval, waarin de deeltjes zich niet volgens een rechte lijn in de richting van de op hen werkende kracht bewegen, maar tegelijkertijd een krioelende beweging uitvoeren. Hierbij moet worden opgemerkt, dat het bovenstaande alleen bewijst, dat de formule van Stokes op de rechtlijnige daling mag worden toegepast, niet dat zij ook voor de krioelende beweging geldt.

De bepaling van  $n$  leverde meer moeilijkheden. Ten slotte geschiedde zij door het gezichtsveld zo klein te maken, dat slechts 5 à 6 deeltjes tegelijk waargenomen werden. Duizenden aflezingen werden nu gedaan en van de gevonden aantallen werd het gemiddelde genomen. Dit werd herhaald op verschillende hoogten in de vloeistofkolom, waarbij werkelijk de door de formule (25) uitgedrukte afname van dit aantal naar boven toe werd gevonden. Eén enkele der gevonden uitkomsten moge hier meegedeeld worden:

De dichtheden op de hoogten

$5\mu$ ,  $15\mu$ ,  $25\mu$ ,  $35\mu$ ,

stonden tot elkaar als de getallen

100, 43, 22, 10,

welke weinig verschillen van de getallen

100, 45, 21, 9,4,

die een meetkundige reeks vormen.

Hiermede was dus ook de juistheid bewezen van de hypothese omtrent de kinetische energie van een gesuspendeerd deeltje.

Uit de waarnemingen werd tevens met formule (25), waarin men  $k$  vervangen kan door  $\frac{R}{N}$ , de konstante van Avogadro berekend. De nauwkeurigste serie waarnemingen gaf hiervoor

$$N = 70,5 \cdot 10^{22} \dots \dots \dots (a)$$

terwijl de overige 6 seriëen als gemiddelde opleverden

$$N = 69 \cdot 10^{22}.$$

Daar alzo aan de juistheid van de onderstellingen, welke aan de formule van Einstein ten grondslag liggen, niet meer te twijfelen viel, werd het belang des te groter van een verifikatie der in formule (24) gevonden grootte voor de in een zekere tijd door een deeltje bereikte afstand.

Deze verifikatie vormt het tweede gedeelte van het onderzoek van Perrin en Chaudesaigues en kan niet anders dan een zeer mooie genoemd worden.

De korrels werden met een vertikaal staand mikroskoop waargenomen, zodat men de horizontale projecties van de verplaatsingen zag. De standen werden met gelijke tussenpozen op millimeterpapier opgetekend.

Hier mogen weergegeven worden de uitkomsten, die Chaudesaigues kreeg met de korrels, waarmee Perrin de waarde (a) voor  $N$  vond.

Straal der deeltjes  $0,212 \mu$ .

sekonden	gem. hor. verplaatsing in $\mu$	$\overline{\Delta^2} \cdot 10^8$	$N \cdot 10^{-22}$	$N$ gem.
1 <sup>e</sup> serie.				
30	8,9	50,2	66	73.10 <sup>22</sup>
60	13,4	113,5	59	
90	14,2	128	78	
120	15,2	144	89	
2 <sup>e</sup> serie.				
30	8,4	45	68	68.10 <sup>22</sup>
60	11,6	86,5	70,5	
90	14,8	140	71	
120	17,5	195	62	

De gemiddelde uitkomst uit alle serieën was

$$N = 70 \cdot 10^{22}.$$

Bij al deze proeven werd gewerkt met korrels van guttegom.

De proeven werden daarna door Perrin en Dabrowski<sup>1)</sup> herhaald met mastiekkorrels (straal der deeltjes  $0,52 \mu$ ).

Deze metingen voerden tot de waarde

$$N = 73 \cdot 10^{22}.$$

Bizondere vermelding verdienen ook de proeven van Perrin en Bjerrum<sup>2)</sup> over de Brown'sche beweging in glycerine, waarvan de wrijvingscoëfficiënt meer dan het honderdvoud van die van water is. Zij vonden daarbij

$$N = 64 \cdot 10^{22}.$$

Over de verdeling der verplaatsingen van verschillende grootte volgens de waarschijnlijkheidswet werd reeds in Hoofdst. II, § 3 gesproken.

§ 3. *Formule voor de wentelende beweging.* De formule voor het geval, dat een deeltje om één as kan draaien,

<sup>1)</sup> Comptes rendus, **149** (1909), p. 477.

<sup>2)</sup> Comptes rendus, **152** (1911), p. 1569.

verkrijgt men uit (23) door hierin voor  $B$  de geschikte waarde te substitueren. Immers, deze formule geldt voor iedere parameter  $\alpha$ . Wij kiezen daarvoor nu de hoek van wenteling van uit een zekere nulstand. De in de afleiding ingevoerde kracht is nu te vervangen door een quasi-elastisch koppel, zodat er een potentiële energie bestaat, die een functie van de draaiingshoek  $\alpha$  is. In plaats van een wrijvingskracht heeft men nu een wrijvingskoppel en  $B$  is de hoeksnelheid, die een deeltje krijgt, wanneer het aan een koppel van de grootte 1 onderworpen is. Men moet daarom substitueren

$$B = \frac{1}{8\pi\zeta a^3},$$

zodat men krijgt

$$\overline{\Delta^2} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4\pi\zeta a^3} \cdot t \quad \dots \quad (26)$$

§ 4. Ook deze formule heeft Perrin experimenteel op de proef gesteld <sup>1)</sup>. Wegens de evenredigheid met  $\frac{1}{a^3}$  was  $\overline{\Delta^2}$  slechts voor vrij grote korrels, d. w. z. voor korrels met  $10\mu$  à  $15\mu$  middellijn te meten. De rotatie was zichtbaar door kleine insluitingen in de bolletjes. Perrin vond voor de draaiingshoek om een bepaalde as, voor de tijd van 1 minuut

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = 14^{\circ},5,$$

en hieruit volgt met behulp van formule (26)

$$N = 65 \cdot 10^{22}.$$

Substitueert men in (26) de vroeger gevonden waarde  $N = 70,5 \cdot 10^{22}$ , dan vindt men

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = 14^{\circ}.$$

§ 5. Bij de in § 1 gegeven afleiding werd uitdrukkelijk ondersteld, dat de beschouwde parameter niet in de uit-

<sup>1)</sup> Comptes rendus, 149 (1909), p. 549.

drukking voor de kinetische energie voorkomt, een voorwaarde die klaarblijkelijk vervuld is, als men onder  $\alpha$  de hoogte van een korrel of, bij een deeltje, dat om een vaste as kan wentelen, de draaiingshoek van zekere beginstand af gerekend, verstaat. Het verdient nu opmerking, dat men, indien er meer dan één koördinaat is, die echter geen van alle in de uitdrukking voor de kinetische energie voorkomen, voor elk daarvan een formule van de vorm (23) kan opstellen; bij de afleiding kan men onderstellen, dat de potentiële energie  $\Phi$  van al de koördinaten  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$  afhangt.

Aan de voorwaarde, die zooeven wat de kinetische energie betreft gesteld werd, is voldaan, wanneer de koördinaten slechts zeer weinig veranderen. Dan mag men nl. bij geschikte keus der koördinaten voor de kinetische energie een som van termen met  $\dot{\alpha}_1^2, \dot{\alpha}_2^2, \dots$  met konstante koëfficiënten stellen.

Wij denken ons nu weer een kanonisch ensemble, zoals in § 1 besproken werd. Na naar de bewegingsmomenten geïntegreerd te hebben, vinden wij voor het aantal stelsels in de  $n$ -dimensionale ruimte, waarvan de koördinaten  $\alpha_1 \dots \alpha_n$  liggen tussen de grenzen  $\alpha_1$  en  $\alpha_1 + d\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  en  $\alpha_2 + d\alpha_2$  enz.

$$C e^{-\frac{N}{RT}\Phi} d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_n = F(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n) d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_n \quad (27)$$

Bij een stationaire toestand zal dit aantal onveranderd blijven, zullen dus de veranderingen veroorzaakt door de ingevoerde uitwendige krachten en door de Brown'sche beweging elkaar opheffen. Dit moeten wij in een vergelijking uitdrukken. Wij stellen de waarschijnlijkheid, dat door de Brown'sche beweging de parameter  $\alpha_1$  in de tijd  $t$  een verandering ondergaat, waarvan de grootte ligt tussen  $\Delta_1$  en  $\Delta_1 + d\Delta_1$ , voor door

$$\psi(\Delta_1) d\Delta_1,$$

waarbij wij aannemen

$$\psi(\Delta_1) = \psi(-\Delta_1).$$

Wij beschouwen nu het element  $d\alpha_2 \dots d\alpha_n$  van het vlak  $\alpha_1 = \alpha_{10}$ , liggende aan het punt  $\alpha_2 = \alpha_{20}, \dots, \alpha_n = \alpha_{n0}$  en verstaan onder  $n_2$  en  $n_3$  de aantallen der systemen, die tengevolge van de Brown'sche beweging in de tijd  $t$ , resp. in de positieve en de negatieve richting, door dat vlak heengaan. Wij hebben dan voor die grootheden dergelijke formules als in § 1, nl.

$$n_2 = \int_0^\infty F(\alpha_{10} - \beta, \alpha_{20} \dots \alpha_{n0}) d\beta \int_\beta^\infty \psi(\Delta_1) d\Delta_1 \cdot d\alpha_2 \dots d\alpha_n$$

$$n_3 = \int_0^\infty F(\alpha_{10} + \beta, \alpha_{20} \dots \alpha_{n0}) d\beta \int_\beta^\infty \psi(\Delta_1) d\Delta_1 \cdot d\alpha_2 \dots d\alpha_n$$

en wanneer men weer onderstelt, dat in de tijd  $t$  de coördinaat  $\alpha_1$  in de grote meerderheid der systemen zeer weinig verandert,

$$n_2 - n_3 = -2 \left( \frac{\partial F}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_{10} \dots \alpha_{n0}} d\alpha_2 \dots d\alpha_n \int_0^\infty \beta d\beta \int_\beta^\infty \psi(\Delta_1) d\Delta_1$$

of na omkering van de volgorde der integraties

$$n_2 - n_3 = -\frac{1}{2} \overline{\Delta_1^2} \left( \frac{\partial F}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_{10} \dots \alpha_{n0}} d\alpha_2 \dots d\alpha_n \quad (28)$$

Verder vindt men, als  $B_1$  de snelheid  $\dot{\alpha}_1$  is, die door een kracht 1, passende bij de coördinaat  $\alpha_1$  wordt teweeggebracht, voor het aantal systemen, die tengevolge van de werking der uitwendige kracht in de tijd  $t$  door het element  $d\alpha_2 \dots d\alpha_n$  gaan,

$$n_1 = B_1 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_{10} \dots \alpha_{n0}} t F(\alpha_{10} \dots \alpha_{n0}) d\alpha_2 \dots d\alpha_n \quad (29)$$

Gelijkstelling van (28) en (29) geeft nu als voorwaarde voor de stationaire toestand, als men de in (27) opgesloten waarde van  $F$  in aanmerking neemt,

$$\overline{\Delta_1^2} = \frac{2R}{N} B_1 T t.$$

Evenzo is

$$\overline{\Delta_2^2} = \frac{2R}{N} B_2 T t, \text{ enz.}$$

Het verdient hierbij opgemerkt te worden, dat in het meest algemene geval, dat men zich denken kan, de coëfficiënten  $B_1, B_2, \dots$  van de coördinaten  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  afhangen; hetzelfde zal dan van  $\overline{\Delta_1^2}, \overline{\Delta_2^2}, \dots$  gelden. In eenvoudige gevallen, zoals de in §§ 1 en 3 besprokene, worden  $B_1, B_2, \dots$  en dientengevolge  $\overline{\Delta_1^2}, \overline{\Delta_2^2}, \dots$  onafhankelijk van de coördinaten.

§ 6. Na deze algemene beschouwing keren wij voor een ogenblik terug tot bolvormige in een vloeistof zwevende deeltjes. Daar deze tegelijkertijd een translatie en een rotatie kunnen uitvoeren, hebben wij voor elk deeltje zes coördinaten te onderscheiden, de rechthoekige coördinaten  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  van het middelpunt, en drie hoeken  $\alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ , die op de wentelingen betrekking hebben. Daar de translatiesnelheid door

$$\sqrt{\dot{\alpha}_1^2 + \dot{\alpha}_2^2 + \dot{\alpha}_3^2}$$

gegeven wordt, komen  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  niet in de uitdrukking voor de kinetische energie voor. Op elk dezer coördinaten kan dus de formule (24) worden toegepast, d. w. z. de formule van Einstein geldt voor de projecties der verplaatsingen op een willekeurig gekozen richting.

Anders is het met  $\alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$  gesteld.

Terwijl bij wentelingen om een *vaste* as de draaiingshoek niet in de kinetische energie voorkomt, is dat bij deeltjes, die om elke as kunnen draaien, wel met de draaiingscoördinaten (de hoeken van Euler bv.) het geval. Dan is de formule (26) dus niet aanstonds van toepassing.

Alleen dan wordt de zaak eenvoudiger als de meerderheid der deeltjes in de beschouwde tijd slechts zeer weinig draaien. Men kan nl. de overgang van zekere beginstand tot een andere, die er oneindig weinig van afwijkt, op geheel bepaalde wijze ontbinden in oneindig kleine wentelingen om de koördinaatassen. Neemt men deze wente-



lingen voor  $\alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ , dan is de hoeksnelheid

$$\sqrt{\dot{\alpha}_4^2 + \dot{\alpha}_5^2 + \dot{\alpha}_6^2},$$

en komen dus ook  $\alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$  niet in de uitdrukking voor de kinetische energie voor. Dientengevolge mag dan op elk daarvan de formule (26) worden toegepast, terwijl men bij eindige wentelingen een of andere veel ingewikkeldere berekening zou moeten gebruiken om uit de waarnemingen de waarde van  $\overline{\Delta^2}$  te vinden, die in de vergelijking (26) voorkomt.

Perrin vermeldt niet of hij dit gedaan heeft.

Is dat, zooals wel waarschijnlijk is, niet het geval, dan mag men uit de goede overeenstemming tussen de formule en de waarnemingen (§ 4) besluiten, dat de waargenomen hoeken nog klein genoeg waren om met hen te handelen, alsof zij oneindig klein waren, zonder hierdoor al te grove fouten te maken.

§ 7. Het is interessant na te gaan, wat men zien zal, wanneer de deeltjes geen bolletjes maar ellipsoïdes zijn. Laten wij aannemen, dat alle deeltjes gericht zijn en blijven. Voor de beweging in de richting van een der drie hoofdassen zal men nu een afgelegde afstand waarnemen, die gegeven wordt door de formule van Einstein, wanneer men daarin de juiste waarde voor  $B$  substitueert. Laat de waarde, die men daardoor voor  $\overline{\Delta^2}$  vindt, voor de eerste hoofdas aangegeven worden door  $\overline{\Delta_a^2}$ . Op dezelfde wijze vindt men voor de bereikte afstanden in de richtingen der beide andere hoofdassen resp.  $\overline{\Delta_b^2}$  en  $\overline{\Delta_c^2}$ . In werkelijkheid zijn de deeltjes echter niet georiënteerd, en zal men dus niet gemakkelijk  $\overline{\Delta_a^2}$ ,  $\overline{\Delta_b^2}$ ,  $\overline{\Delta_c^2}$  kunnen waarnemen, maar alleen een zekere gemiddelde waarde.

§ 8. De methode van Einstein heeft het nadeel, dat zij van een fictieve kracht gebruik maakt. De Brown'sche beweging bestaat echter zonder dat zodanige kracht er

is <sup>1)</sup>, en moet dus onafhankelijk daarvan behandeld kunnen worden. Dit gebeurt werkelijk bij enige andere methoden, welke in het volgende hoofdstuk besproken zullen worden. Aan het slot van dat hoofdstuk zal echter nog een omstandigheid vermeld worden, ten gevolge waarvan de theorie van Einstein de voorkeur verdient boven de volgende theorieën.

---

<sup>1)</sup> De beschouwing over de daling onder invloed van de zwaartekracht en de diffusie, welke als toelichting toegevoegd werd aan de afleiding van Einstein (slot van § 1) heeft dit nadeel, dat zij te weinig doet uitkomen, dat de kracht, in dit geval de zwaartekracht, de Brown'sche beweging niet veroorzaakt.

## VIERDE HOOFDSTUK.

---

### Andere Theorieën.

§ 1. Von Smoluchowski<sup>1)</sup> heeft, ook in 1906, een afleiding van een formule voor  $\overline{\Delta^2}$  gegeven, waarin, meer dan in die van Einstein, de bijzonderheden van het mechanisme der bewegingen beschouwd worden. Na een historisch overzicht ontwikkelt hij deze theorie, in aansluiting aan vroegere berekeningen over de gemiddelde bereikte afstand van een gasmolekuul<sup>2)</sup>, vooreerst voor gesuspendeerde deeltjes, die klein zijn in vergelijking met de gemiddelde vrije weglengte van de molekulen van het suspensiemiddel. Daar de massa van een deeltje die van een molekuul van het suspensiemiddel verre overtreft, heeft men echter dit onderscheid met het vroeger behandelde geval, dat de richting, waarin het deeltje zich na iedere botsing beweegt, slechts een zeer kleine hoek kan maken met de richting, die het vóór deze botsing had, terwijl voor een gasmolekuul bij benadering mag worden aangenomen, dat na een botsing iedere bewegingsrichting even waarschijnlijk zal zijn. Von Smoluchowski beschouwt de deeltjes als volkomen veerkrachtige bolletjes en onderstelt, dat hun gemiddelde kinetische energie gelijk is aan die van een gasmolekuul bij dezelfde temperatuur.

Wanneer  $m$  en  $M$  de massa's,  $c$  en  $C$  de gemiddelde

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **21** (1906), p. 756.

<sup>2)</sup> Bullet. Intern. Acad. Cracovie, 1906, p. 202.

snelheden zijn resp. van een molekuul van het suspensie-middel en van een deeltje, dan heeft men dus

$$C = c \sqrt{\frac{m}{M}} \dots \dots \dots (30)$$

Ter vereenvoudiging wordt aangenomen, dat het deeltje zich beweegt met de konstante snelheid  $C$ . Uit de botsingswetten voor veerkrachtige bollen volgt nu voor de hoek, waarover iedere botsing gemiddeld de bestaande bewegingsrichting wijzigt

$$\varepsilon = \frac{3}{4} \frac{m c}{M C} = \frac{3}{4} \frac{C}{c}.$$

Hiervan uitgaande vindt von Smoluchowski voor het kwadratische gemiddelde van de in een sekonde bereikte afstand

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = l \sqrt{\frac{2n}{\delta}},$$

waarin  $n$  het aantal botsingen in de sekonde is,  $l$  de afstand afgelegd tussen twee opeenvolgende botsingen en  $\delta$  geschreven is voor  $1 - \cos \varepsilon$ . Hierbij is ondersteld, dat  $n$  een zeer grote waarde heeft, zodat zelfs  $n\delta$  een zeer groot getal is. Substitueert men in deze formule

$$\delta = \frac{\varepsilon^2}{2} = \frac{9}{32} \frac{C^2}{c^2}, \quad l = \frac{C}{n},$$

dan vindt men

$$\overline{\Delta^2} = \frac{64}{9} \cdot \frac{c^2}{n} \dots \dots \dots (31)$$

In het geval (waarmee men bij het gebruik van een vloeistof als suspensiemiddel steeds te maken heeft) dat de afmetingen der deeltjes niet veel kleiner, maar integendeel aanmerkelijk groter zijn dan de gemiddelde vrije weglengte der omringende molekulen, moet men anders te werk gaan. Von Smoluchowski redeneert hierbij als volgt:

Wanneer een deeltje bij zijne beweging een wrijvingsweerstand ondervindt, die evenredig is met de snelheid  $v$  en dus door  $-Sv$  kan worden voorgesteld (de moleculaire

stoten geven op een niet nader te onderzoeken wijze tot zulk een weerstand aanleiding), zal na een tijd  $t$  een beginsnelheid  $C$  in een bepaalde richting zijn verminderd tot

$$C e^{-\frac{t}{\tau}},$$

waarin

$$\tau = \frac{M}{S} \dots \dots \dots (32)$$

is.

In een tijd  $\tau$  is dus de snelheid in de oorspronkelijke richting  $R$  sterk afgenomen. Daar men echter mag aannemen, dat de *gehele* snelheid steeds de grootte  $C$  heeft, moet er door zijdelingse stoten een met  $C$  vergelijkbare snelheid in een richting loodrecht op  $R$  bij zijn gekomen. De baan verandert dus op een afstand  $C\tau$  aanmerkelijk van richting, en men kan de baan bij benadering beschouwen als een gebroken lijn, waarvan de zijden deze lengte hebben, en met richtingen, die geheel door het toeval bepaald worden, op elkaar volgen. Dan kan een berekening toegepast worden, die von Smoluchowski bij gasmolekulen bezigde, en die veel overeenkomst heeft met die, welke wij in Hoofdstuk II leerden kennen. Von Smoluchowski vindt op deze wijze

$$\overline{\Delta^2} = 2 C^2 \tau = 2 C^2 \frac{M}{S} \dots \dots \dots (33)$$

Deze zelfde redenering mag ook toegepast worden op het eerst besproken geval, dat de deeltjes klein zijn in vergelijking met de gemiddelde vrije weglengte van de omringende molekulen, als men maar de dan geldende waarde van de weerstandskoefficient  $S$  invoert.

Door een beschouwing over de invloed der afzonderlijke botsingen vindt von Smoluchowski daarvoor

$$S = \frac{2}{3} m n,$$

zodat men krijgt, met het oog op (30),

$$\overline{\Delta^2} = \frac{3 c^2}{n}.$$

Dat deze uitkomst niet overeenkomt met de vroeger gevonden waarde (31) is te verklaren, doordat  $\tau$  niet de juiste tijd is, die aan een „vrije weglengte” van het deeltje volgens bovenstaande beschouwingwijze besteed wordt. Men krijgt overeenstemming tussen beide uitkomsten door, in plaats van (32), voor deze tijd te nemen

$$\left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{M}{S}$$

en dus voor de zijde der zigzagvormige baan

$$\left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{MC}{S}.$$

Hierdoor krijgt men in plaats van (33)

$$\overline{\Delta^2} = \frac{128}{27} C^2 \frac{M}{S} = \frac{128}{27} c^2 \frac{m}{S}.$$

Gebruikt men nu voor het geval der in een vloeistof zwevende deeltjes voor de weerstand de wet van Stokes, zodat

$$S = 6\pi\zeta a,$$

waarin  $\zeta$  de wrijvingscoëfficiënt van het suspensiemiddel is en  $a$  de straal van een deeltje, dan krijgt men ten slotte

$$\overline{\Delta^2} = \frac{64}{81} \cdot \frac{m c^2}{\pi \zeta a},$$

of, daar

$$m c^2 = 3kT = \frac{3RT}{N}$$

is,

$$\overline{\Delta^2} = \frac{64}{27} \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{\pi \zeta a}.$$

Onder  $\Delta$  is hier de in een sekonde bereikte afstand verstaan. Vat men een tijd  $t$  in het oog, dan wordt, zoals men gemakkelijk uit de beschouwingen van von Smoluchowski afleidt,

$$\overline{\Delta^2} = \frac{64}{27} \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{\pi \zeta a} t.$$

Verder moet worden opgemerkt, dat von Smoluchowski steeds de werkelijk in de ruimte bereikte afstand op het oog heeft. Verstaat men onder  $\Delta$  de projectie daarvan op een bepaalde richting, dan moet men de uitkomst door 3 delen. De formule

$$\overline{\Delta^2} = \frac{64}{81} \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{\pi \zeta a} t,$$

die men dan krijgt, onderscheidt zich van Einstein's formule (24) door de numerieke factor  $\frac{64}{27}$ . Bij de gevolgdere berekeningswijze kan ons dit gemis aan overeenstemming niet verwonderen.

§ 2. In 1908 verscheen een afleiding van Einstein's formule van Langevin <sup>1)</sup>. Deze luidt in het kort als volgt:

De vergelijking voor de beweging van een deeltje in een bepaalde richting is

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi\zeta a \frac{dx}{dt} + X, \dots \dots (34)$$

wanneer  $x$  is de afgelegde weg van uit een zekere nulstand,  $m$  de massa,  $a$  de straal van het deeltje,  $\zeta$  de wrijvingscoëfficiënt van het suspensiemiddel,  $X$  de kracht, die op het deeltje werkt, tengevolge van de botsingen met de omringende vloeistofmolekulen, voor zoover daar nog geen rekening mee is gehouden in de term, die de weerstand voorstelt. Voor deze is de wet van Stokes aangenomen.

Van de vergelijking (34) kan men een viriaalvergelijking maken door beide leden met  $x$  te vermenigvuldigen, wat geeft

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -3\pi\zeta a \frac{d(x^2)}{dt} + Xx.$$

Langevin neemt nu de middelwaarden over een groot aantal deeltjes. Hij schrijft  $\bar{x}$  voor  $\frac{d(\overline{x^2})}{dt}$  en krijgt dan, voor

<sup>1)</sup> Comptes Rendus, 146 (1908), p. 530.

het gemiddelde van  $\frac{1}{2} m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$  de waarde  $\frac{1}{2} kT$  invoerende,

$$\frac{m dz}{2 dt} + 3\pi\zeta a z = kT,$$

waarbij in aanmerking is genomen, dat de niet in de weerstand begrepen kracht  $X$  zowel positief als negatief kan zijn, geheel onafhankelijk van  $x$ , zodat  $Xx$  de middelwaarde 0 heeft. De algemene oplossing van deze differentiaalvergelijking is

$$z = \frac{kT}{3\pi\zeta a} + C e^{-\frac{6\pi\zeta a t}{m}}$$

Voor de deeltjes, waarvan men de Brown'sche beweging waarneemt, neemt deze uitdrukking na korte tijd reeds de konstante waarde van de eerste term aan (voor deze deeltjes is ongeveer  $\frac{6\pi\zeta a}{m} = 10^8$ ). Daarom mag men schrijven

$$\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \frac{kT}{3\pi\zeta a}$$

Door integratie van  $t=0$  tot  $t=\tau$  vindt men hieruit

$$\overline{x_\tau^2} - \overline{x_0^2} = \frac{kT}{3\pi\zeta a} \tau.$$

Rekent men  $x=0$  op de tijd  $t=0$ , dan heeft  $\overline{x_\tau^2}$  dezelfde betekenis als  $\overline{\Delta^2}$  in de formule van Einstein, zodat ook hier de formule

$$\overline{\Delta^2} = \frac{kT}{3\pi\zeta a} \tau = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\zeta a} \tau$$

gevonden wordt.

§ 3. Bovenstaande afleiding kan men gemakkelijk uitbreiden tot het geval, dat een willekeurige coördinaat  $\alpha$  verandert, als in de uitdrukking voor de kinetische energie deze coördinaat zelf niet voorkomt, en de snelheid  $\dot{\alpha}$  alleen in een term  $\frac{1}{2} b_1 \dot{\alpha}^2$  met konstante coëfficiënt. Men heeft



dan de bewegingsvergelijking

$$b_1 \frac{d^2 z}{dt^2} = -b_2 \frac{dz}{dt} + A,$$

wanneer  $b_2$  de weerstand is, die een deeltje ondervindt, als  $\frac{dz}{dt} = 1$  en  $A$  de kracht, die behalve deze weerstand in de richting  $z$  op een deeltje werkt. Vermenigvuldigt men nu de vergelijking met  $z$ , en neemt men dan de middelwaarden voor een groot aantal deeltjes, daarbij stellende

$$\frac{d(\overline{z^2})}{dt} = z,$$

$\overline{Az} = 0$  en, op grond van de stelling der aequipartitie van de energie,

$$\frac{1}{2} b_1 \overline{z^2} = \frac{1}{2} k T,$$

dan komt men tot de vergelijking

$$\frac{1}{2} b_1 \frac{dz}{dt} + \frac{1}{2} b_2 z = k T.$$

Op dezelfde wijze als in § 2 verder werkende, vindt men nu ten slotte

$$\overline{\Delta z^2} = 2 k T \cdot \frac{1}{b_2} \tau = \frac{2 R T}{N} \cdot \frac{1}{b_2} \tau.$$

Door deze vergelijking, die met (23) overeenkomt, toe te passen op het geval van wenteling om een vaste as, vindt men weer de formule (26) van Einstein.

§ 4. De volgende methode, reeds vroeger bij een andere kwestie toegepast door Einstein en Hopf<sup>1)</sup>, werd mij aan de hand gedaan door prof. Lorentz.

Beschouw willekeurige gelijke tijdsdelen  $\tau$  en laat de snelheden, die een deeltje aan het begin van het eerste, tweede, derde enz. tijdsdeel in een bepaalde richting heeft, zijn  $u_0, u_1, u_2, \dots$ . Het deeltje ondervindt nu van de om-

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys., 33 (1910), p. 1105.

ringende vloeistof krachten, die wij niet in bijzonderheden kunnen aangeven, maar onder die krachten zijn zeker begrepen die, welke wij onder de naam wrijving samenvatten. Bestond voortdurend een standvastige snelheid  $u$ , dan zou deze kracht door de formule van Stokes gegeven zijn en door  $-wu$  kunnen worden voorgesteld, waarin  $w$  een standvastige koëfficiënt is, nl.

$$w = 6\pi\zeta a.$$

Wij schrijven nu voor de werkelijk bestaande kracht

$$-wu + F$$

en nemen aan, dat  $F$  op onregelmatige wijze onophoudelijk van richting verandert (stoten der molekulen van de omringende vloeistof).

De bewegingsvergelijking is nu

$$m \frac{du}{dt} = -wu + F. \dots \dots (35)$$

en hieruit volgt, als wij over een der tijdsdelen  $\tau$ , stel het  $k^{\text{de}}$ , integreren,

$$m(u_k - u_{k-1}) = -w \int_{(k)} u dt + \int_{(k)} F dt.$$

Onderstellen wij, dat het tijdsdeel  $\tau$  zo kort is, dat de snelheid in de loop daarvan slechts zeer weinig verandert, dan mogen wij stellen

$$\int_{(k)} u dt = u_{k-1} \tau.$$

Zij verder

$$\int_{(k)} F dt = m X_k,$$

welke uitdrukking de *impuls* in het  $k^{\text{de}}$  tijdsdeel kan genoemd worden, en

$$\frac{w\tau}{m} = \alpha, \dots \dots (36)$$

dan wordt

$$u_k = (1 - \alpha)u_{k-1} + X_k.$$

Dus, als wij  $\beta$  schrijven voor  $1 - \alpha$ ,

$$u_1 = \beta u_0 + X_1,$$

$$u_2 = \beta^2 u_0 + \beta X_1 + X_2,$$

$$u_3 = \beta^3 u_0 + \beta^2 X_1 + \beta X_2 + X_3,$$

enz.

Wij merken hier reeds op, dat  $\alpha$  zeer klein is en  $\beta$  dus uiterst weinig van 1 verschilt.

Wij denken ons nu een groot aantal deeltjes en stellen voor elk daarvan de vergelijking voor  $u_n$ , d. i. voor de snelheid na een groot aantal tijdsdelen op. Vervolgens berekenen wij de middelwaarde  $\overline{u_n^2}$  voor al deze deeltjes. Deze is

$$\overline{u_n^2} = \beta^{2n} \overline{u_0^2} + \beta^{2(n-1)} \overline{X_1^2} + \beta^{2(n-2)} \overline{X_2^2} + \dots + \overline{X_n^2},$$

want, daar wel mag worden aangenomen, dat de snelheid  $u$  en de impulsen  $X$ , onafhankelijk van elkaar, even goed positief als negatief zullen zijn (is voor één deeltje  $X_k$  positief, dan is deze voor een ander negatief; hetzelfde geldt voor  $X_l$  en ook voor het produkt  $X_k X_l$ ), vallen alle dubbele produkten bij het nemen der middelwaarden weg.

De formule doet zien, dat de invloed der beginsnelheid hoe langer hoe meer uitgeput raakt, en dat ook de impulsen zich, naarmate zij langer geleden zijn, steeds minder doen gevoelen.

Daar  $\beta < 1$ , mag de term met  $u_0$  verwaarloosd worden, wanneer we  $n$  onbepaald laten toenemen. Verstaan we nu onder  $\overline{X^2}$  de waarde van  $\overline{X_1^2}$ ,  $\overline{X_2^2}$ , ...  $\overline{X_n^2}$ , welke grootheden klaarblijkelijk bij een groot aantal deeltjes alle aan elkaar gelijk zijn, dan mogen we ook schrijven

$$\overline{u_n^2} = \overline{X^2} \{1 + \beta^2 + \beta^4 + \dots + \beta^{2(n-1)}\}.$$

Wanneer  $n$  onbepaald toeneemt gaat deze reeks in een oneindige over, zodat we, in het vervolg  $\overline{u^2}$  voor  $\overline{u_n^2}$

schrijvende, hebben

$$\overline{u^2} = \frac{\overline{X^2}}{1 - \beta^2} \quad \dots \quad (37)$$

Nu zullen wij voor al deze deeltjes het kwadratisch gemiddelde van de na  $n$  tijdsdelen bereikte afstand bepalen. Voor de weg in een willekeurig tijdsdeel  $\tau$  afgelegd mogen wij schrijven (daar wij onderstelden, dat de snelheid in zo'n tijdsdeel slechts weinig verandert)

$$s_k = u_{k-1} \tau,$$

dus

$$s_1 = u_0 \tau,$$

$$s_2 = u_1 \tau = (\beta u_0 + X_1) \tau,$$

$$s_3 = u_2 \tau = (\beta^2 u_0 + \beta X_1 + X_2) \tau,$$

enz.

Na optelling vinden wij, na door  $\tau$  gedeeld te hebben, wanneer wij de bereikte afstand  $s_1 + s_2 + \dots + s_n$  door  $S$  voorstellen,

$$\begin{aligned} \frac{S}{\tau} &= u_0 \{1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{n-1}\} + X_1 \{1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{n-2}\} + \\ &+ X_2 \{1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{n-3}\} + \dots + X_{n-1} = \\ &= u_0 \frac{1 - \beta^n}{1 - \beta} + X_1 \frac{1 - \beta^{n-1}}{1 - \beta} + \dots + X_{n-2} \frac{1 - \beta^2}{1 - \beta} + X_{n-1}. \end{aligned}$$

Deze uitdrukking in de tweede macht verheven geeft, wanneer we tevens middelwaarden invoeren,

<sup>1)</sup> In het stuk van Einstein en Hopf wordt hetzelfde vlugger verkregen. Men beschouwt nl. niet de  $n$  stappen, maar slechts één. Uit de vergelijking

$$u_1 = \beta u_0 + X_1$$

volgt

$$\overline{u_1^2} = \beta^2 \overline{u_0^2} + \overline{X_1^2},$$

of, daar

$$\overline{u_1^2} = \overline{u_0^2} = \overline{u^2}, \quad \overline{X_1^2} = \overline{X^2} \text{ is, de formule (37).}$$

In onze afleiding ziet men echter duidelijk, hoe in  $u_n$ , als  $n$  oneindig groot wordt, de invloed van de beginsnelheid verdwijnt. Bovendien verdient bij sommige vraagstukken, die in Hoofdst. VII besproken zullen worden, een afleiding als de hier gegevene de voorkeur.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau^2} \overline{S^2} &= \overline{u_0^2} \left\{ \frac{1-\beta^n}{1-\beta} \right\}^2 + \overline{X^2} \cdot \frac{1}{(1-\beta)^2} \left[ (n-1) - 2(\beta + \beta^2 + \right. \\ &+ \dots + \beta^{n-1}) + (\beta^2 + \beta^4 + \dots + \beta^{2(n-1)}) \left. \right] = \overline{u_0^2} \left\{ \frac{1-\beta^n}{1-\beta} \right\}^2 + \\ &+ \overline{X^2} \cdot \frac{1}{(1-\beta)^2} \left[ (n-1) - 2\beta \cdot \frac{1-\beta^{n-1}}{1-\beta} + \beta^2 \cdot \frac{1-\beta^{2(n-1)}}{1-\beta^2} \right]. \end{aligned}$$

Wanneer  $n$  onbepaald toeneemt, overweegt de term, die  $n$  als faktor bevat, boven alle andere, en wordt dus

$$\overline{S^2} = \tau^2 \overline{X^2} \cdot \frac{n}{(1-\beta)^2} = \tau^2 \overline{X^2} \cdot \frac{n}{\alpha^2} \dots \quad (38)$$

Wij kunnen nu uit de vergelijkingen (37) en (38)  $\overline{X^2}$  elimineren en krijgen dan

$$\overline{S^2} = \tau^2 \cdot \frac{1-\beta^2}{(1-\beta)^2} n \overline{u^2} = \frac{2}{\alpha} n \tau^2 \overline{u^2},$$

wanneer we, omdat  $\beta$  zeer weinig van 1 verschilt, in de teller 2 schrijven voor  $1+\beta$ .

Maken we nog gebruik van de hypothese, dat de gemiddelde kinetische energie  $\frac{1}{2} m \overline{u^2}$  gelijk is aan die, welke aan één vrijheidsgraad van een gasmolekuul bij dezelfde temperatuur toekomt, zodat

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{1}{2} k T,$$

is, dan vinden we

$$\overline{S^2} = \frac{2}{\alpha} n \tau^2 \frac{k T}{m}.$$

Voeren we nu voor  $\alpha$  de waarde (36) in en stellen we, gebruik makende van de wet van Stokes,  $w = 6\pi\zeta a$ , dan krijgen we ten slotte

$$\overline{S^2} = \frac{k T}{3\pi\zeta a} n \tau,$$

of, als wij het gehele beschouwde tijdsverloop  $n\tau$  door  $t$  voorstellen,

$$\overline{S^2} = \frac{k T}{3\pi\zeta a} t,$$

in overeenstemming met de formule (24) van Einstein.

Uit de gevonden formule (37),

$$\overline{u^2} = \frac{\overline{X^2}}{1 - \beta^2} = \frac{\overline{X^2}}{2\alpha},$$

in verband met

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{1}{2} k T,$$

en de waarde van  $\alpha$  volgt

$$\overline{X^2} = \frac{12\pi\zeta a k T}{m^2} \tau.$$

De impuls is  $mX$ , zodat we voor de kwadratische middelwaarde van de impulsen vinden

$$\overline{m^2 X^2} = 12\pi\zeta a k T \tau \quad . . . . . (39)$$

en men zich een oordeel over de grootte der impulsen kan vormen.

Dat de impuls onafhankelijk is van de massa van het deeltje en bij temperatuurverhoging toeneemt, is begrijpelijk.

De evenredigheid van  $\overline{m^2 X^2}$  met  $\tau$  kan men op de volgende wijze duidelijk maken.

Kiest men twee tijdsdelen na elkaar, dan wordt de totale impuls  $mX$  bepaald door

$$X = X_1 + X_2,$$

dus, omdat wegens de onderlinge onafhankelijkheid van  $X_1$  en  $X_2$  het dubbele produkt wegvalt

$$\overline{X^2} = \overline{X_1^2} + \overline{X_2^2},$$

waaruit onmiddellijk de evenredigheid met het aantal impulsen, en ook met de tijd, waarin deze plaats vinden, volgt.

§ 5. Zoals reeds vermeld werd, hebben de in dit hoofdstuk besproken methoden boven die van Einstein het voordeel, dat zij geen gebruik maken van een fictieve kracht. Wij moeten echter op een zwak punt wijzen, dat hierbij meer bestaat dan bij Einstein's afleiding.

De formule van Stokes geldt strikt genomen alleen voor stationaire bewegingen. Nu kan zij wel ook op ver-

anderlike bewegingen worden toegepast, maar toch alleen, wanneer zij niet al te snel veranderen.

Hoe het hiermee gesteld is, kan blijken uit de uitkomst, die men voor de invloed der wrijving op de translatieschommelingen van een bol heeft gevonden.

Volgens Lamb<sup>1)</sup> is de weerstand die zulk een bol ondervindt

$$-3\pi\rho a^3\sigma\left(\frac{1}{\beta a} + \frac{1}{\beta^2 a^2}\right)U, \dots (40)$$

waarin  $a$  de straal van de bol voorstelt,  $U$  de snelheid,  $\rho$  de dichtheid der omringende vloeistof, en  $\sigma$  de frequentie der trillingen, terwijl  $\beta$  met deze frequentie en met de wrijvingscoëfficiënt samenhangt door de formule

$$\beta = \sqrt{\frac{\sigma\rho}{2\zeta}}$$

Laat men de eerste term in (40) weg, dan komt men tot de wet van Stokes, en deze mag dus alleen dan worden aangenomen, als die eerste term veel kleiner is dan de tweede, d.w.z. als  $\beta a$  klein is in vergelijking met de eenheid. Dit vereist, dat  $\beta^2 a^2$  zeer klein is, en dat dus de trillingstijd  $\frac{2\pi}{\sigma}$  groot is in vergelijking met

$$\frac{\pi\rho a^2}{\zeta} \dots (41)$$

De formule van Stokes mag derhalve niet worden toegepast op trillende bewegingen, waarvan de schommeltijd van deze orde van grootte is, en zij zal dus ook niet gelden voor bewegingen van andere aard, waarbij de snelheid in de tijd (41) merkbaar verandert.

Nu vond von Smoluchowski voor de tijd, in welke bij de Brown'sche beweging de snelheid een geheel andere richting krijgt (zie boven, § 1),

$$\frac{M}{S} = \frac{M}{6\pi\zeta a},$$

<sup>1)</sup> Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik (Duitsche vert.), p. 726.

waarvoor men, als  $\rho'$  de dichtheid van de bol is, kan schrijven

$$\frac{2 \rho' a^2}{9 \zeta}$$

Daar dit volstrekt niet groter is dan (41), maar integendeel aanmerkelijk kleiner kan zijn, is de formule van Stokes niet van toepassing op de fijne zigzagbeweging, die bij de Brown'sche beweging voorkomt.

Het bezwaar tegen de in dit hoofdstuk besproken afleidingen is nu dit, dat zij de wet op deze fijne zigzagbeweging, de werkelijke beweging van een deeltje, toepassen.

Tegen de theorie van Einstein geldt dit bezwaar minder. Men ziet dit vooral duidelijk bij de tweede inkleding van zijne afleiding. Daarbij wordt n.l. de stationaire toestand zo opgevat, dat de diffusie en de daling der deeltjes door de zwaartekracht elkaar compenseren. Deze daling is een beweging van al de deeltjes gezamenlik, een „gemiddelde” beweging. Men mag wel aannemen, dat bij deze de finesses van de weerstand tegen de zigzagbeweging wegvallen, dat men dus mag rekenen alsof alleen de dalende beweging bestond. En dan zou de wet van Stokes gelden.

Intussen is de in § 4 van dit hoofdstuk besproken theorie uit een mathematisch oogpunt interessant genoeg om hier vermeld te zijn.

Tot hare rechtvaardiging kan overigens aangevoerd worden, dat, wanneer toch de komplikaties, die zich bij de weerstand tegen de fijne zigzagbeweging voordoen, uit de einduitkomst wegvallen, het er ook niet toe doet, dat men ten onrechte voor die weerstand de wet van Stokes aanneemt.

Men kan het ook zo opvatten, dat de afwijkingen van de wet van Stokes in de andere term voor de op een deeltje werkende kracht begrepen zijn, n.l. in de term  $F$  in vergelijking (35) en evenzo in de term  $X$  in (34).



## VIJFDE HOOFDSTUK.

---

### Latere onderzoekingen.

Wij zullen nu in het kort enige onderzoekingen na 1906 bespreken, al zal dat overzicht bij de grote uitgebreidheid, die de litteratuur reeds verkregen heeft, niet volledig kunnen zijn.

1. Seddig<sup>1)</sup> heeft zich ten doel gesteld de afhankelijkheid van de Brown'sche beweging van de temperatuur na te gaan. Daartoe werden telkens twee fotografische opnamen genomen, welke 0,1 seconde uiteenlagen Dit geschiedde bij verschillende temperaturen. De afhankelijkheid van de temperatuur, welke vooral op de vermindering van de wrijvingscoëfficiënt van het suspensiemiddel bij verwarming berust, bleek die te zijn, welke uit de formule van Einstein volgt. Seddig vond nl. voor de verhouding der in 0,1 seconde bereikte afstanden bij 17° C. en 90° C. 2,2, terwijl de formule van Einstein hiervoor geeft 2,08. Opgemerkt moet echter worden, dat de waargenomen bereikte afstanden steeds groter waren dan uit Einstein's formule zou volgen.

2. Svedberg<sup>2)</sup> heeft, ten dele vóór Perrin, de Brown'sche beweging onderzocht, en wel in kolloïdale

---

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr., **9** (1908), p. 465; Habilitationsschrift, Frankfurt a. M., 1908.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Electrochemie, **12** (1906), p. 853, 909; Zeitschr. für physik. Chemie, **59** (1907), p. 457; **71** (1910), p. 571; Ion, **1** (1908), p. 373.

oplossingen. Wij vermelden dit onderzoek vooral om de gevolgde methode.

Svedberg geeft aan de deeltjes bij hunne Brown'sche beweging een konstante translatiebeweging, waardoor zij een soort golflijn beschrijven. Hij denkt zich nu een lijn in de richting van de translatiebeweging midden door die golflijn getrokken en bepaalt de gemiddelde afstand van twee opeenvolgende snijpunten van de golflijn met deze rechte lijn, welke afstand hij de halve „golflengte” noemt, en tevens het gemiddelde van de grootste afstanden, waarop zich de baan van die lijn verwijderd; deze laatste afstanden noemt hij „amplituden”.

Men zou nu kunnen trachten uit de grootte der amplituden de waarde van  $\overline{\Delta^2}$ , passende bij de door de golflengte aangewezen tijd, af te leiden. Intussen geeft Svedberg toe, dat dit niet wel mogelijk is en dat de zeer kleine waarden van  $\Delta$  niet tot hun recht komen.

3. Victor Henri <sup>1)</sup> werkt met deeltjes met  $0,5 \mu$  tot straal. Hij maakt kinematografische opnamen. De duur van één opname is  $\frac{1}{320}$  sekonde; tussen twee opnamen verloopt  $\frac{1}{20}$  sek. Hij vindt voor  $\overline{\Delta^2}$   $0,62 \mu$ , waar de formule van Einstein geeft  $0,16 \mu$ . Daarop mat hij de afstanden bereikt in  $\frac{4}{20}$  sekonde. Zijn waarnemingen geven daarvoor een 2 maal zo grote uitkomst als voor  $\frac{1}{20}$  sek., zodat de door de theorie verlangde evenredigheid van de gemiddeld bereikte afstand met de wortel uit de tijd wel bevestigd wordt. De oorzaak van de afwijking, wat de absolute grootte der verplaatsingen betreft, is hij geneigd in de ongeoorloofdheid van het toepassen van de wet van Stokes op zulke kleine deeltjes te zoeken.

Echter moet worden opgemerkt, dat Perrin en Chaudesaigues zelfs bij deeltjes met een straal van  $0,2 \mu$  de formule

<sup>1)</sup> Comptes rendus, 146 (1908), p. 1024.

van Einstein bevestigd hebben gevonden. Perrin <sup>1)</sup> heeft ook nog eens opzettelijk de geldigheid der wet van Stokes experimenteel bewezen <sup>2)</sup>.

Victor Henri heeft ook de invloed van verschillende aan het water toegevoegde stoffen op de Brown'sche beweging onderzocht <sup>3)</sup> (evenals ook Svedberg <sup>4)</sup>). Hij werkte met deeltjes afkomstig uit kaoutchouk-melksap en vond o.a., dat toevoeging van een koagulerend agens in zo kleine hoeveelheid, dat nog geen koagulatie veroorzaakt werd, toch reeds de beweging langzamer maakte.

Intussen kan daarop hier niet worden ingegaan, evenmin als op de beschouwingen, die aan de electricische ladingen der deeltjes een bijzondere betekenis willen toeschrijven <sup>5)</sup>.

4. Over de Brown'sche beweging in gassen hebben Ehrenhaft <sup>6)</sup> en de Broglie <sup>7)</sup> geexperimenteerd. De eerste heeft bij bijna ultramikroskopische zilverdeeltjes de formule van v. Smoluchowski vrij goed bevestigd gevonden. Voor de konstante  $C$  in de formule  $\overline{\Delta^2} = C^2 t$  vindt hij  $4,6 \cdot 10^{-3}$ , terwijl de theoretische waarde was  $4,8 \cdot 10^{-3}$ .

<sup>1)</sup> Comptes rendus, **147** (1908), p. 475.

<sup>2)</sup> In aansluiting aan de uitkomsten van Perrin, dat men de wet van Stokes mag toepassen op de dalende beweging van mikroskopische bolvormige deeltjes, heeft Boselli (Comptes rendus, **152** (1911), p. 133) de weerstand onderzocht bij niet-bolvormige deeltjes en wel bij rode bloedlichaampjes, die ongeveer de vorm hebben van cirkelvormige of ellipsvormige schijfjes. Hij vindt, dat de weerstand evenredig is met de wrijvingscoëfficiënt van het suspensiemiddel en met de snelheid der deeltjes, dus voorgesteld kan worden door  $A\zeta u$ .

De waarde van  $A$  bv. voor cirkelvormige schijfjes met straal  $3,54 \cdot 10^{-4}$  bedraagt  $3 \cdot 10^{-3}$ . De straal van een bolvormig deeltje van dezelfde dichtheid zou  $2,9 \cdot 10^{-4}$  moeten bedragen om even snel te dalen.

De waarde van  $A$  schijnt evenredig te zijn met de straal van de schijfjes.

<sup>3)</sup> Comptes rendus, **147** (1908), p. 62.

<sup>4)</sup> Ion, loc. cit

<sup>5)</sup> Zie o. a. Duclaux, Comptes rendus, **147** (1908), p. 131.

<sup>6)</sup> Wien Sitz. Ber., **116**, IIa (1907), p. 1175.

<sup>7)</sup> Comptes rendus, **148** (1909), p. 1163, 1315; **154** (1912), p. 112.

Ook de Broglie is tot een zij het ook indirekte bevestiging van de formule van Einstein geraakt. Met deze leidt hij nl. uit de waargenomen verplaatsingen de straal  $a$  der deeltjes af, en dan met behulp hiervan uit de snelheid  $v$ , waarmede de deeltjes in een bekend electricch veld  $E$  verschoven worden, door middel van de formule

$$Ee = 6\pi a\zeta v$$

de electriche lading der deeltjes. Hij vindt hiervoor  $4,5 \cdot 10^{-10}$  electrostatische eenheden, wat goed overeenstemt met het electriche elementair-quantum (volgens Planck  $4,7 \cdot 10^{-10}$ ).

5. Lifchitz<sup>1)</sup> heeft, ten dele in samenwerking met Victor Henri, interessante onderzoekingen gedaan over de invloed van zeer snelle luchtgolven op de Brown'sche beweging in rook en salmiaknevel. De golven werden veroorzaakt door de ontlading van een Leidsche fles, het aantal trillingen was van  $25 \cdot 10^4$  tot  $50 \cdot 10^6$  per sekonde. In de eerste plaats is er een verplaatsing van het gas in zijn geheel, waardoor de deeltjes meegevoerd werden. Belet men deze stromingen echter voor een groot gedeelte door de suspensie tusschen twee mikroskoopglaasjes te plaatsen, dan ziet men ook plotselinge verplaatsingen, die voor nabij elkaar liggende deeltjes naar tegengestelde zijden gericht kunnen zijn.

Walter König<sup>2)</sup> heeft getracht dit verschijnsel te verklaren uit de door Bjerknes onderzochte krachten, die ten gevolge van de beweging der lucht op kleine deeltjes werken en die ook, zoals König vroeger heeft doen zien<sup>3)</sup>, de bekende verdeling in ribben van het poeder in de buis van Kundt teweegbrengen.

Lifchitz heeft echter aangetoond, dat bij zijne proeven geen trillingen (die, zoals Lebedew en Neklepajev<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Comptes rendus, **152** (1911), p. 761, 953; **154** (1912), p. 689, 1084.

<sup>2)</sup> Comptes rendus, **152** (1911), p. 1160.

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. u. Chemie, **42** (1891), p. 353.

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys., **35** (1911), p. 171, 175.

hebben bewezen, bij de hoge frequenties, die men hier heeft, zeer snel geabsorbeerd worden) in het spel zijn, maar alleen de eerste explosieschok van de vonk. Deze brengt kleine luchtwervels voort, en hieraan schrijft hij het waargenomen verschijnsel toe.

6. Verder moge nog een verhandeling van Corbino<sup>4)</sup> besproken worden, waarvan de inhoud wel is waar slechts in verwijderd verband staat met ons onderwerp, maar die de aandacht verdient om de toepassing, die er in gemaakt wordt.

Corbino begint met een elementaire behandeling van de invloed der moleculaire of Brown'sche beweging bij verschillende verschijnselen en geeft voor de exponentiële afname van de concentratie van een suspensie onder de werking der zwaartekracht een afleiding analoog aan die van Perrin, waarbij hij echter een nieuwe benaming invoert. In plaats van te zeggen, dat de Brown'sche beweging aanleiding geeft tot een osmotische druk en dat het verschil van de osmotische druk aan de twee zijvlakken van een horizontale laag met de zwaartekracht evenwicht maakt, noemt hij dat verschil een „quasi-elastische” kracht, die wegens de Brown'sche beweging op de deeltjes in de laag werkt en de zwaartekracht opheft. Hetzelfde begrip en dezelfde wijze van berekenen worden vervolgens op andere gevallen toegepast, en wel op de draaiende beweging van gesuspendeerde deeltjes om hun middelpunt, in de veronderstelling, dat de middelpunten zich niet verplaatsen. Een middel om zich een oordeel te verschaffen over het gericht zijn der deeltjes heeft men in de magnetische dubbelbreking van een kolloïdale ijzeroplossing. Dit verschijnsel zal ophouden, wanneer het magnetische veld wordt opgeheven. Evenwel geschiedt dit ophouden niet dadelik, doch volgens een exponentiële wet, en het is juist

<sup>4)</sup> Atti d. Accad. dei Lincei, 19 (1910, 1<sup>o</sup> sem.), p. 817.

de snelheid, waarmee het plaats heeft, die Corbino tracht te berekenen. Het is een dergelijk vraagstuk als men zou hebben, zo de zwaartekracht, die op een emulsie van Perrin werkt, plotseling ophield. Dan zou de homogene toestand zich herstellen naar de gewone diffusievergelijking, die men opstelt door de verschillen in osmotische druk en de weerstanden in rekening te brengen. Juist zo gaat Corbino te werk. Alleen komt in plaats van die verschillen zijn quasi-elastische kracht.

Hij noemt:

$\alpha$  een parameter, die de stand of de richting van een deeltje bepaalt (in de onderstelling dat er slechts één zulk een parameter is).

$\Pi$  een uitwendige kracht, op een deeltje in de richting van de parameter  $\alpha$  werkende.

$C$  de concentratie, d.w.z.  $C d\alpha$  het aantal deeltjes, waarvoor  $\alpha$  tussen  $\alpha$  en  $\alpha + d\alpha$  ligt.

$T$  de temperatuur.

$N$  het getal van Avogadro.

$R$  de gaskonstante.

Bij gassen en emulsies, die aan de werking der zwaartekracht onderworpen zijn, geldt dan de vergelijking

$$\Pi = \frac{RT}{N} \frac{\partial(\log C)}{\partial \alpha}, \dots \dots \dots (42)$$

zodat men voor de quasi-elastische kracht  $F$ , die met  $\Pi$  evenwicht maakt, kan schrijven

$$F = - \frac{RT}{N} \frac{\partial(\log C)}{d\alpha} \dots \dots \dots (43)$$

Wij nemen nu het geval van deeltjes, die door een magnetisch veld gericht worden, die dus zelf magnetisch moeten zijn. De parameter  $\alpha$  wordt nu de hoek, die een in een deeltje vaste as maakt met de richting van het veld, de kracht  $\Pi$  het moment van een koppel, en  $F$  een koppel veroorzaakt door de Brown'sche rotatiebeweging der deeltjes.

Nu is  $\Pi$  evenredig met  $\sin \alpha$ , waardoor men volgens (42) heeft, als  $A$  een (negatieve) konstante is,

$$\frac{\partial (\log C_0)}{\partial \alpha} = A \sin \alpha,$$

waar de index op de evenwichtstoestand onder invloed van het veld wijst. Door integratie volgt hieruit, als  $B$  een konstante is,

$$\log \left( \frac{C_0}{B} \right) = -A \cos \alpha. \dots \dots (44)$$

Is het magnetische veld niet sterk, dan zal  $\frac{C_0}{B}$  weinig van 1 verschillen. Immers,  $C_0$  is de concentratie in de boven aangegeven zin, en  $B$  de waarde daarvan voor  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ .

Daarom heeft men, als men stelt

$$\frac{C_0}{B} = 1 + m,$$

bij benadering, daar  $m$  klein is <sup>1)</sup>,

$$\log \frac{C_0}{B} = m = \frac{C_0}{B} - 1,$$

$$C_0 = B(1 - A \cos \alpha). \dots \dots (45)$$

Corbino stelt zich nu voor, dat op de tijd  $t = 0$  het uitwendige magnetische veld, dat de door (45) bepaalde toestand heeft teweeggebracht, wordt opgeheven.

Op een deeltje werkt nu het door (43) bepaalde quasi-elastische koppel en dit veroorzaakt een hoeksnelheid, waarvoor men kan stellen

$$\dot{\alpha} = \frac{1}{r} F,$$

---

<sup>1)</sup> De formule (44) kan niet juist zijn daar zij verschilt van die, welke Langevin door strengere beschouwingen in zijne theorie van het magnetisme heeft afgeleid.

als  $r$  een konstante is, die van de weerstand afhangt. Door een bepaalde waarde  $\alpha$  gaan dus in de tijd  $dt$  heen de deeltjes, voor welke die hoek eerst tussen  $\alpha$  en  $\alpha - \frac{1}{r} F dt$  ligt; het aantal daarvan is

$$\frac{1}{r} C F dt,$$

wat per tijdseenheid

$$\frac{1}{r} C F$$

wordt. Door nu te letten op het aantal deeltjes, die door de waarden  $\alpha$  en  $\alpha + d\alpha$  heengaan, en het verschil daarvan te nemen, komt men tot de formule

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial (C F)}{\partial \alpha},$$

of, wegens (43), als men  $\frac{R T}{r N} = h$  stelt,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = h \frac{\partial^2 C}{\partial \alpha^2}, \quad \dots \dots \dots (46)$$

waarin men de diffusievergelijking herkent.

Aan (46) met de voorwaarde (45) voor  $t=0$  wordt voldaan door

$$C = B [1 - A \cos \alpha \cdot e^{-h t}].$$

Voor de rotatiebeweging is

$$r = 8 \pi \zeta a^3,$$

waarin  $\zeta$  de koëfficiënt van inwendige wrijving van het suspensiemiddel voorstelt, en  $a$  de straal der bolvormig gedachte deeltjes. Men zou dus hebben

$$h = \frac{R T}{N} \frac{1}{8 \pi \zeta a^3},$$

of, als men de getalwaarden substitueert en  $a$  in  $\mu$  uitdrukt,

$$h = \frac{1,5}{a^3} \frac{1}{\text{sek}}.$$



Hieruit kan men besluiten, dat de magnetische dubbelbreking zal verminderd zijn in de verhouding  $1:e^{-5}$  in de tijd  $t = \frac{5}{h}$ . Voor een deeltje, waarvan de straal  $0,2 \mu$  bedraagt, zou dit dus het geval zijn in ongeveer  $\frac{1}{40}$  sek.

Volgens de onderzoekingen van Corbino verdwijnt echter de magnetische dubbelbreking in een tijd kleiner dan  $\frac{1}{20.000}$  sekonde, ook voor de grootste door hem gebezigde korrels, waarvan de afmetingen geschat werden op de golflengte van zichtbaar licht. Hieruit besluit hij, dat òf zelfs deze laatstgenoemde deeltjes zeer veel kleiner zijn dan geschat werd, òf dat er behalve de door de Brown'sche veranderingen van de parameter  $\alpha$  veroorzaakte quasi-elastische kracht, nog een andere desoriënterende werking is, zoals die bv. uit de onderlinge werkingen der deeltjes ten gevolge van hun magnetische momenten zou kunnen ontstaan.

Men kan bij deze beschouwingen van Corbino opmerken, dat hij van het quasi-elastische koppel wat nader reenschap had moeten geven (zoals men het van de osmotische druk doet door te letten op de hoeveelheid van beweging, die door een vlak heengaat), of wel, zonder dat fictieve koppel in te voeren, de vergelijking (46) had moeten afleiden door rechtstreeks op de veranderingen te letten, die de Brown'sche beweging in de hoek  $\alpha$  voor de verschillende deeltjes brengt; men zou voor dit laatste de in Hoofdst. III, § 1 weergegeven beschouwingen van Einstein kunnen gebruiken. Intussen mag zijn konklusie, dat de Brown'sche beweging niet voldoende is om het snelle desoriënteren der deeltjes te verklaren, ongetwijfeld wel worden aangenomen.

7. In aansluiting aan de bekende proeven van Millikan<sup>4)</sup> over de bewegingen van kleine geladen oliedruppels

<sup>4)</sup> Phys. Rev. 32, (1911), p. 349.

in een gas onder de werking van een electricch veld en van de zwaartekracht, heeft Fletcher<sup>1)</sup> de invloed van de Brown'sche beweging bij deze verschijnselen onderzocht. Hij begint zijne verhandeling met een afleiding van de formule van Einstein, die echter weinig nieuws bevat. Hij leidt eerst volgens een methode analoog aan de door Maxwell in de kinetische gastheorie gebruikte de wet af, volgens welke de afstanden, die een deeltje in gelijke tijdsdelen in een bepaalde richting bereikt, om hun middelwaarde gegroepeerd zijn. Hij vindt voor de waarschijnlijkheid, dat de bereikte afstand tussen  $x$  en  $x + dx$  ligt,

$$A e^{-\frac{x^2}{2x^2}} dx, \dots \dots \dots (47)$$

waarin  $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}}$  is, dezelfde uitkomst die wij in Hoofdst.

II, § 2 hebben gevonden.

Om vervolgens  $\bar{x}^2$  te berekenen gaat hij geheel te werk als Langevin (zie Hoofdst. IV, § 2). Het enige onderscheid met de berekening van deze ligt hierin, dat Fletcher niet de wet van Stokes in zijn oorspronkelijke vorm toepast, zoals tot nu toe in alle afleidingen geschiedde, maar de door Cunningham<sup>2)</sup> gegeven gecorrigeerde vorm van deze wet, volgens welke de bij de snelheid  $u$  ondervonden weerstand gelijk is aan

$$6\pi\zeta a k u$$

(in plaats van  $6\pi\zeta a u$ ). Hierin is

$$\frac{1}{k} = 1 + \frac{\frac{3}{2} l}{f - 2(f - 1)},$$

als  $l$  de vrije weglengte is van een molekuul van het

<sup>1)</sup> Phys. Rev. **33**, (1911), p. 81.

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc., A **83** (1910), p. 357.

suspensiemiddel, en  $f$  het gedeelte van de botsingen tegen de bol, dat plaats heeft alsof deze en de molekulen volkomen glad en veerkrachtig waren.

Daardoor krijgt de einduitkomst nu de vorm

$$\bar{x}^2 = \frac{R T}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \zeta a k} t. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

In het tweede gedeelte van zijn artikel beschouwt Fletcher een deeltje, dat aan een konstante uitwendige kracht onderworpen is en bovendien een Brown'sche beweging uitvoert. Er is steeds sprake van verplaatsingen langs de lijn, in welke richting de kracht werkt. Voor de verplaatsing in de tijd  $t$ , die door de Brown'sche beweging teweeggebracht wordt, wordt gesteld

$$x = u \sqrt{t}.$$

Dit is natuurlijk geoorloofd, als men maar  $u$  van deeltje tot deeltje laat veranderen, zoals  $x$  verandert. Overeenkomstig (47) heeft men dan voor de waarschijnlijkheid, dat  $u$  tussen  $u$  en  $u + du$  ligt,

$$\sqrt{\frac{h}{\pi}} e^{-h u^2} du, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

waarin

$$h = \frac{3 \pi \zeta a k}{2} \frac{N}{R T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

gesteld is.

Voor het gemiddelde der positieve  $u$ 's volgt hieruit

$$\bar{u} = 2 \sqrt{\frac{h}{\pi}} \int_0^{\infty} u e^{-h u^2} du = \sqrt{\frac{1}{\pi h}}.$$

Daar de uitwendige kracht op zichzelf een konstante snelheid  $V$  zou geven, mag men voor de door haar veroorzaakte verplaatsing schrijven  $Vt$ , en dus voor de totale verplaatsing

$$b = Vt + u \sqrt{t}.$$

Met behulp van (49) vindt Fletcher nu voor de waarschijnlijkheid, dat  $b$  tussen  $b$  en  $b + d b$  ligt,

$$\sqrt{\frac{h}{\pi t}} e^{-\frac{h}{t}(b-vt)^2} db,$$

zodat de gemiddelde waarde van  $b$  wordt

$$\bar{b} = \sqrt{\frac{h}{\pi t}} \int_{-\infty}^{\infty} b e^{-\frac{h}{t}(b-vt)^2} db = Vt,$$

zoals te verwachten was.

Op dergelijke wijze vindt Fletcher voor de waarschijnlijkheid, dat de tijd nodig voor het afleggen van een bepaalde afstand  $b$  ligt tussen  $t$  en  $t + dt$ ,

$$\sqrt{\frac{h}{\pi}} \cdot \frac{bt^{-\frac{3}{2}} + Vt^{-\frac{1}{2}}}{2} \cdot e^{-\frac{h}{t}(b-vt)^2} dt. \quad (51)$$

In het bovenstaande is omtrent de uitwendige kracht slechts verondersteld, dat hij konstant is. De uitkomsten kunnen dus toegepast worden op proeven, waarbij een deeltje onderworpen is aan de zwaartekracht en aan een elektrische kracht. Fletcher heeft een groot aantal dergelijke proeven gedaan. Bij sommige werd een deeltje lange tijd zwevende gehouden, zodat men de Brown'sche beweging alleen waarneemt, bij andere werd telkens de aan een bepaalde afstand  $b$  bestede tijd gemeten. De formules (47) en (51) werden steeds bevestigd gevonden.

Het verdient daarbij de aandacht, dat deze verificatie de kennis van  $a$  en  $k$  niet vereist.

Is nl.  $E$  de elektrische kracht,  $e$  de lading van het deeltje en  $m'$  de schijnbare massa,  $V$  de snelheid alleen onder invloed van de zwaartekracht,  $V'$  die, wanneer er bovendien een elektrisch veld is, van zodanige richting en grootte, dat het deeltje naar boven gaat, dan is  $V + V'$  de snelheid, die het deeltje zou hebben als het elektrische veld alleen werkte. Dus is

$$Ee = 6\pi\zeta ak(V + V')$$

en men kan voor (50) schrijven

$$h = \frac{E e N}{4 R T (V + V')}.$$

Het produkt  $eN$  is bekend, omdat de lading van de oliedruppel een bekend veelvoud van het electriche elementair-quantum is, en  $E$ ,  $V$ ,  $V'$  kunnen worden gemeten. Men kent dus de grootheid  $h$ , die in de formule (51) voorkomt, en ook de waarde van  $\bar{x}^2$  in (47), omdat men voor het tweede lid van (48) kan schrijven

$$\frac{t}{2h}.$$

Om intussen de konstante van Avogadro te leren kennen moest Fletcher  $a$  meten. Hij heeft dat gedaan en zo gevonden

$$N = 57,5 \cdot 10^{22}.$$

De aanmerkelijke afwijking van dit getal van de door anderen verkregen uitkomsten kan, naar Perrin meent, misschien hieraan toegeschreven worden, dat de weerstand, die een *vloeibare* bol van het omringende gas ondervindt, niet door de formules, die voor een vaste bol gelden, berekend kan worden.

Ten slotte bespreekt Fletcher de proeven van Ehrenhaft en Prziham en verklaart de afwijkende waarden, die deze voor  $e$  vonden, nl. geen veelvouden van het elementair-quantum en soms waarden daar beneden, door de invloed van de Brown'sche beweging.

## ZESDE HOOFDSTUK.

---

### De werkelijke en de zichtbare beweging.

#### § 1. *De werkelijke beweging.*

De vraag rijst: hoe moet men zich de werkelijke beweging van een deeltje voorstellen? Het ligt voor de hand, zich deze als in een zigzaglijn te denken op zodanige wijze, dat het deeltje tussen twee opeenvolgende botsingen met een vloeistofmolekuul een recht lijntje  $\lambda$  beschrijft. De richtingsverandering veroorzaakt door de botsing met één vloeistofmolekuul is zeer klein <sup>1)</sup>, zodat twee opeenvolgende rechte lijntjes bijna in elkaars verlengde zullen vallen. Wij kunnen daarom deze rechte lijnen  $\lambda$  niet identificeren met de vrije weglengte  $l$  uit onze elementaire beschouwingen in Hoofdstuk II, § § 1—5. Daar werd nl. aangenomen, dat de richtingen van twee achtereenvolgende vrije weglengten geheel onafhankelijk van elkaar waren, terwijl volgens de bovengenoemde voorstelling de richtingen van twee opeenvolgende rechtlijnige baantjes slechts uiterst weinig van elkaar kunnen verschillen. De vrije weglengte  $l$  uit Hoofdstuk II zal bij benadering overeenkomen met de afstand tussen twee standen  $A$  en  $B$  van het deeltje, waarin de bewegingsrichtingen aanmerkelijk van elkaar verschillen, d.w.z. met een hoek, vergelijkbaar met  $90^\circ$ . Wij zullen nu door te combineren onze formule (13) uit Hoofdstuk II met de formule (24) van Einstein een schatting trachten te vinden voor genoemde afstand, die wij verder met  $l$  zullen aanduiden. Daar wij het toch niet verder kunnen

---

<sup>1)</sup> Zie boven p. 45 en 46.

brengen dan schattingen, zullen wij aannemen, dat alle afstanden  $l$  aan elkaar gelijk zijn en dat zij alle met dezelfde konstante snelheid doorlopen worden.

Wat deze snelheid betreft, valt het volgende op te merken. De werkelijke, uit de lijntjes  $\lambda$  samengestelde weg tussen de punten  $A$  en  $B$ , welke weg wij ook wel als een *kromme* lijn kunnen beschouwen, wordt doorlopen met de snelheid  $v$ , die aan de warmtebeweging van het deeltje eigen is en door de formule

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T \quad \dots \dots \dots (52)$$

bepaald wordt. Is nu  $s$  de lengte der baan tussen  $A$  en  $B$ , en  $l$ , zoals reeds gezegd werd, de koorde  $AB$ , dan zou het deeltje in dezelfde tijd  $\tau$  in  $B$  zijn gekomen, als het zich langs  $l$  met de snelheid

$$v' = \frac{l}{s} v$$

had bewogen. Met *deze* snelheid rekenen wij dus, dat de zigzaglijn, die uit de lijntjes  $l$  tussen achtereenvolgende punten  $A, B, C$  enz. van de baan bestaat, beschreven wordt.

De verhouding  $\frac{l}{s}$  zal niet altijd dezelfde zijn, maar wij zullen niet ver van de waarheid af zijn, als wij er voor stellen 0,8. (Was  $s$  een kwartcirkelomtrek, dan zou  $\frac{l}{s} = 0,9$  zijn). Dus

$$v' = 0,8 v \dots \dots \dots (53)$$

Uit onze formule

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{3} n l^2 = \frac{1}{3} l v' \tau$$

en die van Einstein

$$\overline{\Delta^2} = \frac{k T}{3 \pi \zeta a} \tau,$$

volgt nu

$$l = \frac{k T}{\pi \zeta a v'} \dots \dots \dots (54)$$

Voor guttegomdeeltjes met een straal  $a = 2.10^{-5}$  cm en de dichtheid 1,2, vinden wij de massa  $m = 40,2 \cdot 10^{-15}$  g,

waaruit volgt voor de gemiddelde snelheid bij 17° C.

$$(k = 1,35 \cdot 10^{-16}, T = 290) v = 1,7 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}.$$

Hieruit volgt

$$v' = 1,4.$$

Gebruiken wij verder voor  $\zeta$  de waarde voor water bij 17° C., nl.  $\zeta = 0,0108$ , dan vinden wij uit (54)

$$l = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

De tijd  $\tau$ , waarin deze afstand afgelegd wordt, is

$$\tau = \frac{l}{v'} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ sek.}$$

Voor deeltjes met de straal  $a = 3 \cdot 10^{-5}$  worden de getallen

$$l = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

$$\tau = 7 \cdot 10^{-8} \text{ sek.}$$

Uit het bovenstaande blijkt wel, dat bij de gebezigde deeltjes van het waarnemen der afstanden  $l$  geen sprake kan zijn.

De boven beschouwde tijd  $\tau$  is dezelfde, die in de theorie van v. Smoluchowski ter sprake komt,<sup>1)</sup> en waarvoor hij de tijd nam, in welke een aanvankelijk in een bepaalde richting bestaande snelheid aanmerkelijk door de weerstand is verminderd.

Volgens de tweede bepaling, die v. Smoluchowski van dit tijdsverloop geeft, zou — zie formule (32), waarin wij nu  $S = 6\pi\zeta a$  stellen, en p. 48 —

$$\tau = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{m}{6\pi\zeta a} = 0,4 \frac{m}{\pi\zeta a} \dots \dots (55)$$

zijn. Daarentegen heeft men volgens (54) in het algemeen voor de op bovenstaande wijze berekende tijd  $\tau$

$$\tau = \frac{kT}{\pi\zeta a v'^2},$$

of, wegens (52) en (53),

$$\tau = \frac{m}{1,9\pi\zeta a},$$

wat met (55) in bevredigende overeenstemming is.

<sup>1)</sup> Zie boven, p. 47.



§ 2. *De zichtbare beweging.*

Nu in het bovenstaande gebleken is, dat men in geen geval de werkelijke beweging van een deeltje kan zien, en de afzonderlike afstanden  $l$  niet kan onderscheiden, doet zich de vraag voor: welk beeld van de beweging zullen wij waarnemen, wanneer wij een deeltje een zekere tijd zonder ophouden volgen. Doen wij dit, dan treft ons, 1<sup>e</sup> dat wij het deeltje scherp zien, 2<sup>e</sup> dat de baan, die wij zien, zich zeer duidelijk aftekent en sterk de indruk geeft van de „werkelijke” baan te zijn. Welke omstandigheden bepalen nu deze zichtbare baan, waarvan de kromtestralen veel grooter zijn dan de boven berekende lengte  $l$  en die met een snelheid veel kleiner dan  $v$  doorlopen wordt?

Hoe wij een deeltje, dat zich snel beweegt, zullen waarnemen, hangt in de eerste plaats af van de duur van de gezichtsindruk. Is deze  $\theta$ , dan kan men het zo opvatten, dat men op de tijd  $t$  een indruk krijgt, die samengesteld is uit de indrukken tussen  $t$  en  $t - \theta$  ontvangen, waarbij natuurlijk, daar de beelden verzwakken, in het samengestelde beeld de oudste beelden het zwakst zijn en het minste gewicht in de schaal leggen. Ook zullen in het samengestelde beeld die standen, in welke het deeltje de kleinste snelheid had, het meest op de voorgrond treden, evenals een snel schommelende slinger zo goed als alleen in de uiterste standen, waar de snelheid het kleinst is (een ogenblik zelfs gelijk nul) en dus de indruk, die ons netvlies van één stand ontvangt het langste duurt, zichtbaar is.

Staat door een samenloop van omstandigheden, zoals kan voorkomen, het deeltje een ogenblik stil, dan zal de indruk die het dan maakt, zich bijzonder doen gevoelen.

Alles samengenomen is het moeilijk zich nauwkeurig rekenschap te geven van wat men te zien krijgt. Maar men kan toch wel iets van de scherpte van het beeld zeggen. In de tijd  $\theta$  verplaatst het deeltje zich in een willekeurige richting over een afstand, waarvoor wij volgens de formule van Einstein kunnen stellen

$$L = \sqrt{\frac{k T \theta}{3 \pi \zeta a}} \dots \dots \dots (56)$$

en het is duidelijk, dat het alleen dan vrij wel op dezelfde wijze als een rustend deeltje zal worden waargenomen, als dit, in vergelijking met de straal, niet te groot is. Als voorwaarde voor het zien van het deeltje in zijn werkelijke grootte en gedaante kunnen wij dus stellen

$$L < \nu a, \dots \dots \dots (57)$$

waarin  $\nu$  een moeilijk nader aan te geven getallenfaktor is.

Uit (56) en (57) volgt

$$a > \sqrt[3]{\frac{k T \theta}{3 \pi \nu^2 \zeta}}$$

Wat wij nu als duur van de lichtindruk in rekening moeten brengen, is ook al bezwaarlijk te zeggen. Stelt men  $\theta = 0,1$  sek en  $\nu = 1$ , dan geeft de formule

$$a > 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

Men mag hieruit wel besluiten, dat men deeltjes van  $0,1 \mu$  straal wegens hun Brown'sche beweging niet in hun ware grootte zal zien, wat trouwens ook al wegens de diffractie niet het geval is.

Iets grotere deeltjes, bv. met een straal van  $3 \cdot 10^{-5}$  cm ziet men volkomen scherp, beter misschien dan men na het bovenstaande op het eerste gezicht zou verwachten. De vraag is echter, of men wellicht bij aandachtige bestudering der optische beelden niet een invloed (een vergroting) zou kunnen bespeuren van de uiterst fijne en snelle bewegingen, die zich niet als een verplaatsing van het middelpunt vertonen.

§ 3. Het antwoord op de vraag, hoe de zichtbare baan is en met welke snelheid zij doorlopen wordt, ligt na het voorgaande voor de hand.

Als de lichtindruk een tijd  $\theta$  voortduurt, zal de snelheid,

die men op zeker ogenblik ziet, een gemiddelde zijn van al de snelheden, die in het aan dat ogenblik voorafgegane tijdsdeel  $\theta$  zijn voorgekomen. Daaruit volgt, dat de snelheden, die men op twee ogenblikken  $t$  en  $t + \theta$  te zien krijgt, geheel onafhankelijk van elkaar zijn, wat niet het geval zou zijn, zoo het tussenliggende interval korter was.

Als dus  $P, Q, R \dots$  punten der baan zijn, zó dat deze telkens van het ene tot het andere geheel van richting verandert, dan kan men stellen, dat de delen  $PQ, QR \dots$  in de tijd  $\theta$  doorlopen worden, zodat, wanneer  $v_z$  de snelheid in de zichtbare baan is, en  $L'$  de gemiddelde lengte der rechte lijnen  $PQ, QR, \dots$

$$L' = 0,8 v_z \theta \dots \dots \dots (58)$$

is (verg. § 1).

Nu moet de afstand, waarover het beeld zich verplaatst, zelfs voor de tijd  $\theta$  berekend worden met de formule van Einstein <sup>1)</sup>. Wat men ziet, zou men kunnen noemen een „Einstein'sche" beweging in tegenstelling met de werkelijke beweging.

Men heeft dus (daar  $L'$  de afstand in de ruimte is)

$$L' = \sqrt{\frac{k T \theta}{\pi \zeta a}}$$

en als men dit met (58) combineert,

$$v_z = \frac{5}{4} \sqrt{\frac{k T}{\pi \zeta a \theta}}$$

<sup>1)</sup> Wij willen hierbij opmerken, dat deze methode en de op p. 73 gebruikte op hetzelfde neerkomen. Wanneer wij bij die vroegere berekening  $l$  hadden beschouwd als de afstand, die volgens de formule van Einstein in de tijd  $\frac{l}{v'}$  in de ruimte bereikt wordt, hadden wij daar kunnen schrijven

$$l^2 = \frac{k T}{\pi \zeta a} \cdot \frac{l}{v'},$$

waaruit (54) onmiddellijk volgt.

Dit is de snelheid in de ruimte. Vraagt men naar die van de op een plat vlak geprojecteerde beweging  $v_z'$ , dan moet men met  $\sqrt{\frac{2}{3}}$  vermenigvuldigen.

Om deze uitkomst met waarnemingen te kunnen vergelijken was Dr. G. J. Elias zo vriendelijk, zo goed mogelijk de zichtbare snelheid te schatten. Hij werkte met deeltjes guttegom, waarvan de straal  $3 \cdot 10^{-5}$  cm bedroeg, en vond

$$v_z' = 10 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sek}},$$

terwijl bovenstaande berekening met  $\theta = 0,1$  geeft

$$v_z' = 6,3 \cdot 10^{-4}.$$

Men kan dit een bevredigende overeenstemming noemen tussen de schatting en de waarneming.

## ZEVENDE HOOFDSTUK.

### Enkele vraagstukken, die volgens de methode van Einstein en Hopf behandeld kunnen worden.

§ 1. *Trillende beweging.* Een deeltje kan in de richting der  $x$ -as trillen onder de invloed van een naar de evenwichtsstand gerichte kracht  $-fx$  (als  $x$  de uitwijking uit de evenwichtsstand is). Verder werkt er een wrijvingsweerstand op volgens de wet van Stokes en is het onderhevig aan uitwendige krachten, die voortdurend in grootte en richting wisselen, veroorzaakt door botsingen met de omringende molekulen, en die we zullen samenvatten onder de letter  $F$ . Gevraagd wordt nu de gemiddelde kinetische energie  $\frac{1}{2}m\bar{u}^2$  en de gemiddelde potentiële energie  $\frac{1}{2}f\bar{x}^2$  te bepalen, daarbij gebruik makende van de in Hoofdst. IV § 4 voor  $\bar{X}^2$  gevonden waarde ( $X = \int F dt$ ). De bewegingsvergelijking van het deeltje luidt

$$m \frac{du}{dt} + fx + wu = F, \quad \dots \dots \dots (59)$$

waarin  $u$  geschreven is voor  $\frac{dx}{dt}$ ,  $m$  voor de massa van het deeltje en  $w$  voor  $6\pi\zeta a$ ;  $\zeta$  is weer de wrijvingscoëfficiënt van de omringende stof, en  $a$  de straal van het bolvormig veronderstelde deeltje.

Bovendien hebben wij de betrekking

$$\frac{dx}{dt} - u = 0 \quad \dots \dots \dots (60)$$

Om deze beide differentiaalvergelijkingen op te lossen zonder de orde ervan te verhogen, gaan we als volgt te werk. Wij tellen (60), na deze met een konstante  $\alpha$  vermenigvuldigd te hebben, bij (59) op, waardoor wij krijgen

$$\frac{d}{dt}(mu + \alpha x) + fx + (w - \alpha)u = F,$$

en laten nu  $\alpha$  voldoen aan de vierkantsvergelijking

$$m:(w - \alpha) = \alpha:f,$$

of

$$\alpha^2 - \alpha w + fm = 0. \quad \dots \quad (61)$$

Zijn  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  de beide wortels van deze vergelijking, dan vinden wij twee differentiaalvergelijkingen

$$\frac{d\xi}{dt} + \frac{f}{\alpha_1}\xi = F, \quad \dots \quad (62)$$

$$\frac{d\eta}{dt} + \frac{f}{\alpha_2}\eta = F, \quad \dots \quad (63)$$

waarin  $\xi$  en  $\eta$  resp. geschreven zijn voor  $mu + \alpha_1 x$  en  $mu + \alpha_2 x$ .

Met elk dezer vergelijkingen kunnen wij nu op dezelfde wijze handelen als in Hoofdst. IV met de vergelijking (35). Wij beschouwen weer een reeks op elkaar volgende gelijke tijdsdelen  $\tau$ , en verstaan onder  $\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots$  resp.  $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \dots$  de waarden aan het begin van het eerste, tweede tijdsdeel, enz.

Integreren wij (62) en (63) over het  $k^{\text{de}}$  tijdsdeel, dan vinden wij,

$$\int_{(k)} F dt = X_k$$

stellende,

$$\xi_k = \left(1 - \frac{f}{\alpha_1}\tau\right)\xi_{k-1} + X_k,$$

$$\eta_k = \left(1 - \frac{f}{\alpha_2}\tau\right)\eta_{k-1} + X_k,$$

dus, wanneer wij

$$1 - \frac{f}{\alpha_1}\tau = \lambda_1, \quad 1 - \frac{f}{\alpha_2}\tau = \lambda_2 \quad \dots \quad (64)$$

stellen,

$$\xi_1 = \lambda_1 \xi_0 + X_1, \text{ enz.}$$

$$\eta_1 = \lambda_2 \eta_0 + X_1, \text{ enz.}$$

Zoo komen wij tot de beide vergelijkingen

$$m u + \alpha_1 x = \lambda_1^n \xi_0 + \lambda_1^{n-1} X_1 + \lambda_1^{n-2} X_2 + \dots + \lambda_1 X_{n-1} + X_n,$$

$$m u + \alpha_2 x = \lambda_2^n \eta_0 + \lambda_2^{n-1} X_1 + \lambda_2^{n-2} X_2 + \dots + \lambda_2 X_{n-1} + X_n,$$

waarin wij al vast  $u$  en  $x$  in plaats van  $u_n$  en  $x_n$  geschreven hebben. Wij lossen de beide onbekenden op en nemen hun kwadratische gemiddelden. Dit geeft, als wij tevens  $n$  onbepaald laten toenemen en weer evenals vroeger  $\overline{X^2}$  invoeren, en de oneindige reeksen sommeren,

$$(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \overline{x^2} = \overline{X^2} \left\{ \frac{1}{1 - \lambda_1^2} + \frac{1}{1 - \lambda_2^2} - \frac{2}{1 - \lambda_1 \lambda_2} \right\} = \frac{\overline{X^2}}{2f\tau} \cdot \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{\alpha_1 + \alpha_2},$$

$$\begin{aligned} m^2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \overline{u^2} &= \overline{X^2} \left\{ \frac{\alpha_2^2}{1 - \lambda_1^2} + \frac{\alpha_1^2}{1 - \lambda_2^2} - \frac{2\alpha_1 \alpha_2}{1 - \lambda_1 \lambda_2} \right\} = \\ &= \frac{\overline{X^2}}{2f\tau} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}. \end{aligned}$$

Wij hebben hier bij het opmaken der waarden van  $\lambda_1^2$ ,  $\lambda_2^2$ ,  $\lambda_1 \lambda_2$  met behulp van (64) de termen met  $\tau^2$  weggelaten.

Substitueren we in bovenstaande vergelijkingen (verg. (61))

$$\alpha_1 \alpha_2 = f m, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = w = 6 \pi \zeta a,$$

en

$$X^2 = 12 \pi \zeta a k T \tau,$$

zoals uit (39) van p. 56 volgt, daar wij nu  $X$  genoemd hebben, wat daar  $m X$  heette, dan vinden we

$$\frac{1}{2} f \overline{x^2} = \frac{1}{2} k T,$$

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{1}{2} k T,$$

d. i. zowel voor de gemiddelde potentiële als voor de gemiddelde kinetische energie de waarde, die aan één vrijheidsgraad van een gasmolekuul beantwoordt.

§ 2. *De spontane electriciteitsbeweging in een enkele geleidende keten.*

Noemen wij  $i$  de stroomsterkte,  $L$  en  $r$  de koëfficiënt van zelfinductie en de weerstand van de keten,  $F$  de uit de warmtebeweging voortvloeiende „electromotorische kracht,” dan hebben wij de vergelijking

$$ri + L \frac{di}{dt} = F.$$

Geheel dezelfde rekenwijze volgend en analoge notaties gebruikende als in het vorige geval

$$\left( \lambda = 1 - \frac{r\tau}{L}, X = \int_{(\tau)} F dt \right),$$

vinden wij uit deze differentiaalvergelijking

$$\overline{i^2} = \frac{\overline{X^2}}{L^2} \cdot \frac{1}{1-\lambda^2} = \frac{\overline{X^2}}{2rL\tau} \dots \dots \dots (65)$$

Wij kunnen ons hierbij voorstellen, dat de middelwaarden betrekking hebben op een groot aantal aan elkaar gelijke ketens. Op een dergelijke wijze kunnen zij ook in de volgende vraagstukken worden opgevat.

Bedenken wij, dat de energie  $\frac{1}{2} Li^2$  gelijk moet zijn aan de kinetische energie, die beantwoordt aan één vrijheidsgraad, zodat

$$\frac{1}{2} L \overline{i^2} = \frac{1}{2} k T$$

is, dan vinden wij uit (65)

$$\overline{X^2} = 2rkT\tau, \dots \dots \dots (66)$$

zodat men zich een oordeel kan vormen over de grootte van de „electromotorische impulsen”, welke de warmtebeweging in een geleidende keten veroorzaakt. De uitkomst komt overeen met de formule (39) van p. 56 en op dezelfde wijze als bij het daar behandelde vraagstuk kunnen wij ons van de evenredigheid van  $\overline{X^2}$  met de tijd  $\tau$  rekenschap geven. Door een dergelijke redenering kan men ook tot op zekere hoogte inzien, waarom  $\overline{X^2}$  evenredig met de weerstand wordt.



Bestaat nl. de keten uit twee achter elkaar geplaatste geheel gelijke delen, dan is de electromotorische impuls in de gehele keten de algebraïsche som der impulsen in die delen, en dus bij de onderlinge onafhankelijkheid dezer impulsen,  $\overline{X}^2$  voor de gehele keten tweemaal zoo groot als voor elk deel.

§ 3. *Hetzelfde voor het geval van twee ketens.*

Wij hebben nu de twee vergelijkingen

$$L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} + r_1 i_1 = F_1,$$

$$L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt} + r_2 i_2 = F_2,$$

waarin  $L_1$  en  $L_2$  zijn de coëfficiënten van zelfinductie der beide ketens,  $r_1$  en  $r_2$  de weerstanden,  $i_1$  en  $i_2$  de stroomsterkten,  $F_1$  en  $F_2$  de electromotorische krachten,  $M$  de coëfficiënt van wederkerige inductie.

Deze twee differentiaalvergelijkingen brengen wij tot één terug door de tweede met een coëfficiënt  $\alpha$  te vermenigvuldigen en daarna bij de eerste op te tellen.

Dit geeft

$$\frac{d}{dt} \{ (L_1 + \alpha M) i_1 + (M + \alpha L_2) i_2 \} + r_1 i_1 + \alpha r_2 i_2 = F_1 + \alpha F_2.$$

Ten einde de berekeningen minder lang te maken veronderstellen wij, dat de beide ketens aan elkaar gelijk zijn en in deze of gene stand ten opzichte van elkaar staan. Dan is  $r_1 = r_2 = r$ ,  $L_1 = L_2 = L$  en bovenstaande vergelijking wordt

$$\frac{d}{dt} \{ (L + \alpha M) i_1 + (\alpha L + M) i_2 \} + r i_1 + \alpha r i_2 = F_1 + \alpha F_2.$$

Wij laten nu  $\alpha$  voldoen aan de vergelijking

$$(L + \alpha M) : (\alpha L + M) = r : \alpha r,$$

waarvan de beide wortels  $+1$  en  $-1$  zijn.

Door deze waarden achtereenvolgens voor  $\alpha$  te substitueren krijgen wij op te lossen

$$(L + M) \frac{d}{dt} (i_1 + i_2) + r(i_1 + i_2) = F_1 + F_2,$$

$$(L - M) \frac{d}{dt} (i_1 - i_2) + r(i_1 - i_2) = F_1 - F_2,$$

of, wanneer wij invoeren  $L + M = \frac{1}{p}$ ,  $L - M = \frac{1}{q}$ ,

$$\frac{d}{dt} (i_1 + i_2) + pr(i_1 + i_2) = p(F_1 + F_2),$$

$$\frac{d}{dt} (i_1 - i_2) + qr(i_1 - i_2) = q(F_1 - F_2).$$

Wanneer wij deze vergelijkingen op de reeds beschreven wijze over een klein tijdsdeel  $\tau$  integreren en hieruit berekenen de waarden  $(i_1 + i_2)_{(n)}$  en  $(i_1 - i_2)_{(n)}$  na  $n$  van deze tijdsdelen, dan vinden wij, de index  $n$  weglatende,

$$i_1 + i_2 = p \{ \beta_1^{n-1} (X_1 + X_2)_{(1)} + \beta_1^{n-2} (X_1 + X_2)_{(2)} + \dots + \beta_1 (X_1 + X_2)_{(n-1)} + (X_1 + X_2)_{(n)} \}, \quad (67)$$

$$i_1 - i_2 = q \{ \beta_2^{n-1} (X_1 - X_2)_{(1)} + \beta_2^{n-2} (X_1 - X_2)_{(2)} + \dots + \beta_2 (X_1 - X_2)_{(n-1)} + (X_1 - X_2)_{(n)} \}, \quad (68)$$

waarin de termen met  $(i_1 + i_2)_0$  en  $(i_1 - i_2)_0$  zijn weggelaten, daar  $n$  toch onbepaald toeneemt, en de volgende schrijfwijzen zijn gebruikt :

$$\beta_1 = 1 - pr\tau, \quad \beta_2 = 1 - qr\tau,$$

$$\int_{\tau(\nu)} F_1 dt = X_{1(\nu)}, \quad \int_{\tau(\nu)} F_2 dt = X_{2(\nu)}.$$

Uit deze twee vergelijkingen kunnen  $i_1$  en  $i_2$  opgelost worden. Dit geeft

$$2i_1 = p \{ \beta_1^{n-1} X_{1(1)} + \beta_1^{n-2} X_{1(2)} + \dots \} + q \{ \beta_2^{n-1} X_{1(1)} + \beta_2^{n-2} X_{1(2)} + \dots \} +$$

$$+ p \{ \beta_1^{n-1} X_{2(1)} + \beta_1^{n-2} X_{2(2)} + \dots \} - q \{ \beta_2^{n-1} X_{2(1)} + \beta_2^{n-2} X_{2(2)} + \dots \},$$

en voor  $2i_2$  wat hieruit ontstaat als men  $q$  door  $-q$  vervangt. Zoeken wij nu de middelwaarden  $\bar{i}_1^2$ ,  $\bar{i}_2^2$ ,  $\bar{i}_1 i_2$ , bedenkende, dat van de produkten der grootheden  $X$  alleen de kwadraten van nul verschillende middelwaarden hebben,

dan vinden wij, na somming van de oneindige afdalende meetkundige reeksen <sup>1)</sup>, en in aanmerking nemende, dat wegens de gelijkheid der weerstanden  $\overline{X_1^2} = \overline{X_2^2}$  is,

$$4 \overline{i_1^2} = p^2 \cdot \frac{\overline{X_1^2} + \overline{X_2^2}}{1 - \beta_1^2} + q^2 \cdot \frac{\overline{X_1^2} + \overline{X_2^2}}{1 - \beta_2^2} = \frac{p+q}{2r\tau} (\overline{X_1^2} + \overline{X_2^2}).$$

Nemen wij voor  $\overline{X_1^2}$  en  $\overline{X_2^2}$  de in § 2 gevonden waarden, nl. hier  $\overline{X_1^2} = \overline{X_2^2} = 2rkT\tau$ , dan wordt dit

$$4 \overline{i_1^2} = 2(p+q)kT = \frac{4LkT}{L^2 - M^2}.$$

Evenzo

$$4 \overline{i_2^2} = \frac{4LkT}{L^2 - M^2},$$

$$4 \overline{i_1 i_2} = \left\{ \frac{p^2}{1 - \beta_1^2} - \frac{q^2}{1 - \beta_2^2} \right\} (\overline{X_1^2} + \overline{X_2^2}) = 2(p-q)kT = -\frac{4M}{L^2 - M^2} kT.$$

Uit deze uitkomsten volgt voor de gemiddelde magnetische energie

$$\frac{1}{2} L \overline{i_1^2} + M \overline{i_1 i_2} + \frac{1}{2} L \overline{i_2^2} = kT,$$

welke waarde juist beantwoordt aan de kinetische energie behorende bij twee vrijheidsgraden.

Stel, dat de beide ketens cirkels zijn, waarvan de assen samenvallen en dat men in beide dezelfde richting voor de positieve kiest. Dan is  $M$  positief en dus  $\overline{i_1 i_2}$  negatief. Dit wil zeggen, dat de spontane electriciteitsbewegingen in de beide ketens een neiging vertonen om tegengestelde richtingen te hebben.

Om de middelwaarde van de magnetische energie te

<sup>1)</sup> Dat de voorkomende oneindige meetkundige reeksen afdalend zijn, volgt er uit, dat  $L+M$  en  $L-M$  positief en dus  $\beta_1$  en  $\beta_2$  kleiner dan 1 zijn. Dat ook  $L-M$  positief is, zelfs voor positieve  $M$ , ziet men gemakkelijk in door te bedenken, dat bij het bestaan van een stroom in een der beide ketens, de hierdoor te voorschijn geroepen krachtlijnen alle door deze keten omsloten worden en niet alle door de andere keten.

vinden is het niet noodig uit (67) en (68)  $i_1$  en  $i_2$  op te lossen. Men kan nl. bedenken, dat

$$\frac{1}{2} L \overline{i_1^2} + M \overline{i_1 i_2} + \frac{1}{2} L \overline{i_2^2} = \\ \frac{1}{4} (L + M) \overline{(i_1 + i_2)^2} + \frac{1}{4} (L - M) \overline{(i_1 - i_2)^2},$$

en de hier voorkomende middelwaarden aan (67) en (68) ontlelen.

De berekening wordt hierdoor een weinig korter, maar heeft het gebrek ons het teken van  $\overline{i_1 i_2}$  niet te doen kennen en ons dus over het verband, dat er, wat de richting betreft, tussen de electriciteitsbeweging in de twee ketens is, niets te leren.

#### § 4. De doorgevoerde hoeveelheid electriciteit.

Tot nu toe werd alleen gesproken van de waarde van  $\overline{i^2}$  in een keten. Dit komt overeen met de vraag naar  $\overline{u^2}$  bij een zich bewegend deeltje. Maar evenals men bij een deeltje ook kan vragen, hoever men komt (bij de Brown'sche beweging), kan men nu ook vragen, hoever de electriciteit komt. D. w. z., als  $e$  de hoeveelheid electriciteit is, die in zekere tijd  $t$  door een doorsnede gegaan is, naar de waarde van  $\overline{e^2}$ .

Het antwoord kan dadelik aan Einstein's formule (23) (Hoofdstuk III, § 1) ontleend worden, wanneer men voor de coördinaat  $\alpha$  de hoeveelheid electriciteit neemt, die van enig beginogenblik af door een doorsnede gegaan is.

Daarbij wordt  $\Delta$  wat wij zo even  $e$  genoemd hebben. Daar  $\dot{\alpha}$  de stroomsterkte is, en de bij  $\alpha$  passende kracht de electromotorische kracht, die in de keten werkt, moeten wij onder  $B$  de stroomsterkte verstaan, die een standvastige electromotorische kracht 1 teweeg brengt. Dus, als  $r$  de weerstand van de keten is,  $B = \frac{1}{r}$ .

Men vindt dus <sup>1)</sup>

$$\overline{e^2} = \frac{2 k T}{r} t \quad . . . . . (69)$$

<sup>1)</sup> Zie ook Einstein, Ann. d. Phys. 19 (1906), p. 380.

§ 5. *De Brown'sche beweging van een magneet ten gevolge van de spontane electriciteitsbeweging in een stroomkring, waarin hij geplaatst is.*

Wij stellen ons het geval van een tangentenboussole voor, waarbij wij echter van het aardmagnetisme afzien. Zij de straal van de kring  $R$ , de weerstand  $r$ , de stroomsterkte  $i$ , het moment van het magneetje  $M$ , het traagheidsmoment van het magneetje  $Q$ .

Op het in het middelpunt van de kring  $K$  geplaatste magneetje werkt een koppel met het moment  $HM \cos \vartheta$ , als  $H$  de veldsterkte is, die bij de stroom  $i$  behoort, en  $\vartheta$  de uitwijkingshoek uit het vlak van de winding. Wij nemen nl. aan, dat het magneetje zo klein is, dat wij mogen zeggen, dat het zich in een homogeen veld bevindt.

Bij het gebruik van „rationele” electromagnetische eenheden is  $H = \frac{i}{2R}$ , en het moment van het koppel is dus

$$\frac{i}{2R} M \cos \vartheta.$$

Deze uitdrukking bepaalt de op de magneet werkende stoten (vergelijkbaar met  $F$  in vergelijking (35)), wanneer wij voor  $i$  de stroomsterkte bij de in § 2 beschouwde spontane electriciteitsbeweging nemen.

De magneet is nu verder ook aan een weerstand, vergelijkbaar met  $-wu$  in (35), onderworpen.

Door zijne beweging induceert hij nl. stromen in de winding, welke een dempende invloed op deze beweging uitoefenen. Om de grootte van het dempende koppel na te gaan moeten wij de geïnduceerde stroompjes berekenen. Hiertoe denken wij ons het magneetje vervangen door een ermee gelijkwaardig draadklosje met het aantal windingen  $n$ , en de doorsnee  $O$ . Hierin moet een stroomsterkte  $j$  bestaan, bepaald door

$$njO = M \dots \dots \dots (70)$$

Verder maken wij gebruik van de eigenschap, dat het aantal krachtlijnen, dat behoort bij een stroom  $j=1$  in

het klosje en door de kring  $K$  gaat, gelijk is aan het aantal, dat door de draadklos gaat, als in de kring  $K$  een stroom van de sterkte 1 bestaat.

Men ziet gemakkelijk in, dat dit laatste aantal gelijk is aan  $\frac{nO}{2R} \sin \vartheta$ , en wij kunnen hieruit besluiten, dat het aantal krachtlijnen, behorende bij de door (70) bepaalde stroom, die door de kring  $K$  gaan, door

$$A = j \frac{nO \sin \vartheta}{2R} = \frac{M}{2R} \sin \vartheta$$

gegeven wordt. Dit is ook het aantal bij de magneet behorende krachtlijnen, dat door de kring  $K$  gaat. De electromotorische kracht, die door de beweging van de magneet in de kring geïnduceerd wordt, is dus

$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{M}{2R} \cos \vartheta \frac{d\vartheta}{dt},$$

of, wanneer wij onderstellen, dat  $\vartheta$  steeds zeer klein is,

$$-\frac{M}{2R} \frac{d\vartheta}{dt}.$$

Hieruit volgt voor de sterkte van de geïnduceerde stroom

$$-\frac{M}{2rR} \frac{d\vartheta}{dt}$$

en voor het dempende koppel

$$-\frac{M^2}{4rR^2} \frac{d\vartheta}{dt}.$$

De bewegingsvergelijking van het magneetje luidt nu, als  $\omega$  de hoeksnelheid is,

$$Q \frac{d\omega}{dt} = \frac{iM}{2R} - \frac{M^2}{4rR^2} \omega.$$

Integreren we dit over een klein tijdsdeel  $\tau$  en nemen we in de laatste term  $\omega$  gedurende dit tijdsdeel als konstant aan, dan krijgen we

$$Q \omega' = Q \omega + \frac{M}{2R} e^{-\frac{M^2}{4rR^2} \omega \tau}, \dots (71)$$

waarbij  $\omega$  en  $\omega'$  de begin- en de eindwaarde van de hoeksnelheid zijn, en

$$\int_{\tau} i dt = e$$

gesteld is.

In de tweede macht verheffende en gemiddelden nemende, waarbij wij aan een groot aantal gelijke stroomkringen, elk met een magneet, kunnen denken, leiden we hieruit af <sup>1)</sup>

$$Q^2 \overline{\omega'^2} = \left\{ Q^2 - \frac{M^2 Q}{2r R^2} \tau \right\} \overline{\omega^2} + \frac{M^2}{4 R^2} \overline{e^2},$$

waarbij om een voor de hand liggende reden

$$\overline{\omega e} = 0$$

gesteld is en een term met  $\tau^2$  is verwaarloosd.

Bedenken we, dat  $\overline{\omega'^2} = \overline{\omega^2}$ , en gebruiken we voor  $\overline{e^2}$  de formule (69), dan krijgen we

$$\overline{\omega^2} = \frac{k T'}{Q}.$$

De kinetische energie van het magneetje is dus

$$\frac{1}{2} Q \overline{\omega^2} = \frac{1}{2} k T'.$$

§ 6. Men kan zich de vraag stellen, hoe de gemiddelde kinetische energie van het magneetje wordt, wanneer hierop niet alleen de door de spontane stromen in de winding uitgeoefende krachten werken, maar ook nog andere krachten, bv. stoten van de luchtmolekulen.

Daar de beweging blijft bestaan uit de wentelingen om één vaste as, zal de kinetische energie ook nu moeten beantwoorden aan die voor één vrijheidsgraad van een gasmolekuul <sup>2)</sup>. De formules doen ons dit ook zien.

In de bewegingsvergelijking

$$Q \frac{d\omega}{dt} + \frac{M^2}{4r R^2} \omega - \frac{M}{2R} i = 0,$$

<sup>1)</sup> Verg. de noot op p. 54.

<sup>2)</sup> Verg. Einstein en Hopf, Ann. d. Phys. 33, p. 1106.

waarvan wij in de vorige paragraaf uitgingen, moeten nu nog twee termen gevoegd worden. Ten eerste een, die de stoten van de gasmolekulen voorstelt, en ten tweede de weerstand, die het magneetje van de lucht ondervindt. Stellen wij de beide draaiingsmomenten resp. voor door  $F$  en  $-w\omega$ , dan krijgen wij nu de vergelijking

$$Q \frac{d\omega}{dt} + \left( \frac{M^2}{4rR^2} + w \right) \omega - \frac{M}{2R} i - F = 0.$$

Deze vergelijking integreren wij over het zeer kleine tijdsdeel  $\tau$ , waardoor wij vinden

$$\omega' = \omega \left( 1 - \frac{b}{Q} \tau \right) + \frac{M}{2RQ} e + \frac{X}{Q},$$

waarin  $X$  geschreven is voor  $\int_{\tau} F dt$ ,  $e$  voor  $\int_{\tau} i dt$  en  $b$  voor  $\frac{M^2}{4rR^2} + w$ .

Gaan wij nu hiermee te werk evenals boven met (71), dan vinden wij

$$2b Q \overline{\omega^2} = \frac{M^2}{4R^2} \frac{\overline{e^2}}{\tau} + \frac{\overline{X^2}}{\tau},$$

of

$$(w' + w) Q \overline{\omega^2} = \frac{M^2}{8R^2} \frac{\overline{e^2}}{\tau} + \frac{\overline{X^2}}{2\tau}, \quad \dots \dots (72)$$

als

$$w' = \frac{M^2}{4rR^2}$$

is.

Nu is de eerste term in het tweede lid van (72), zoals uit (69) volgt, gelijk aan  $kT w'$ ; dit is de reden, waarom wij, toen wij in de vorige § alleen de invloed der spontane electriciteitsbeweging beschouwden, voor  $Q \overline{\omega^2}$  de waarde  $kT$  vonden. Maar ook wanneer de magneet alleen aan de stoten der luchtmolekulen was blootgesteld, zou  $Q \overline{\omega^2}$  die waarde krijgen. Daaruit volgt, dat de laatste term in (72) gelijk aan  $kT w$  moet zijn, maar dan is ook



in het algemene geval het gehele tweede lid  $= kT(w' + w)$ , zodat  $Q\overline{\omega^2}$  ook dan weer even groot uitvalt.

Men kan het zó uitdrukken — en iets dergelijks geldt ook in andere gevallen — dat de gemiddelde kinetische energie, die de magneet aanneemt, bepaald wordt door de verhouding tussen het gemiddelde kwadraat der impulsen en de weerstandskoefficient. Bij een bepaalde temperatuur is die verhouding steeds dezelfde, omdat beide grootheden op dezelfde wijze van verschillende omstandigheden afhangen <sup>1)</sup>. Zijn er nu tweëerlei uitwendige invloeden, die beide „stoten” en een „weerstand” teweegbrengen, dan sommeren zich zowel de gemiddelde kwadraten der impulsen als de weerstandskoefficienten. Daarom neemt de kinetische energie weer dezelfde waarde aan.

§ 7. *De spontane electriciteitsbeweging in een geleidende keten met condensator.*

Zij:  $C$  de capaciteit van de condensator,

$r$  en  $L$  de weerstand en de koefficient van zelfinductie van de keten,

$\Phi$  het potentiaalverschil tussen de condensatorplaten,

$e$  en  $-e$  de ladingen van deze platen,

dan is de stroomsterkte

$$i = \frac{de}{dt}$$

en de bewegingsvergelijking der electriciteit, als in de keten de door de warmtebeweging veroorzaakte electromotorische kracht  $F$  werkt, luidt

$$ir = F - \Phi - L \frac{di}{dt}.$$

<sup>1)</sup> Zo zijn bv. zowel  $\overline{e^2}$  als de uit de inductiewerking voortvloeiende dempingskoefficient omgekeerd evenredig met de weerstand  $r$  van de keten. Bij de translatiebeweging van een bol hangt de koefficient  $6\pi\zeta a$  in de wet van Stokes op dezelfde wijze van  $a$  en  $\zeta$  af als de waarde, die wij op p. 56 voor  $\overline{X^2}$  vonden.

Daar  $\phi = \frac{e}{C}$  is, hebben wij de beide vergelijkingen

$$\frac{de}{dt} - i = 0. \quad (73)$$

$$L \frac{di}{dt} + ri + \frac{e}{C} = F. \quad (74)$$

We gaan nu op dezelfde wijze als in § 1 te werk. We vermenigvuldigen de vergelijking (73) met  $\alpha$  en tellen haar dan bij (74) op. Dat geeft, wanneer wij  $\alpha$  laten voldoen aan de evenredigheid

$$\alpha : L = \frac{1}{C} : (r - \alpha), \quad (75)$$

$$\frac{d}{dt}(\alpha_1 e + Li) + \frac{1}{C\alpha_1}(\alpha_1 e + Li) = F,$$

$$\frac{d}{dt}(\alpha_2 e + Li) + \frac{1}{C\alpha_2}(\alpha_2 e + Li) = F,$$

waar met  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  de wortels van (75) zijn aangegeven. Op de reeds enige malen besproken wijze, vinden wij hieruit:  $\alpha_1 e_n + Li_n$ ,  $\alpha_2 e_n + Li_n$ . Uit de twee zo verkregen vergelijkingen lossen wij  $i_n$  en  $e_n$  op, verheffen deze in het kwadraat, nemen gemiddelden en vinden zo ten slotte

$$\frac{1}{2} L \bar{i}^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{C} = \frac{\bar{X}^2}{4 r \tau}.$$

Zoals te verwachten was, vinden wij voor de magnetische energie dezelfde middelwaarde als voor de elektrische en wel voor beide  $\frac{1}{2} k T$ , wanneer wij voor de door de warmtebeweging veroorzaakte electromotorische impulsen van de vroeger gevonden uitkomst (66) gebruik maken <sup>1)</sup>.

§ 8. *De spontane temperatuurverschillen tussen twee lichamen, verbonden door een warmtegeleider.*

Wij ontleen de berekening hiervan aan Einstein <sup>2)</sup>, daar de uitkomst ons dienen zal bij het in § 9 te behandelen vraagstuk.

<sup>1)</sup> Zie Einstein, Ann. d. Phys. 22 (1907), p. 571.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 14 (1904), p. 360.

Stel de twee lichamen  $P$  en  $Q$  zijn door de metaaldraad  $D$  verbonden, waarvan de warmtecapaciteit te verwaarlozen is in vergelijking met die van  $P$  en  $Q$ . Wij zullen noemen

$c_1$  en  $c_2$  de warmtecapaciteiten van  $P$  en  $Q$ ,

$T$  de temperatuur in de evenwichtstoestand,

$\theta_1$  en  $\theta_2$  de afwijkingen hiervan, zodat de temperaturen van  $P$  en  $Q$  zijn

$$T + \theta_1 \quad \text{en} \quad T + \theta_2.$$

Daar de gehele hoeveelheid warmte vaststaat, zijn  $\theta_1$  en  $\theta_2$  aan de voorwaarde

$$c_1 \theta_1 + c_2 \theta_2 = 0,$$

of

$$\theta_2 = -\frac{c_1}{c_2} \theta_1$$

gebonden.

Zij

$$\theta = \theta_1 - \theta_2 = \frac{c_1 + c_2}{c_2} \theta_1$$

het temperatuurverschil. Dan is

$$\theta_1 = \frac{c_2}{c_1 + c_2} \theta, \quad \theta_2 = -\frac{c_1}{c_1 + c_2} \theta.$$

Wij zoeken eerst de *entropie*  $\gamma$ .

Stel  $\theta$  neemt toe met  $d\theta$ . Dan neemt de hoeveelheid warmte van  $P$  toe met

$$c_1 d\theta_1 = \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2} d\theta = c d\theta,$$

als wij

$$\frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2} = c$$

stellen, en die van  $Q$  evenveel af. Deze hoeveelheid warmte is dus van  $Q$  met de temperatuur  $T + \theta_2$  overgegaan naar  $P$  met de temperatuur  $T + \theta_1$ . De entropieverandering is

$$d\gamma = c d\theta \left[ \frac{1}{T + \theta_1} - \frac{1}{T + \theta_2} \right],$$

of, daar  $\theta_1$  en  $\theta_2$  zeer klein zullen zijn,

$$\begin{aligned} d\gamma &= c \left[ \frac{1}{T} - \frac{\theta_1}{T^2} - \frac{1}{T} + \frac{\theta_2}{T^2} \right] d\theta = \\ &= -c \frac{\theta_1 - \theta_2}{T^2} d\theta = -c \frac{\theta d\theta}{T^2}. \end{aligned}$$

Door integratie volgt hieruit

$$\eta = \eta_0 - \frac{c}{2T^2} \theta^2.$$

Volgens de stelling van Boltzmann heeft men, als  $Wd\theta$  de waarschijnlijkheid is, dat het temperatuurverschil tussen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  ligt,

$$\eta = k \log W.$$

De bedoelde waarschijnlijkheid is dus

$$C e^{-\frac{c \theta^2}{2kT^2}} d\theta.$$

Hieruit vindt men

$$\frac{c}{2kT^2} = \frac{kT^2}{c} \dots \dots \dots (76)$$

Wij zullen nu de in de vorige gevallen gebruikte methode ook op dit geval toepassen. Evenals wij ons nl. als oorzaak van de spontane electriciteitsbeweging in een geleider zekere electromotorische krachten voorstelden, zullen wij nu de oorzaken, waardoor de zo even beschouwde temperatuurverschillen ontstaan, onder de benaming „thermomotorische kracht” samenvatten. Zulk een kracht, in de draad  $D$  werkende, drijft de warmte van het ene naar het andere uiteinde; als maat er van kan de grootte van het temperatuurverschil dienen, dat door gewone geleiding evenveel warmte zou doen overgaan.

De hoeveelheid warmte, die  $P$  wegens geleiding verliest (per tijdseenheid), is  $\sigma\theta$ , wanneer  $\sigma$  het warmtegeleidingsvermogen van  $D$  is. Daarbij komt nu  $\sigma F$ , als  $F$  de van  $P$  naar  $Q$  werkende thermomotorische kracht is, en wij hebben de vergelijking

$$\sigma\theta + \sigma F = -c_1 \frac{d\theta_1}{dt} = -c \frac{d\theta}{dt}.$$

Schrijven wij  $X$  voor  $\int F dt$ , dan vinden wij op geheel

dezelfde wijze als in de vorige vraagstukken

$$\overline{\theta^2} = \frac{\sigma}{2c\tau} \overline{X^2}.$$

Substitueren wij hierin de boven voor  $\theta^2$  gevonden waarde (76), dan geeft ons dat

$$\overline{X^2} = \frac{2kT^2}{\sigma} \tau . . . . . (77)$$

Wij merken nog op, dat, wanneer de lichamen  $P$  en  $Q$  door twee draden met de geleidingsvermogens  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$  verbonden zijn, in elk daarvan thermomotorische krachten zullen werken, en wel zo dat de thermomotorische impulsen door

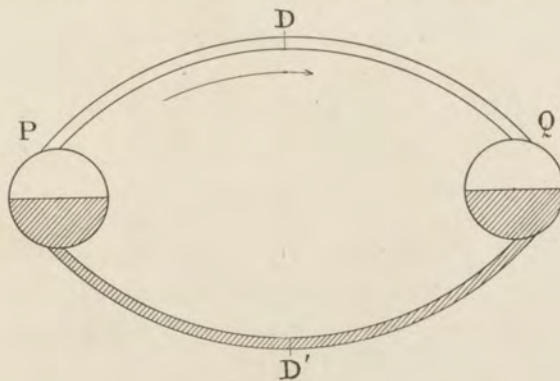
$$\overline{X_1^2} = \frac{2kT^2}{\sigma_1} \tau , \quad \overline{X_2^2} = \frac{2kT^2}{\sigma_2} \tau$$

bepaald worden. Ook in dit geval vindt men

$$\overline{\theta^2} = \frac{kT^2}{c}.$$

§ 9. *De spontane temperatuurverschillen tussen de lasplaatsen van een uit twee metalen bestaande keten en de spontane electriciteitsbeweging in deze keten*

Onderstaande figuur stelt een thermoelectrische keten voor, waarin  $P$  en  $Q$  elk voor een deel uit het ene en voor



een deel uit het andere metaal (gearceerd) bestaan. Deze stukken zijn verbonden door de draden  $D$  en  $D'$  van die metalen op de wijze, zoals de figuur aangeeft. Wij zullen de warmtecapaciteit der draden verwaarlozen. Ook nemen wij ter vereenvoudiging aan, dat er geen *Thomson*-effekt bestaat. Dan volgen onderstaande uitdrukkingen (78) en (79) uit de thermodynamische theorie der thermoelectrische stromen.

Bij een temperatuurverschil  $\theta$  tussen  $P$  en  $Q$  werkt in de keten een electromotorische kracht in de richting van de pijl van de grootte

$$s\theta, \dots \dots \dots (78)$$

waarin  $s$  een positieve of negatieve konstante voorstelt. Een stroom  $i$  in dezelfde richting doet aan de kontaktplaats  $P$  een hoeveelheid warmte

$$isT \dots \dots \dots (79)$$

verdwijnen en aan de andere kontaktplaats een even grote hoeveelheid ontstaan.

Wij noemen:

$r$  de weerstand van de keten,

$\sigma$  en  $\sigma'$  de geleidingsvermogens voor warmte der beide draden  $D$  en  $D'$ ,

$F$  en  $F'$  de spontane thermomotorische krachten, daarin van  $P$  naar  $Q$  werkende,

$E$  de spontane electromotorische kracht in de keten.

Verder gebruiken wij de volgende notaties:

$$\int_{\tau} F dt = X, \int_{\tau} F' dt = X', \int_{\tau} E dt = Y,$$

$$\sigma + \sigma' = u, \sigma F + \sigma' F' = \zeta,$$

$$\sigma^2 \overline{X^2} + \sigma'^2 \overline{X'^2} = \overline{Z^2} \dots \dots \dots (80)$$

Wij kunnen nu twee differentiaalvergelijkingen opstellen, waarvan de ene op de warmte en de andere op de electriciteit betrekking heeft.

1. $P$ verliest per tijdseenheid door geleiding de hoeveelheid warmte	$u\theta$ ,
door de werking van $F$ en $F'$	$\zeta$ ,
door het Peltier-effekt	$isT$ .

Voor dit verlies kunnen we ook schrijven (§ 8)

$$-c_1 \frac{d\theta_1}{dt} = -c \frac{d\theta}{dt} \dots \dots \dots (81)$$

en we hebben dus de gelijkheid

$$-c \frac{d\theta}{dt} = u\theta + \zeta + isT.$$

Wij hebben hierbij termen, die ten opzichte van de zeer kleine grootheden  $i$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta$  van de tweede orde zijn, weggelaten. Daarom kon van de Joule-warmte worden afgezien en voor het Peltier-effekt  $isT$  in plaats van  $is(T + \theta_1)$  worden geschreven. Hadden wij in het eerste lid  $-c_1 \frac{d\theta_1}{dt}$  laten staan, en een dergelijke vergelijking voor

$Q$  opgesteld, dan zou gebleken zijn, dat ook nu weer

$$c_1 \frac{d\theta_1}{dt} + c_2 \frac{d\theta_2}{dt} = 0$$

is, waaruit (81) volgt.

2. Voor de stroomsterkte in de keten geldt

$$ir = s\theta + E - L \frac{di}{dt}.$$

Met deze beide vergelijkingen:

$$c \frac{d\theta}{dt} + u\theta + sTi = -\zeta,$$

$$L \frac{di}{dt} - s\theta + ri = E$$

gaan we te werk zoals reeds herhaaldelijk werd aangegeven. Door de tweede, na haar met  $\alpha$  vermenigvuldigd te hebben, bij de eerste op te tellen krijgen wij

$$\frac{d}{dt}(c\theta + \alpha Li) + (u - \alpha s)\theta + (sT + \alpha r)i = -\zeta + \alpha E.$$

Wij laten  $\alpha$  voldoen aan de voorwaarde

$$c : \alpha L = (u - \alpha s) : (s T + \alpha r),$$

noemen de wortels dezer vierkantsvergelijking  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  en stellen

$$\frac{u - \alpha_1 s}{c} = \beta_1, \quad \frac{u - \alpha_2 s}{c} = \beta_2, \quad \dots \quad (82)$$

$$c\theta + \alpha_1 Li = \xi_1, \quad c\theta + \alpha_2 Li = \xi_2 \quad \dots \quad (83)$$

Wij krijgen dan de vergelijkingen

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} + \beta_1 \xi_1 = -\zeta + \alpha_1 E, \quad \dots \quad (84)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} + \beta_2 \xi_2 = -\zeta + \alpha_2 E \quad \dots \quad (85)$$

Na op de vroeger aangegeven wijze geïntegreerd te hebben, krijgen wij twee vergelijkingen voor  $\xi_{1(n)}$ ,  $\xi_{2(n)}$ , waaruit wij  $i_n$  en  $\theta_n$  kunnen oplossen.

Ten slotte kunnen  $\bar{i}^2$  en  $\bar{\theta}^2$  bepaald worden.

Wij zullen de vrij lange berekening hier niet meedelen, maar alleen opmerken, dat men met behulp van (83),  $i$  en  $\theta$  in  $\xi_1$  en  $\xi_2$ , en dus  $\bar{i}^2$  en  $\bar{\theta}^2$  in  $\bar{\xi}_1^2$ ,  $\bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2$  en  $\bar{\xi}_2^2$  kan uitdrukken. Voor deze laatste grootheden vindt men uit (84) en (85)

$$\left. \begin{aligned} \bar{\xi}_1^2 &= \frac{\bar{Z}^2 + \alpha_1^2 \bar{Y}^2}{2\beta_1 \tau}, \\ \bar{\xi}_2^2 &= \frac{\bar{Z}^2 + \alpha_2^2 \bar{Y}^2}{2\beta_2 \tau}, \\ \bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2 &= \frac{\bar{Z}^2 + \alpha_1 \alpha_2 \bar{Y}^2}{(\beta_1 + \beta_2) \tau}. \end{aligned} \right\} \dots \quad (86)$$

Hierin kunnen nu de door (66) gegeven waarde van  $\bar{Y}^2$  en de uit (77) en (80) volgende waarde van  $\bar{Z}^2$ , nl.

$$\bar{Y}^2 = 2rkT\tau, \quad \bar{Z}^2 = 2ukT^2\tau,$$



gesubstitueerd worden, terwijl bij de verdere herleidingen gebruik kan worden gemaakt van de betrekkingen

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{uL - cr}{Ls}, \quad \alpha_1 \alpha_2 = \frac{cT}{L} \quad \dots \quad (87)$$

De einduitkomst is

$$\overline{i^2} = \frac{kT}{L}, \quad \overline{\theta^2} = \frac{kT^2}{c}.$$

De gemiddelde magnetische energie bedraagt dus evenveel als in het geval van een uit één metaal bestaande keten, nl.

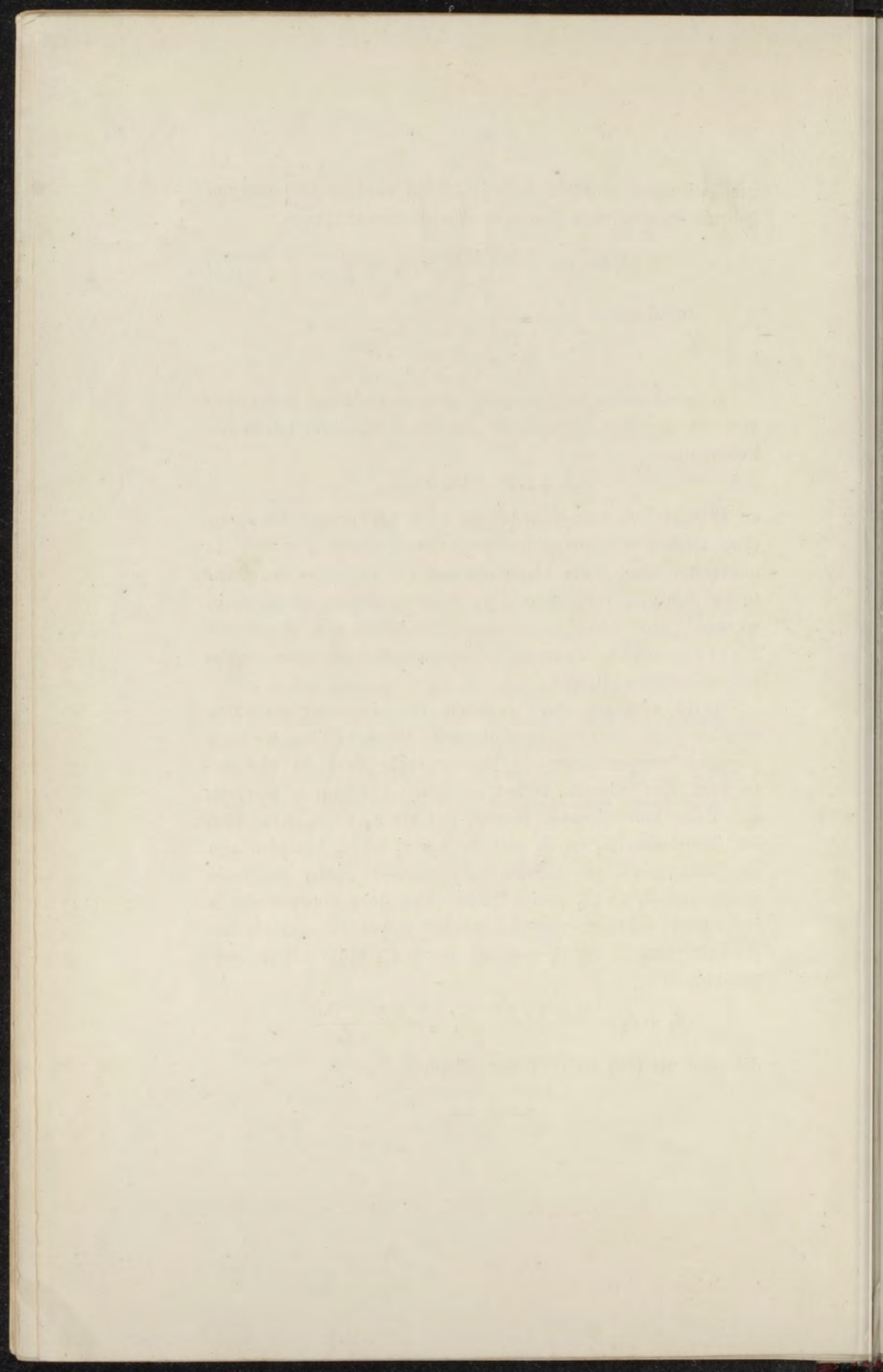
$$\frac{1}{2} L \overline{i^2} = \frac{1}{2} kT$$

en  $\overline{\theta^2}$  heeft weer de waarde, die wij in § 8 vonden. De spontane electriciteitsbeweging in de keten wordt dus door de electromotorische krachten, die aan de toevallige temperatuurverschillen te wijten zijn, niet versterkt, en evenmin worden die temperatuurverschillen vergroot door het Peltier-effekt, waarvan de toevallige electriciteitsbewegingen vergezeld gaan.

Bij de afleiding der waarden (86) zijn weer oneindige meetkundige reeksen gesommeerd. Ofschoon nu uit een fysisch oogpunt aan de konvergentie daarvan niet getwijfeld kan worden, is het misschien goed op te merken, dat deze konvergentie vereist, dat als  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  reëel zijn, de grootheden  $\beta_1$  en  $\beta_2$  zelf, en als  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  complex zijn (in welk geval de berekening evenzeer geldt) de reële delen van  $\beta_1$  en  $\beta_2$  positief zijn. Aan deze voorwaarde is inderdaad voldaan, en wel omdat zowel de som als het produkt van  $\beta_1$  en  $\beta_2$  positief is, zoals blijkt uit de vergelijkingen

$$\beta_1 + \beta_2 = \frac{uL + cr}{cL}, \quad \beta_1 \beta_2 = \frac{ru + Ts^2}{cL},$$

die men uit (82) en (87) kan afleiden.



# STELLINGEN.

---

## I.

In de theorie der Brown'sche beweging is de toepassing van de wet van Stokes aan meer bedenking onderhevig bij de methode<sup>1)</sup>, waarin de afzonderlijke stoten beschouwd worden, dan bij de methode van Einstein.

## II.

Uit Perrin's beschrijving<sup>2)</sup> van zijn proeven over de Brown'sche rotatiebeweging mag men besluiten, dat de waargenomen hoeken klein genoeg waren om bij benadering de formules voor oneindig kleine hoeken toe te passen.

## III.

De bijzonderheden van de *zichtbare* Brown'sche beweging worden door de duur van de lichtindruk bepaald.

---

<sup>1)</sup> Hoofdst. IV, § 4.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys., 18 (1909), p. 92.

## IV.

De formule, die Corbino <sup>1)</sup> geeft voor de mate, waarin magnetische deeltjes door een uitwendig veld gericht worden, is niet juist.

## V.

De berekeningen van Knudsen <sup>2)</sup> over de stroming van een gas door een kapillair hebben, voor zover het niet uiterst lage drukkingen betreft, theoretisch weinig waarde.

## VI.

De nieuwe luchtpomp van Gaede <sup>3)</sup> berust op hetzelfde beginsel, waarvan men moet uitgaan om de omkering van het Magnus-effekt te verklaren.

## VII.

Het is te verwachten, dat de radioactieve konstanten ook bij uiterst lage temperaturen niet veranderen.

## VIII.

De wet van Curie drukt de afhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit van de temperatuur onvolledig uit.

## IX.

De ballistische methode tot meting van magneetvelden verdient in vele opzichten de voorkeur boven die van Cotton en Mouton.

<sup>1)</sup> Atti d. Accad. dei Lincei, **19** (1910, 1<sup>o</sup> sem), p. 817.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys., **31** (1910), p. 205.

<sup>3)</sup> Verh. d. deutsch. Phys. Ges., **14** (1912), p. 775.

## X.

De door Sève gekonstrueerde electromagneet verdient de voorkeur boven die van Weiss.

## XI.

Wanneer men bij de meting van specifieke weerstanden gewonden draden gebruikt, zal men rekening moeten houden met de invloed van de kromming der draden.

## XII

Op het door Wood <sup>1)</sup> bestudeerde verschijnsel der „electronenatmosfeer” berust reeds het Brown’sche relais.

## XIII.

De rol, die Goldschmidt <sup>2)</sup> de plaatsing der Fraunhofer’sche lijnen laat spelen in zijn theorie van „Harmonie und Complication”, is in strijd met deze theorie.

## XIV.

Bij het bewijs van het convergentiekenmerk  $\frac{u_{n+1}}{u_n}$  is het invoeren van een hulpreeks  $v$ , zoals Lobatto <sup>3)</sup> doet, niet nodig.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (6) 24 (1912), p. 316.

<sup>2)</sup> Ueber Harmonie und Complication, p. 74

<sup>3)</sup> Lessen over de hoogere algebra, 5<sup>e</sup> druk, § 217.

## XV.

De invoering van de hulphoek  $\psi$  door Picard <sup>1)</sup> bij het bewijs van de stelling

$$\rho_m = \frac{1}{2\pi} \iint \frac{\rho \cos \phi}{r^2} d\sigma$$

is overbodig.

## XVI.

De algemene stellingen der mechanica, zoals die over de werking, winnen in hoge mate aan aanschouwelijkheid zo men, naar het voorbeeld van Hertz, van de begrippen der meerdimensionale meetkunde gebruik maakt.

---

<sup>1)</sup> Traité d'analyse, 1<sup>re</sup> édit., T. I, p. 188.

