

O nowszych postępach na polu teorii kinetycznych materii.¹⁾

PODAŁ

M. SMOLUCHOWSKI.

Teoria kinetyczna materii, usiłująca objąć zjawiska materialne ogólnym mechanicznym światem poglądem, nie może mieć pretensji do prawdziwości bezwzględnej, tak samo, jak wszystkie inne teorie fizyczne. Jak teoria energetyczna i teoria elektryczna (dzisiaj jeszcze bardzo nierozwinięta), a może jeszcze inne teorie, które w przyszłości powstaną, może być ona tylko „obrazem” ujawniających się nam zjawisk; obrazem, którego zaleta, wobec zbioru faktów pojedynczych, polega na tem, iż: 1) obejmuje je w całość systematyczną, zbudowaną na — ile możliwości — najmniejszej liczbie założeń; 2) doprowadza nas na drodze dedukcji teoretycznej do odkrycia zjawisk, przedtem nie znanych.

Pomimo, że pod pierwszym względem nie zdołano dotąd żadnej wykazać sprzeczności założeń podstawowych i wysnutych z nich wniosków z faktami doświadczalnymi i pomimo, że także pod drugim względem płodność tej teorii trwa jeszcze ciągle, przyznać trzeba, że po nadzwyczajnym rozkwicie za czasów Maxwella w nowszych czasach znacznie straciła ona na uznaniu. Przyczyną tego jest w części powstanie i rozwijanie się innych teorii, wyrażających odmienny pogląd na świat zjawisk, w znacznej jednak mierze nadzwyczajna trudność matematyczna i zawłość logiczna rozważań,

mających na celu dalsze doskonalenie teorii, wskutek czego już tylko mała liczba specjalistów jest au courant nowszych postępów tej nauki.

Z tego to powodu referat, stanowiący krótkie streszczenie nowszych badań na tem — teraz trochę zaniedbanem — polu, może się okazać pożytecznym. Chcielibyśmy jednak zaraz z góry zaznaczyć, że wobec ogromu materiału musimy ograniczyć się na omówieniu, albo raczej na naszkicowaniu kilku, jak nam się zdaje, najważniejszych kwestyj. Mianowicie, musimy pominąć zupełnie teorię roztworów, która wyrosła do takich rozmiarów i tworzy tak samodzielną całość, że zasługuje na specjalne traktowanie.

Dawniejsza teoria kinetyczna gazów, t. j. teoria, nakreślona w głównych zarysach przez Clausiusa, a wydoskonalona znacznie przez Maxwella była oparta na pojęciu t. zw. drogi swobodnej cząsteczek, t. j. drogi, na której cząsteczka porusza się z jednostajną prędkością w pewnym kierunku, aż nastąpi spotkanie (chwilowe albo trwające bardzo krótki czas) z inną cząsteczką.

Prędkość średnią cząsteczek na tych kawałach dróg prostych L uważano za średnią wartość prędkości wogóle; nie uwzględniano więc zmienności prędkości podczas spotkania, t. j. w obrębie sfery działania sił odpychających S , ani też czasu trwania spotkania, ani drogi przebytej podczas tego czasu; słowem: nie uwzględniano rozciągłości sfery sił S , wywieranych przez cząsteczki, w porównaniu z długością L drogi swobodnej.

Wyniki jakościowe wtedy nawet do pewnego stopnia niezależne są od hipotez specjalnych o prawie działania sił międzycząsteczkowych.

Przyjęcie takiej hipotezy jest jednak niezbędne do ilościowo dokładnych obliczeń (tylko prawo Boyle-Charles-Avograda tego nie wymaga). Odnosi się to nie tylko do bezwzględnej wartości współczynników tarcia wewnętrznego η , przewodnictwa ciepła κ , dyfuzji D , lecz mianowicie także do zależności ich od temperatury. Można by się więc spodziewać, że dojdzie się właśnie za pomocą tych zjawisk do określenia istoty owych sił, przez porównanie wyników rachunku z danymi doświadczalnymi.

Bezwzględne wartości współczynników η , κ , D jednak aż dotąd zdołano wyrachować tylko w założeniu, że siły odpychające między dwiema cząsteczkami są odwrotnie proporcjonalne do piątej potęgi odległości.

Wszystkie dotychczasowe obliczenia ich (przez Clausiusa, Meyer'a etc.) oparte na hipotezie, że cząsteczki wywierają siły takie, jak gdyby były kulami sztywnymi, są fałszywe¹⁾; a właściwa droga do obliczeń tego rodzaju, wskazana przez Boltzmann'a²⁾, jest niesłychanie mozolna.

¹⁾ Referat, wygłoszony na Zjeździe lekarzy i przyrodników polskich w Krakowie w r. 1900.

²⁾ Boltzmann: Gastheorie, I, p. 93.

³⁾ Wien. Sitzber., 66, p. 325; 81, p. 117; 84, p. 40, 1230.

Co do zależności owych współczynników od temperatury nie zachodzą jednak takie trudności. Następująca tabliczka pokazuje, do jakiej potęgi temperatury one miałyby być proporcjonalne, według hipotez Clausiusa i Maxwella, w porównaniu z rzeczywistością:

	Clausius	Maxwell	Doświad- czenie
η	$1/\sqrt{\theta}$	θ	$\theta^{1/2} \dots \theta$
α	$1/\sqrt{\theta}$	θ	$\theta^{1/2} \dots \theta$
D	$\theta^{1/2}$	θ^2	$\theta^{1/2} \dots \theta^2$

Doświadczenie nie potwierdza więc ani jednej ani drugiej hipotezy. Co to znaczy, zrozumiemy, zważając że η i α są proporcjonalne do $\frac{\sqrt{\theta}}{s^2}$,

D zaś do $\frac{\theta^{1/2}}{s^2}$, gdzie s oznacza średnicę cząsteczek. Różnica obu teorii z chodzą w tem, iż według Clausiusa średnica jest niezmienna, podczas gdy według Maxwella zależy od prędkości, a zatem od temperatury.

Albowiem i spotykamy się z cząsteczką Maxwellowskich następuje w podobny sposób jak kul sprężystych, tylko z tą różnicą, że odległość, do której się zbliżają, t. j. średnica cząsteczki brylowatej fikcyjnej s , zależy od prędkości względnej cząsteczek.

A zatem: cząsteczki Maxwella są znanadto „miękkie”, cząsteczki Clausiusa znanadto „twarde”; rzeczywiste prawo sił musi być odmienne.

Nowa hipoteza, podana przez Sutherlanda¹⁾, jest kombinacją obu założeń zasadniczych, t. j. hipotezy, że cząsteczki są kulami à la Clausius, które jednak przyciągają się z siłą $\frac{c}{r^4}$ [co przypomina znane założenia van der Waalsa].

Bezwątpienia dodanie takich sił musiałoby mieć ten skutek, iż cząsteczki Clausiusa wydawałyby się mniej „twardymi” i że wskutek tego zmienność owych współczynników byłaby większą, aniżeli $1/\sqrt{\theta}$.

Ale czy to jest wystarczającym do uzasadnienia owego prawa?

Sutherland ma dwie stałe do dyspozycji: średnicę cząsteczek [wartą w wartości η_0] i stałą c , określającą wielkość siły, więc nic dziwnego,

iz może je tak dobrać dla każdego gazu, że wzór, który otrzymuje, mianowicie $\eta = \eta_0 \frac{1 + ac}{1 + \frac{c}{\theta}} \sqrt{1 + a\theta}$, zgadza się dostatecznie z doświadczeniami.

Ale praw tego rodzaju można znaleźć mnóstwo.

W prawie Sutherlanda tkwi słuszna zasada, że siły w większych odległościach trzeba przyjąć jako przyciągające, w mniejszych jako silnie odpychające. Pojęcie kul sztywnych wszakże jest niejako naiwną abstrakcją, której używamy tylko do ułatwienia rachunków i łatwiejszego uzmotyślowienia; a jest rzeczą bardzo nieprawdopodobną, żeby hipoteza Sutherlanda, łącząca to pojęcie z pojęciem sił przyciągających, miała odpowiadać rzeczywistości, przeciwko której, jak wogóle przeciwko siłom van der Waalsa, w dalszym ciągu jeszcze ważne zarzuty czynić będziemy.

Aby mózdz zastosować teorię kinetyczną do gazów zgęszczonych do cieczy i do sił stałych, niezbędnem jest uwzględnienie sfery sił odpychających międzycząsteczkowych, ponieważ w bliskości punktu kondensacji, a tem więcej poniżej tego punktu, już żadną miarą ruchów cząsteczek nie można uważać za prostoliniowe i jednostajne. To jest celem nowszej teorii kinetycznej.

Metody, używane w dawniejszej teorii kinetycznej, okazują się niewystarczającymi do pokonania powstających przy tem ogromnych trudności; dotąd znamy tylko dwa narzędzia matematyczne, które nam tutaj usługi oddawać mogą i na których racjonalna teoria się opierać musi, t. j. twierdzenie Clausiusa o silniku, oraz twierdzenie Maxwella i Boltzmanna, dotyczące rozdziału energii kinetycznej i prędkości w układach mechanicznych.

Twierdzenie Clausiusa, odnoszące się do każdego stałego skończonego układu¹⁾:

$$L = \frac{3}{2} p v - \frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz),$$

służy do wyrażenia związku między ciśnieniem p , objętością v i energią kinetyczną L ; trudności nastrocza obliczenie silnika, t. j. owej sumy iloczynów współrzędnych wszystkich cząsteczek i sił na nie działających, wymagające oczywiście wiadomości prawa rozdziału cząsteczek.

Do określenia rozdziału cząsteczek służy twierdzenie Maxwella-Boltzmanna²⁾: prawdopodobieństwo, ażeby w układzie mechanicznym za-

¹⁾ Phil. Mag. 22, p. 81; 24, p. 113, 168; 35, p. 210; 36, p. 597.

Meyer-Baynes: Kinetic theory of gases, p. 168, 218, 425.

²⁾ Zob. np. Boltzmann, Gasth. II, p. 139.

³⁾ „ „ „ „ „ „ p. 108, Rayleigh: Phil. Mag. 49, p. 98

chowawczym współrzędne miały wartości, zawarte w obrębie od $p_1, p_2, \dots, p_n$ do $p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots, p_n + dp_n$ a prędkości w obrębie od $q_1, q_2, \dots, q_n$ do $q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, \dots, q_n + dq_n$, jest proporcjonalne do wyrażenia:

$$\frac{e^{-h[U + \frac{1}{2}(q_1^2 + q_2^2 + \dots + q_n^2)]}}{dp_1 dp_2 \dots dp_n dq_1 dq_2 \dots dq_n},$$

gdzie U oznacza energię potencjonalną, odpowiadającą owej konfiguracji współrzędnych $p_1, p_2, \dots, p_n$, a współczynnik $h = \frac{3}{2} \frac{1}{\theta}$.

Z tego twierdzenia wypływa (można dojść do tego samego rezultatu także inną drogą) prawo Maxwella o rozdziale energii kinetycznej: jeżeli współrzędne tak się oberze, że energia kinetyczna da się wyrazić jako suma kwadratów prędkości tych współrzędnych: $L = \frac{1}{2}(q_1^2 + q_2^2 + \dots + q_n^2)$, to w stanie stałym średnie wartości każdego z tych kwadratów będą równe, więc energia kinetyczna każdego ruchu składowego też sama.

Podczas gdy twierdzenie Clausiusa jest zupełnie jasne i łatwo może być udowodnione, to przeciwnie, co do tych praw Maxwella-Boltzmann'a, od czasu ich ogłoszenia aż po dzień dzisiejszy, toczy się dyskusja i polemika, i kwestya nie jest jeszcze zupełnie rozstrzygnięta. Że rozkład Maxwella-Boltzmann'a jest możliwy i że raz osiągnięty pozostanie stałym, można stosunkowo łatwo udowodnić; trudność tkwi w dowodzie, że ów rozkład jest koniecznym i jedynym stałym możliwym.

Burbury wprawdzie w najnowszych czasach usiłował nawet dowieść, że ów rozkład wogóle nie jest możliwym (t. j. nie stałym), ale zdaje się, że sprzeczności te domniemane nie istnieją faktycznie, a lubo zarzuty, które Burbury czyni metodzie dowodu Boltzmann'a¹⁾ są uzasadnione, rezultat mimo to utrzymuje się prawdziwy. Wskazuje to druga metoda dowodu, wprowadzona przez Maxwella i polepszona przez Rayleigha, nie podległa zarzutom Burbury'ego i uwydatniająca pewne założenie, które co prawda w układach, do których je tu stosujemy, będzie spełnione, t. j. że układ z czasem musi przejść przez wszystkie możliwe położenia z wszystkimi możliwymi kombinacjami prędkości.

W specjalne roztrząsanie tych badań niestety nie możemy się tutaj zapuszczać, bo materiał nagromadzony dorósł już do tak olbrzymich rozmiarów, iż w ramach niniejszego referatu gruntowniejsze jego opracowanie

¹⁾ Boltzmann przy obliczeniu liczby spotkań robi założenie, że prawdopodobieństwo, ażeby cząsteczka przed spotkaniem była obdarzona pewną prędkością, nie zależy od prędkości drugiej cząsteczki spotykającej; założenie, które dla gazów zgęszczonych nie zdaje się być uzasadnionem.

nie byłoby możliwym. Możemy więc tylko wspomnieć o świetnym raporcie Bryana w „British Association“, 1894, o dziełach Burbury'ego¹⁾, Boltzmann'a o teorii kinetycznej i tegorocznych pracach Rayleigha²⁾ i p. Gyözü³⁾, jako głównych źródeł do tego przedmiotu.

Że każdy układ, wychodząc z dowolnego stanu początkowego, dąży do rozkładu Maxwella-Boltzmann'a, udowodnił Boltzmann za pomocą funkcji H , przedstawiającej ujemną wartość entropii [$H = -S$], ale tylko dla gazów rozrzedzonych. Pokazuje on mianowicie, że wskutek spotkań cząsteczek funkcja $H = \sum f \log f$, gdzie f jest funkcją określającą liczbę cząsteczek obdarzonych pewną prędkością, a suma odnosi się do wszystkich cząsteczek, może się tylko zmniejszać; więc $\frac{dH}{dt} \leq 0$; a zatem

$\frac{dS}{dt} \geq 0$, entropia nie może się zmniejszać; do gazów zgęszczonych jednak tego obliczenia nie można stosować (z wyżej wymienionej przyczyny). Ogólnego dowodu—albo raczej warunków koniecznych stosowności—nie znamy jeszcze. Nadzwyczaj ciekawe są bezpośrednio z tem związane kwestye, dotyczące interpretacji mechanicznej prawa entropii. Zdaje się, że zarzuty pod tym względem podniesione przeciwko teorii kinetycznej przez Kelvin'a, Burbury'ego, Zermelo i innych, polegają po części tylko na niedokładnem określeniu pojęcia prawdopodobieństwa⁴⁾, po części na pojęciu bezwzględnej ścisłości prawa entropii. Jeżeli się przyjmuje to prawo jako wyraz prawdopodobieństwa—wprawdzie ogromnie wielkiego—a właściwie wszystkie prawa fizyki są tylko takimi prawami prawdopodobieństwa—to nie zachodzi żadna sprzeczność z teorią kinetyczną.

Odnosi się to mianowicie do twierdzenia Poincaré'go: że każdy układ skończony zachowawczy po upływie pewnego czasu musi wrócić do

¹⁾ Burbury: Kinetic theory of gases Cambridge, 1899; Phil. Mag., 49, p. 226, 475; 50, p. 584.

²⁾ Rayleigh: Phil. Mag., 49, p. 98.

³⁾ Gyözü: Wied. Ann. 2 (1900), p. 404, 761.

Burbury: Wied. Ann. 3, p. 355.

⁴⁾ Tak np. twierdzono, że prędkości dodatnie i ujemne są równie prawdopodobne a odwracając wszystkie prędkości, zmieniliby się znak wyrażenia $\frac{dH}{dt}$. Prawda, że one będą równie prawdopodobne, jeżeli np. my sami według ślepego trafu cząsteczkom udzielamy jakichś prędkości—wtedy właśnie będzie $\frac{dH}{dt} = 0$ —jeżeli jednak układ wyszedł z danego stanu początkowego, to twierdzenia takiego co do prawdopodobieństwa niczem nie można uzasadnić, i powstaje pytanie wogóle, co rozumieć należy przez „prawdopodobieństwo“.

dawnego stanu, t. j. że ruchy są właściwie peryodyczne. Zermelo¹⁾ wnosi stąd, że taki układ nie może okazać istnienia zjawisk entropii. Istotnie także według teorii kinetycznej musi kiedyś nadejść chwila, kiedy np. w jednym mm^3 gazu wszystkie cząsteczki prawie równe będą miały prędkości, to znaczy, że owa część gazu „sama przez się” zamieni ruch ciepła na ruch postępowy, że więc prawo entropii zostanie przekroczone.

Ale jest to przypadek niezmiernie nieprawdopodobny; to znaczy, że się zdarzyć może tylko raz w przeciągu niezmiernie długiego czasu; po upływie tej chwili znów przez długi czas układ będzie dążył do „prawdopodobniejszego” układu, t. j. entropia (= nieporządek!) będzie się zwiększała. Jeżeli np. jeden mm^3 gazu graniczy z drugim, w którym temperatura jest o 1° wyższą, to taki układ jest tak bardzo „molecular geordnet”, że w praktyce „zawsze” spostrzeżemy wyrównywanie się prędkości: powiększenie się entropii.

Nie wdając się więc w dalsze rozpatrywanie wątpliwości, które jeszcze istnieją co do niektórych z wyżej wspomnianych twierdzeń, sądzę, że najważniejszym z tych praw, które musi służyć za podstawę każdej teorii kinetycznej, jest prawo Maxwella o równomiernym rozdziale przeciętnej energii kinetycznej na wszystkie ruchy układu. Bo wynika z tego, że równowaga, stałość stanu układu, będzie określona przez równość energii kinetycznej ruchu postępowego najmniejszych części składowych, t. j. atomów. a z tego i ze znanych praw gazów doskonałych wynika, że ta średnia energia ruchu postępowego atomu będzie nam służyła za miarę temperatury.

Z tej zasady wynika wprost znane zastosowanie prawa Maxwella do interpretacji stosunku ciepła właściwego $\frac{C}{c} = \alpha$ u gazów doskonałych, o którym tu kilka słów jeszcze chciałbym powiedzieć.

Prawo Boyle-Charles-Avograda²⁾ orzeka, że stosunek ciśnienia do temperatury jest proporcjonalny do liczby cząsteczek, niezależnie od ich jakości chemicznej. Ponieważ jednak temperatura jest określona przez energię atomową, ciśnienie przez iloczyn energii ruchu postępowego cząsteczek i ich liczby, to wynika stąd, że energia kinetyczna każdego atomu równa musi być energii ruchu postępowego środka bezwładności cząsteczki. Oznaczając więc przez α energię kinetyczną każdego ruchu składowego (w kierunkach x, y, z) mamy: $3\alpha = \theta$. Przyjmując, że potrzeba n spórzędnych zmiennych do określenia stanu cząsteczki, więc że ona ma n ruchów składowych (na które przypadnie $n\alpha$), i że energia potencjalna cząsteczki przy zmianie temperatury $\Delta\alpha$ powiększy się o $\nu\Delta\alpha$, gdzie ν jest pewien

spółczynnik, zależący od mechanizmu cząsteczki, wreszcie, uwzględniając jeszcze pracę zewnętrzną: $\int p dv = \Delta \frac{mc^2}{3} = \frac{2}{3} \Delta \theta = 2 \Delta \alpha$, otrzymujemy jako stosunek tych trzech składników do dwóch pierwszych, to jest właśnie stosunek ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości:

$$\frac{C}{c} = \frac{n + \nu + 2}{n + \nu} = 1 + \frac{2}{n + \nu}.$$

Jak wiadomo Boltzmann¹⁾ tłómaczył za pomocą tego wzoru wartości $\alpha = 1.66, 1.4, 1.33$, które napotykamy u gazów jedno-, dwu- i trzyatomowych, przyjmując jako kształt cząsteczek:

1) kule całkiem gładkie: $\nu = 0$; $n = 3$ (bo 3 ruchy obrotowe nie wchodziły w rachubę, ponieważ pozostają niezmiennie), $k = 1 + \frac{2}{3} [Hg, A, He, Ne \text{ etc.}]$;

2) elipsoidy, albo wogóle ciała obrotowe: $\nu = 0$, $n = 5$, $k = 1 + \frac{2}{5} [O_2, N_2, H_2]$;

3) elipsoidy trójosiowe albo wogóle ciała kształtu dowolnego: $\nu = 0$, $n = 6$, $k = 1 + \frac{2}{6} [CO_2 \text{ etc.}]$.

Mniejsze wartości tego stosunku (jakie napotykamy u gazów wieloatomowych) już łatwo tłómaczyć, przyjmując większą liczbę możliwych ruchów w cząsteczkach; trudności następują tylko te wielkie wartości k —bo istotnie teoria Boltzmanna nie jest jeszcze zupełnie zadawalającą i wymaga pewnych objaśnień, co tutaj bliżej chciałbym wykazać:

1) Stosunek osi elipsoidy trójosiowej nie zmienia stosunku k , tylko ma wpływ na czas relaksacji, t. j. na przeciąg czasu potrzebny do osiągnięcia stanu stałego (który tam jest przyjęty); im mniejsza różnica między osiami, tem dłuższego czasu będzie potrzeba, ażeby wszystkie ruchy się wyrównały.

Ażeby więc gaz miał $k = 1.66$, cząsteczki musiałyby być matematycznie idealnymi gładkimi ciałami kulistymi; najmniejsza nierówność zrobi $k = 1.33$. Taka symetria kulista nie jest jednak prawdopodobną, przynajmniej dla niektórych gazów, jak np. N_2 , które są trój- albo pięciowartościowe.

Istotnie Boltzmann sądzi, że tak wielkie k w rzeczywistości może nie istnieć, że największe jest 1.33 , tylko że to z powodu wielkiego czasu relaksacji uszło dotychczasowym badaniom.

¹⁾ Gastheorie, II, p. 127.

Staigmüller, Wied. Ann., 65, p. 655.

²⁾ Zermelo, Wied. Ann., 57, p. 435; 59, p. 793.

Boltzmann, Wied. Ann., 57, p. 773; 60, p. 392.

Trudno sądzić o prawdopodobieństwie tego przypuszczenia dla tamtych gazów, w każdym razie otwiera się tu nowe pole do doświadczeń: badanie zmienności ciepła właściwego (z upływem czasu) „Nachwirkung der specifischen Wärme“, które zapewne odgrywa pewną rolę u gazów wieloatomowych i może przyczynić się do wytlómaczenia licznych sprzeczności w dotychczasowych rezultatach różnych badaczy.

2) Kelvin¹⁾ powiada: gdyby cząsteczki albo atomy były ciałami sprężystymi, toby z czasem cała energia ruchu postępowego musiała się zamienić na drgania sprężyste tych cząsteczek, ponieważ ciało sprężyste ma nieskończenie wiele ruchów możliwych (drgań zasadniczych), zatem $n = \infty$. Oczywiście jednak owo pojęcie kul materialnych było tylko wprowadzone do uzmysłowienia sfery działania sił i nie można myśleć o tem, aby mu przypisać byt obiektywny. Wracając więc do racjonalniejszego pojęcia sfery sił odpychających, omijamy tę trudność. Trzeba wprawdzie także wtedy przyznać, że muszą się odbywać jeszcze jakieś ruchy drgające innego rodzaju wśród cząsteczek, ponieważ przecież istnieje promieniowanie. Więc liczba ruchów możliwych musi być większa aniżeli przyjmowaliśmy, a więc k mniejsze.

Tutaj jednak w grę wchodzi ośrodek, eter, na który owe ruchy (może drgania elektromagnetyczne) się przenoszą. Jego wpływu nie można objąć pojęciem sił zachowawczych przyjmowanych przy wywodzie prawa *Maxwella*, nie możemy zatem także stosować do tych ruchów prawa rozdziału równego energii kinetycznej i nie jesteśmy jeszcze uprawnieni do wysnuwania żadnych wniosków pod tym względem, ani pro ani contra. Wkracza to w pole nieznanego związku promieniowania z teorią kinetyczną.

Chciałbym zwrócić uwagę przy tej sposobności na interesującą myśl *Stoney'a*²⁾, że fosforescencja może polegać na takich ruchach wewnętrznych, które są tylko w małym stopniu związane z innymi ruchami, więc mają stosunkowo długi czas relaksacji.

3) Wyobrażając sobie więc atomy jako punkty materialne, otoczone sferą sił, cząsteczce jednoatomowej musimy nadać $n=3$, tak samo jak kuli; cząsteczce dwuatomowej $n=5$, — ale to tylko jeżeli odstęp dwóch jej atomów jest niezmienny; w przeciwnym razie zaś $n=6$, bo wtedy odległość ich przedstawia szóstą zmienną współrzędną. Jeżeli więc połączenie między oboma atomami jest idealnie sztywne, matematycznie niezmiennie, to będzie $n=5$, $k=1.4$. Ale jakim sposobem możemy sobie wyobrazić takie połączenie ich skuteczne? W mechanice wszystkie połączenia zastępujemy siłami, które osiągają nadzwyczaj wielkie wartości już przy małym wychyleniu. Tego tu nie możemy uczynić, bo nawet przy najsztwniejszym sprężystym

połączeniu pozostanie pewna swoboda ruchu, więc $n=6$, a do tego z powodu energii potencjalnej jeszcze dodać trzeba $v=1$ (o czem później będzie mowa).

Warto dlatego uwagę zwrócić na możliwość tłómaczenia wartości $k=1.4$, kładąc $n=6$, $v=-1$, t. j. zrzekając się wprowadzenia połączenia idealnie sztywnego, a robiąc zmianę energii potencjalnej ujemną. A wielkość v może mieć także wartości ujemne, bo wewnętrzna energia potencjalna niekoniecznie musi się powiększać przy podwyższeniu temperatury; v będzie dodatnie, jeżeli siły są tego samego rodzaju co sprężystość, lub wogóle rodzaju r^u , będzie jednak ujemne, jeżeli np. przyciąganie następuje według prawa $\frac{1}{r^u}$, bo wtedy przy podwyższeniu temperatury odstęp atomów (więc wielkość cząsteczki!) musi się zmniejszyć, jeżeli układ atomów ma pozostać stałym.

Przy przyjęciu za przykład ruchu po obwodzie koła pod działaniem siły $\frac{A}{r^u}$ będzie $\alpha = \frac{m r^2 \omega^2}{a}$; siła odśrodkowa: $m r \omega^2 = \frac{A}{r^u}$,

$$\ddot{U} = -\frac{A}{(\mu-1)r^{\mu-1}} = -\frac{m r^2 \omega^2}{\mu-1} = -\frac{2a}{\mu-1}, \text{ więc: } v = -\frac{2}{\mu-1}.$$

Byłoby np.: $v = -1$ dla $\mu = 3$.

Nie myślę, żeby tak proste prawo przyciągania $\frac{1}{r^3}$ zachodziło faktycznie, bo przeciwko temu dużo przemawia bardzo ważnych przyczyn (dysocjacja, brak stałości takiego układu¹⁾), ale chodziło mi tylko o wskazanie możliwości ominięcia wspomnianych wyżej trudności.

Jedyną drogą racjonalną do znalezienia równania zasadniczego gazów zgęszczonych, cieczy i ciał stałych, a wogóle do nakreślenia teorii kinetycznej tych zjawisk, daje, jak to już wspominaliśmy, zastosowanie twierdzenia o silniku i prawa *Maxwella-Boltzmanna*.

Jak wiadomo *van der Waals* wywiódł swój wzór znany:

$$(1) \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v-b}$$

¹⁾ *Richarz*: Wied. Ann., 48, p. 457.

¹⁾ *Kelvin*, *Nature* 44, p. 355; *Popular lectures*, I, p. 462.

²⁾ *Phil Mag.*, 40, p. 362.

z założenia, iż cząsteczki uważać można za kule sztywne, między którymi istnieją siły przyciągające w obrębie, który jest wielki w porównaniu do odstępów samych cząsteczek.

Van der Waals posługiwał się przy swym wywodzie owym twierdzeniem o silniku, w sposób nieprawidłowy, słusznie przez Maxella skrytykowany.

Jego rozumowania zostały jednak poprawione i równanie zostało w sposób całkiem ścisły na owych podstawach wywiedzione przez A. H. Lorentza¹⁾, Boltzmann²⁾ (dwie metody) i Jägera³⁾. Tylko pod jednym względem trzeba tu uczynić zastrzeżenie:

Równanie van der Waalsa w pierwotnej formie jest tylko przybliżeniem prawdziwym dla dużych objętości v , t. j. jeżeli $\frac{b}{v}$ jest wielkością małą, więc jeżeli można rozwinąć $\frac{1}{v-b} = \frac{1}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right)$. Pochodzi to stąd, iż rachunek uwzględnił tylko spotkanie między dwiema cząsteczkami.

Mianowicie: wielkość cząsteczek bierze się w rachubę tym sposobem, że, obliczając liczbę spotkań w pewnej objętości gazu, nadajemy wszystkim innym cząsteczkom średnicę podwójną, cząsteczkę poruszającą się jednak uważamy za punkt. Przestrzeń wykluczona dla ruchu punktu jest wtedy sumą owych kul $[o]$ o średnicy podwójnej.

Dopóki chodzi o spotkanie dwóch cząsteczek jest to zupełnie prawidłowe, ale jeżeli więcej np. $[n]$ cząsteczek znajduje się w bliskości, popełniamy pewien błąd, uważając $[no]$ jako przestrzeń, do której ów punkt nie może wstąpić, bo owe sfery częściowo mogą się przecinać.

Lorentz, Boltzmann i Jäger obliczając poprawkę, powstającą wskutek takich spotkań trzech cząsteczek, doszli do równania⁴⁾:

$$(2) \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v} \left[1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{v^2} \right].$$

które, według Jägera, z pominięciem wyższych potęg, można także napisać:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v} \left(1 - \frac{b}{4v} \right).$$

¹⁾ Wied. Ann., 12, p. 127, 660.

²⁾ Gasth., II, p. 152; zob. także Wied. Ann., 68, p. 350.

³⁾ Wien. Ber., 105, p. 15.

⁴⁾ Van der Waals otrzymał wartość błędą $\frac{17}{32} \frac{b^2}{v^2}$ zamiast $\frac{5}{8} \frac{b^2}{v^2}$.

Uwzględniając spotkania czterech cząsteczek, otrzymałoby się poprawkę formy $\frac{ab^3}{v^3}$, ale tego wyrażenia jeszcze nie wyrachowano i t. d. Szereg potęg ilości $\frac{b}{v}$ przestaje być szybko zbieżnym, jeżeli $\frac{b}{v}$ zbliża się do jedności. Jak znaczny jest błąd, powstający wskutek ograniczenia się do pierwotnego wzoru van der Waalsa, wynika z tego, że według niego byłoby $p = \infty$ dla $v = b$, t. j. gdy objętość gazu równą byłaby czworokrotnej objętości cząsteczek samych [b jest skróceniem dla tego wyrażenia], podczas gdy ciśnienie w rzeczywistości dopiero dla $v = \frac{b}{3}$, dokładniej dla $v = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} b$, to jest jeżeli kule zostały ułożone w możliwie najgęstszy sposób, miałyby się stać nieskończonym.

Istotnie też równanie van der Waalsa oddaje wprawdzie w świetny sposób jakościowo zjawiska, zachodzące przy zgęszczaniu i skraplaniu gazów, ale dalekiem jest od ilościowej dokładności.

Pokazuje się to mianowicie w objętości krytycznej [t. j. objętości w punkcie zwrotu krzywych izotermicznych $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$].

Z równania (1) otrzymałoby się $v_k = \frac{3}{8} \frac{R\theta_k}{p_k}$, t. j. $\frac{1}{2 \cdot 67}$ część objętości, któraby odpowiadała ciśnieniu i temperaturze krytycznej według zwykłego prawa B. Charlesa, podczas gdy liczne doświadczenia S. Younga podały jako wartość owego stosunku: $\frac{1}{3 \cdot 7}$.

Dieterici¹⁾ pokazuje, że także z formy (2) otrzymałoby się $\frac{1}{3 \cdot 0}$,

a uwzględniając dalsze dodatnie wyrażenia owego szeregu $\left(\frac{b}{v}\right)$, jeszcze większe wartości. Z tego wnioskuje on, że wogóle równanie takiej postaci nie może odpowiadać rzeczywistości. Ten wniosek zdaje mi się przedwczesnym, bo nie mamy żadnej przyczyny do przypuszczenia, że dalsze potęgi muszą być dodatnie; przeciwnie, wyrażenie $\frac{b^3}{v^3}$ będzie miało znak ujemny, więc możeby równanie uzupełnione podało wartość, przybliżoną do owej danej doświadczalnej.

¹⁾ Wied. Ann., 69, p. 685.

Dieterici przemawia za przyjęciem jednej z dwu całkiem odmien-
nych form równania zasadniczego:

$$p = \frac{R\theta}{v-b} e^{-\frac{c}{R\theta r}}, \text{ lub } p = \frac{R\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

które jednak teoretycznie nie są uzasadnione, a doświadczalnie zostały
bliżej zbadane, tylko dla owego punktu krytycznego, dla którego dają:

$\frac{r_c}{v} = \frac{1}{3.75}$ lub $\frac{1}{3.695}$. Zgodność tej wartości z rzeczywistością jednak
naturalnie nie może być uważana za dowód wystarczający.

W każdym razie, jak wskazał Rayleigh¹⁾, równanie musi być po-
staci: $p + \frac{a}{v^2} = T\varphi(v)$, jeżeli uważamy cząsteczki za ciała sztywne jakie-
gokolwiek kształtu; wynika to z tego, iż można zmienić wszystkie prędkości
w pewnym stosunku, nie zmieniając formy ruchu, a zmieniając tylko ciśnienie.

Z sił przyciągających powstaje owo wyrażenie $\frac{a}{v^2}$, niezależnie od pra-
wa działania, jeżeli sfera sił wielką jest w porównaniu do odległości cząste-
czek. Gdyby była małą, to trzeba by je zastąpić jakąś (nieznaną) funkcją
ilości v i θ .

To samo wyraził Natanson²⁾ w sposób trochę odmienny, wywo-
dząc pod takimi ogólniejszymi założeniami wzór:

$$p = R\theta_0 [1 + \theta_1 \varrho + \theta_2 \varrho^2 + \theta_3 \varrho^3 + \dots]$$

gdzie współczynniki θ_n są funkcjami samej temperatury. Tym wzorem mo-
żna objąć także ten przypadek, że cząsteczki nie są kulami idealnie sztyw-
nymi, to znaczy, że siły odpychające nie stają się ∞ przy zmniejszeniu się
odległości ich poniżej wartości średnicy. Wtedy więc proporcjonalność ci-
śnienia całkowitego do temperatury ustaje. Tak np. przy założeniu sił
Maxwellowskich $\frac{A}{r^5}$ otrzymałoby się równanie³⁾:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{r\theta}{v} \left[1 + \frac{b}{v} \right],$$

¹⁾ Nature, 45, p. 80.

²⁾ Phil. Mag., 33, p. 301.

³⁾ Boltzman: Gasth., II, p. 155.

gdzie jednak b już nie będzie stałą, tylko wielkością proporcjonalną (do
gęstości) do potęgi $\theta^{-\frac{3}{4}}$. Tego rodzaju jest także równanie kształtu (1),
które Reinganum¹⁾ wywiódł jako wynik empiryczny ze spostrzeżeń
Younga co do isopentanu, gdzie a i b są skomplikowanymi funkcjami
temperatury i objętości:

$$a = Ae^{\frac{0.0345 A [(r-2)^3 + 12 \cdot 2 \frac{\beta^2}{r}]}{\beta^2 R \theta}}, \quad b = \beta e^{\frac{0.0726 A [(r-2)^3 + 3 \cdot 34 \frac{\beta^2}{r}]}{\beta^2 R \theta}}.$$

Równanie to czyni zadość twierdzeniu o stanach odpowiednich [corre-
spondierende Zustände] i stosuje się z wielką dokładnością do spostrzeżeń,
ale wobec braku wszelkich podstaw teoretycznych może być uważane tylko
za wzór przybliżony empiryczny.

Dopóki nie znamy sposobu obliczenia wartości owego szeregu z więk-
szą dokładnością, z góry możemy przewidzieć, nie wchodząc wcale jeszcze
w kwestyę, o ile pojęcia van der Waalsa są uzasadnione, że stosując
je do cieczy, nie dojdziemy do pomyslnych rezultatów, ponieważ tam $\frac{b}{v}$ już
znaczące musi mieć wartości (zapewne > 1). Z tej to przyczyny teoria ki-
netyczna cieczy w tej formie, jak została rozwinięta na podstawie zasad van
der Waalsa przez Voigta²⁾, Dieterici³⁾ i Milnera⁴⁾, jest
bez praktycznej wartości, ponieważ ci badacze, używając pierwotnego wzoru

van der Waalsa, ograniczyli się na wyrażeniach $\frac{v}{b}$ pierwszego rzę-
du. Zresztą, pomijawszy nawet ten ważny zarzut, przeprowadzenie samo
obliczeń jest nieścisłe, oparte na przybliżeniach w rodzaju obliczeń tarcia
Clausiusa i Meyera, których wpływ trudno ocenić. Jako słuszną
uważać należy zasadę, że także w cieczy średnia energia kinetyczna jest
miarą temperatury, ale Voigt i Dieterici nie przyjmują jej już jako wy-
nik prac Maxwella i Boltzmanna, lecz starają się jej dowieść
w sposób co prawda stanowczo nieścisły.

Celem tych prac jest przedewszystkiem obliczenie ciepła wewnętrznego
(utajonego) parowania L_i ; Voigt utrzymuje, że:

$$L_i = \frac{1}{2} R\theta \left[\log \frac{r_g - b}{r_v - b} + \frac{b}{r_v - b} - \frac{b}{r_g - b} \right].$$

¹⁾ Theorie d. Zustandsgleichung, Inaug. Dissert.

²⁾ Gött. Nachr., 1896, p. 341, 1897, p. 261

³⁾ Wied. Ann., 50, p. 79; 66, p. 826.

⁴⁾ Phil. Mag., 43, p. 291.

Milner wskutek błędnego rozumowania znalazł podwójną wartość. Można sobie zresztą oszczędzić wszystkie rozumowania kinetyczne co do tej wielkości L_i , robiąc użytek z warunku termodynamicznego dla procesu parowania: $v_f - v_g = \int v dp$ i zważając, że: $L_i = a \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g} \right)$, co nam daje rezultat powyższy przy założeniu pierwotnego równania Van der Waals'a.

Pokazuje się, że w rzeczywistości L_i zwykle jest dwa razy tak wielkie. Taka niezgodność w żadnym razie nas dziwić nie może, ponieważ nie można myśleć o zastosowaniu równania owego tam, gdzie $\frac{b}{v}$ ma wartości wielkie.

Wychodząc z formy (2), która jest już o jeden stopień dokładniejsza, otrzymuje się według Boltzmanna:

$$L_i = \frac{H^6}{2} \left[\log \frac{v_g}{v_f} - 2b \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g} \right) - \frac{15}{16} b^2 \left(\frac{1}{v_f^2} - \frac{1}{v_g^2} \right) \right],$$

ale z pewnością i to równanie nie będzie dokładnie spełnionem.

W każdym razie, wskutek owych wzorów termodynamicznych, obliczenie ciepła parowania L można uważać za rzecz załatwioną, jeżeli danem jest równanie zasadnicze; więc może to służyć tylko do pośredniego skontrolowania tego równania.

Całkiem nowego obliczenia jednak wymagałyby zjawiska tarcia wewnętrznego, przewodzenia ciepła i dyfuzji dla gazów zgęszczonych i dla cieczy.

Nie można się dziwić, że powstające tu trudności nie zostały jeszcze pokonane, gdyż nawet dla gazów doskonałych nie zdołano jeszcze tych rachunków wykonać przy przyjęciu teorii kul sprężystych (a znów metody Maxwella nie można zastosować, jeżeli zgęszczenie jest znaczne).

Ale możemy się spodziewać osiągnięcia jakichś rezultatów co do zmienności tych wielkości z temperaturą, którą dla gazów doskonałych w prosty sposób można było obliczyć, przyjmując owo założenie. Bo przy podwyższeniu temperatury wszystkie ruchy pozostają geometrycznie podobnymi, tylko prędkości zmieniają się w stosunku $\sqrt{v}$, a ciśnienia w stosunku θ , z czego tak samo, jak u gazów, wynika, że współczynnik tarcia wewnętrznego — ale tylko przy stałej objętości — będzie proporcjonalny do $\sqrt{\theta}$. Tu tarcie jednak nie jest niezależnem od gęstości, jak u gazów, więc przy stałym ciśnieniu trzeba jeszcze uwzględnić zmienność wskutek powiększenia średnich odległości cząsteczek z podwyższeniem temperatury.

A zatem:

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{d\theta} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial \theta} + \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \theta} :$$

$\frac{\partial \eta}{\partial c}$ można obliczyć, znając współczynnik ściśliwości $\left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right)$ i zależność tarcia wewnętrznego od ciśnienia $\left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial p} \right)$, bo $\frac{\partial \eta}{\partial v} = \frac{\partial \eta}{\partial p} : \frac{\partial v}{\partial p}$.

Rachunek daje $\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{d\theta}$ np. dla eteru: — 0.0048, dla benzolu — 0.011, podczas gdy w rzeczywistości „ „ — 0.0098 „ — 0.015.

Niestety, nie można przytoczyć więcej przykładów, ponieważ nie znamy $\frac{\partial \eta}{\partial p}$ dla innych cieczy (oprócz wody, która zajmuje stanowisko wyjątkowe); te wyniki nie zdają się jednak przemawiać za teorią van der Waals'a, przyjmującą cząsteczki jako kule sprężyste.

W dalszym ciągu wrócimy jeszcze do omówienia wniosków, nasuwających się z tego powodu.

Należałoby tu jeszcze obszerniej pomówić o teorii kinetycznej Jägera, który w licznych rozprawach¹⁾ starał się zbudować teorię cieczy na podstawie pojęć van der Waals'a. Nie myślę jednak wchodzić w specjalne jej roztrząsanie, bo sprzeciwia się ona fundamentalnej zasadzie, iż przy równej temperaturze energia kinetyczna cząsteczek w cieczy i w gazie musi być równą. Jäger sądzi, że w stanie ciekłym jest ona znacznie mniejsza i próbuje nawet obliczyć różnicę na podstawie swej teorii, co musimy uważać za błędne.

Streszczając powyższe wywody, możemy powiedzieć, że wiemy, jaki ogólny zarys nadać trzeba kinetycznej teorii cieczy i że pojmujemy, czemu równanie van der Waals'a stosuje się tylko przybliżenie, w pewnych granicach; ale nie udało się jeszcze zrobić znaczniejszego postępu w kierunku zbudowania teorii na ogólniejszej postawie (t. j. przy usunięciu ograniczenia co do dużego v i porzucenia uproszczonego pojęcia kul sztywnych).

Jeszcze skromniejsze są dotychczasowe zdobycze teorii kinetycznej, dotyczące ciał stałych. Należy tu jednak zaznaczyć jeden ważny rezultat: wytłómaczenie prawa Dulonga i Petita, dotyczącego ciepła właściwego ciał stałych²⁾; wytłómaczenie, które nie polega na hipotezach specjalnych, tylko jedynie na przyjęciu, że atomy w ciele stałym poruszają się koło pewnych położów równowagi średniej, i że zmiany sił działających między nimi, zachodzące przy wychyleniu w dostatecznie małym obrębie, można uważać za proporcjonalne do wychylenia.

Ciepło jest wtedy zużyte nie tylko do powiększenia energii kinetycznej ruchów postępowych atomów, ale także do powiększenia ich funkcji poten-

¹⁾ Wyliczone w Wied. Ann., 67, p. 894.

Krytyka Voigta: 68, p. 139, 615; 69, p. 324, 720.

²⁾ Richarz: Wied. Ann., 48, p. 708; 67, p. 702; Staiglmüller Wied. Ann., 65, p. 670

cialnej U . Do obliczenia tejże części można użyć prawa Maxwella, z którego wynika średnia energia potencjalna U :

$$\bar{U} = \frac{\int U e^{-hU} dx dy dz}{\int e^{-hU} dx dy dz},$$

albo też twierdzenia o silniku, uproszczonego przez opuszczenie pv jako małej wielkości:

$$\bar{L} = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz) = +\frac{1}{2} \sum \left(x \frac{\partial U}{\partial x} + y \frac{\partial U}{\partial y} + z \frac{\partial U}{\partial z} \right).$$

Jeżeli siły są proporcjonalne do wychyleń, a więc U funkcją jednorodną drugiego stopnia, to według jednego i drugiego równania otrzymuje się prawo, zachodzące przy wszystkich drganiach sprężystych: $\bar{U} = \bar{L}$, orzekające równość przeciętnej energii potencjalnej i kinetycznej.

Całkowita energia ma zatem podwójną wartość samej energii kinetycznej, a więc ciepło, przypadające na każdy atom będzie dwa razy tak wielkie, jak w gazach jednoatomowych; iloczyn z ciężaru atomowego i ciepła właściwego będzie $\mu c = 6.01$, co właśnie wypowiada prawo Dulonga i Petita. Rozwijając funkcję potencjalną w szereg i uzupełniając wzór dalszemi wyrazami, otrzymalibyśmy:

$$\bar{U} = F_2 + F_3 + F_4 + \dots, \quad \bar{L} = F_2 + \frac{3}{2} F_3 + 2 F_4 + \dots$$

gdzie F_2 jest funkcją jednorodną trzeciego stopnia i t. d.

Im większe są wychylenia cząsteczek poza obręb sfery, gdzie siły można uważać za proporcjonalne do odstępów, tem mniej dokładnie będzie się sprawdzało owo prawo; więc różnic największych można oczekiwać u tych pierwiastków:

1) które mają najmniejszy ciężar atomowy, bo te przy równej temperaturze muszą mieć odpowiednio większe prędkości, zatem także większe wychylenia;

2) które mają małą wartość objętości atomowej, więc małe odległości atomowe, ponieważ tam siły w małym obrębie więcej będą zmienne.

Prawidłó to zgadza się najzupełniej z doświadczeniem, jak wskazuje następująca tabliczka¹⁾:

	μ	α	μc
Li	7.0	11.9	6.6
Be	9.1	5.6	3.6—5.3
B	10.9	4.0	2.5—5.5
C	12.0	3.6	1.4—5.5
Na	23.0	23.7	6.7
Mg	23.9	13.8	5.9—6.0
Al	27.0	10.6	5.5—5.8
Si	28.0	11.2	4.6—5.7
P	31.0	13.5	5.3—5.9
S	32.0	15.7	5.2—5.7
K	39.0	45.4	6.5
Ca	39.9	25.4	6.8

Pierwiastki o większem μ nie okazują już znacznych różnic w μc .

Wyraźniej uwidaczniają się jednak u nich te dwa czynniki w niskiej temperaturze (pierwsza kolumna μc odnosi się do zwykłej temperatury, druga do temperatury -79° aż do -186°):

	μ	α	μc	
C	12	3.6	1.4	0.9
Mg	24.4	13.8	5.9	4.6
Al	27.1	10.6	5.8	4.2
Fe	56.0	7.1	6.4	4.0
Ni	58.7	6.6	6.4	4.3
Cu	63.6	7.1	5.5	4.5
Zn	65.4	9.1	6.2	5.2
Pd	106	9.0	6.3	5.2
Ag	107.9	10.2	6.1	5.4
Cd	112	13.0	6.3	5.6
Su	118.5	16.1	6.7	5.8
Sb	120	12.2	6.4	5.5
In	193	8.6	6.3	5.1
Pt	195	9.0	6.3	5.4
Pb	207	18.2	6.5	6.0

¹⁾ Behn, Wied. Ann., 1 (1900), p. 257.

Wyjawszy te zjawiska ciepła właściwego, rezultaty dotychczasowe teorii kinetycznej na innych polach fizyki ciał stałych są prawie równe zeru i tu nie zgodzono się nawet jeszcze co do głównych zasad, które muszą służyć jako podstawa teorii.

Zdaje się, że jedyna próba zastosowania pojęć kinetycznych do ciał stałych została podjęta przez Sutherlanda¹⁾—oczywiście znów w założeniu cząsteczek à la van der Waals. Poprawiając kilka błędów w jego rozumowaniach, otrzymujemy z równania silnika:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v} \left[1 + \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\sigma}{\lambda} \right],$$

Co do wielkości drogi swobodnej λ Sutherland czyni to samo założenie jak Jäger w obliczeniu zupełnie analogicznym dla cieczy, t. j. że $\lambda = d - \sigma$ [d = odstęp cząsteczek, σ ich średnica]; założenie, które oczywiście byłoby bardzo przybliżeniem prawdziwym dla kuli pojedynczej, poruszającej się między innymi nieruchomymi, jeżeli one bardzo blisko są ściśnione, ale które jest wątpliwem, jeżeli uwzględniamy także ruch kul otaczających. Wskutek tego równanie przyjmuje przybliżoną postać [jeżeli λ małe]:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta \sqrt{2}}{v - v_0},$$

gdzie v_0 równa się objętości przy temperaturze bezwzględnego zera.

Różniczkując to równanie według p i θ otrzymuje się związek między współczynnikami rozszerzalności termicznej α i ściśliwością β :

$$\beta = \frac{9}{\sqrt{a}} \frac{\theta \alpha^2}{R \varrho},$$

co jednak w rzeczywistości wcale się nie sprawdza; obliczone wartości ściśliwości są kilkadziesiąt razy za małe. Sutherland mniema, że poprawi założenia, robiąc promień cząsteczek zależnym od temperatury; ale taka hipoteza i zwłaszcza odnośne obliczenia wydają mi się już zbyt fantastycznymi.

Uderzającym może się wydawać fakt, o którym wspominałem, że Jäger²⁾, wychodząc z takich samych założeń, otrzymuje równanie dla cieczy.

¹⁾ Phil. Mag., 32, p. 31.

²⁾ Winkelmann: Hand., II—2, p. 54.

Jest niem $p + \frac{a}{v^2} = \frac{3R\theta b^2}{(v-b)^2}$, a różni się ono od równania powyższego tylko innym, nie całkiem prawidłowym sposobem przybliżenia.

Jeżeli to rozumowanie równocześnie ma być ważnem dla cieczy, jak Sutherland może wytłómaczyć sprężystość postaciową?

Znajdujemy wprawdzie u Sutherlanda odpowiednie obliczenie—ale jest ono zupełnie błędne. Jest to rzeczą przez się zrozumiałą, że siły przyciągające w rodzaju sił van der Waals, których sfera wielką jest w stosunku do odległości cząsteczek, spowodować mogą tylko ciśnienie wewnętrzne (włoskowatości), uważając zaś cząsteczki za gładkie sztywne kule, nie otrzymamy żadnych sił, któreby mogły służyć do przytrzymania ich w pewnych stałych średnich położeniach równowagi. Cząsteczki ciągle będą zmieniały swe położenie, choć może z wielkiem tarcie wewnętrznym—i ciało, które na takim mechanizmie polega, nie będzie stałem lecz ciekłem.

Możnaby sądzić, że doszliśmy tak przynajmniej do równania zasadniczego cieczy, któreby było prawdziwe z tem większem przybliżeniem, im mniejsze λ , więc im więcej ciecz oddala się od punktu krytycznego, ale obliczenie związku między ściśliwością a rozszerzalnością termiczną [za pomocą wzoru przedtem wyprowadzonego] daje znów rezultaty zupełnie niezgodne z rzeczywistością:

	Np. dla rtęci	alkoholu	benzolu	pentanu
β obrachow.	$2.4 \cdot 10^{-11}$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	$4.3 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
β znalezione	$3.9 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$8.3 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-10}$

Dochodzimy zatem do tego samego wyniku co dawniej: do porzucenia założeń Van der Waals.

Dla wytłómaczenia sprężystości ciał stałych jest niezbędnie potrzebne założenie, że siły są znacznie zmienne w obrębie odległości dwóch cząsteczek. Zdaje mi się więc, że postąpimy najracjonalniej, porzucając hipotezę kul sztywnych i zastępując ją sferą sił odpychających (a przyciągających w odległości większej). Tym sposobem zbliżymy się znów do dawnych historycznych teorii molekularnych sprężystości Naviera i Poissona. Wiadomo, że porzucono te teorie, ponieważ wynikały z nich specjalne warunki dla stosunku współczynników sprężystości, które nie sprawdzają się w rzeczywistości, i że dopiero Voigt¹⁾, porzucając założenie, iż siły zależą

¹⁾ Gött. Nachr., 34, p. 6: Theor. Physik, I.

tylko od odstepu cząsteczek d i wprowadzając pewną biegunowość (Polarität) sił, t. j. zależność tychże od orientacji promienia d , zdołał otrzymać zwykle równania sprężystości z dwiema stałymi niezależnymi dla ciał bezpostaciowych, z trzema dla kryształów układu regularnego i t. d.

Nasuwać się jednak pewne wątpliwości, czy jesteśmy także zmuszeni do takiego postępowania w teorii kinetycznej. Albowiem teorie Naviera, Poissona i Voigta są teoryami statycznymi, w których cząsteczki są uważane za nieruchome; byłoby rzeczą nadzwyczaj ważną rozstrzygnąć, czy wzór Poissona musiałby także zachodzić w teorii kinetycznej cząsteczek niebiegunowych.

Należy bowiem podnieść, że sam fakt krystalizacji nie zmusza nas jeszcze do przyjęcia biegunowości sił, wywieranych wzajemnie na siebie przez cząsteczki. Średnie położenia, które zajmują pod działaniem silnego ciśnienia wewnętrznego, będą oznaczone przez układ najgęstszy możliwy „the closest possible package”. Takimi układami zajmuje się Kelvin w nadzwyczaj interesujących i dużo cennego materiału zawierających rozprawach¹⁾. Jeżeli cząsteczki są kulami, to powstaje t. zw. „equilateral homogeneous assemblage”, składający się z warstw równoległych, w których każda kula jest w styczności z 12-oma sąsiedniami. Taki układ posiada trzy kierunki prostopadłe równouprawnione (t. j. osi symetrii); więc może nam przedstawiać kryształ układu regularnego, bez przyjęcia asymetrii w samych cząsteczkach składających.

Z drugiej strony przyznać należy, że pominiawszy krystalizację, dużo innych zjawisk skłania nas do przyjęcia sił biegunowych, przedewszystkiem zjawiska chemiczne. Chemicy, mówiąc o różnej wartościowości pierwiastków, którą widać czasem schematycznie — naiwnie przedstawioną zapomocą haczyków, przyjmują w rzeczywistości istnienie takich sił przyciągających biegunowych. Boltzmann ujął te pojęcia w formę matematyczną w swej teorii dysocjacji gazów²⁾; wystawia on sobie pewne obręby wykreślone na powierzchni atomu kulistego „empfindliche Bezirke”, które wywierają na siebie zwykle siły nieznaczne, ale przy zupełnym zbliżeniu nadzwyczajnie silne, tak że dwa atomy łączą się i utworzą stosunkowo dłużej trwający kompleks stały, jeżeli ich „empfindliche Bezirke” się przetną.

Stosując ogólny podział teorii dysocjacji według Natanson'a³⁾ na dwa rodzaje [takie, które: a) przyjmują jednorazowe tworzenie i rozkładanie się cząsteczek wieloatomowych wskutek przyczyn zewnętrznych i takie, które: b) uważają różnicę między układami skupionymi a rozłożonymi tylko za ilościową, nie za jakościową, ponieważ te pierwsze wyróżniają się tylko stosunkowo dłuższym trwaniem skupienia] musimy zaliczyć teorię Boltzmann'a do rodzaju β .

Boltzmann pokazuje na przykładach, że wyniki jej zgadzają się z doświadczeniem; a z drugiej strony tłumaczy, że zjawiska dysocjacji sprzeciwiają się przyjęciu sił, któreby były równe we wszystkich kierunkach, a zależne tylko od (r) , bo w takim razie, jeżeli np. liczba cząsteczek dwuatomowych przeważa nad liczbą cząsteczek jednoatomowych, wtedy trzy-, cztero- itd. atomowych musiałoby być tem więcej, czego doświadczenie nie potwierdza.

Jeżeli nie przyjmuje się sił biegunowych w atomach, trudno także sobie wogóle wytłumaczyć, co właściwie powoduje nagłe przejście ze stanu ciekłego do stanu krystalizacji w punkcie krzepnięcia. Za hipotezą takich sił przemawia także fakt, że istnieją t. zw. kryształy ciekłe¹⁾ [cholesteryl benzoat, p-azoxyanisol, p-azoxyphenetol], t. j. kryształy, których tarcie wewnętrzne z podwyższeniem temperatury tak się zmniejsza, że przedstawiają wreszcie miękką masę bezpostaciową, na kształt cieczy lepkiej, która zachowuje jednak jeszcze wszelkie właściwości optyczne struktury krystalicznej (podwójne załamывanie). Dopiero przy pewnej oznaczonej temperaturze nagle następuje przemiana: podwójne załamanie ustaje, a pewna ilość ciepła (utajonego) zostaje pochłonięta.

Przeciwieństwo do tych kryształów ciekłych, w których biegunowość jeszcze utrzymaną zostaje, gdy już nie ma mowy o istnieniu sprężystości postaciowej, stanowią ciała tak zwane bezpostaciowe. To, co zwykle tą nazwą określamy, są tylko agregaty krystaliczne, ciała mikrokryształiczne, jak np. metale w zwykłej formie. Dużo innych substancji, jak wosk, szkło, żywica są tylko mieszaninami różnych ciał. Ale istnieją także substancje jednolite, które można uważać za ściśle bezpostaciowe, np. selen poniżej temperatury 50°, betol poniżej — 10°, amygdalina między 125° i 200°, cukier trzcinowy między 90° i 160°.

Według trafnego wyrażenia Tammana należy je sobie wystawiać jako cieczy bardzo podchłodzone (unterkühlte Flüssigkeiten). Nie różnią się zasadniczo od cieczy, nie mają żadnej struktury ani biegunowości, choć pod temi samymi warunkami układ krystaliczny byłby trwalszy, tarcie wewnętrzne stało się już tak wielkiem, swoboda ruchu tak mała, że cząsteczki nie mogą już nabrać orientacji regularnej. Takie ciała miękną stopniowo przy

¹⁾ Streszczenie: Kelvin, On molecular tactics of crystals, Oxford, 1894.

²⁾ Gasth., II, p. 177.

³⁾ Wied. Ann., 38, p. 288.

¹⁾ Lehmann: Wied. Ann., 40, p. 401; 41, p. 525; 2, p. 649.

ogrzaniu, nie mają one wcale oznaczonego punktu topliwości; to znaczy, że nie ma żadnej temperatury, gdzieby nastąpiło nagłe pochłonięcie albo wydzielienie ciepła utajonego.

Tamman, któremu zawdzięczamy wiele nadzwyczajnie cennego materiału¹⁾ o zjawisku przejścia ciał ze stanu ciekłego do stałego, podtrzymuje hipotezę biegunowości sił i wnioskuję z niej, że nie może istnieć żaden punkt krytyczny dla przemiany ze stanu ciekłego na stały, ponieważ w takim punkcie równocześnie ciepło utajone i różnica objętości (lub gęstości) musiałyby być = 0, a są to zjawiska do pewnego stopnia niezależne. Jeżeli się przyjmuje, że to pierwsze zależy także od orientacji cząsteczek.

Rzeczywiście doświadczenia, które wykonał np. nad dwumetyloetylokarbinolem bardzo przemawiają za jego hipotezą. Jak najusilniej trzeba by się starać o dalszy materiał doświadczałny w tej mierze.

Mówiąc o teorii kinetycznej ciał stałych, nie chciałbym pominąć doświadczeń nadzwyczajnie ważnych i interesujących Sir R. Austena²⁾ i Springa³⁾ nad dyfuzją metalów stałych. Niema zjawiska, któreby wyraźniej przemawiało za kinetyczną naturą ciał stałych, jak fakt, że one przenikają w siebie z prędkością, którą nawet dokładnie można zmierzyć.

Tak np. Roberts-Austen przycisnął słup ołowiu do płyty złotej jako podstawy, i zachowując cały układ w pewnej temperaturze przez 30 dni, badał potem za pomocą analizy chemicznej w jakiej ilości przenikało złoto. Już po upływie trzech dni można było dowieść jego obecności w całej długości (7 cm.) słupa ołowiu aż do drugiego końca.

Przytaczam kilka wartości współczynnika dyfuzji:

Sól w wodzie 1·04.

Złoto w ołowiu w temperaturze	550° (płyn.)	251°	200°	165°	100°
	3·19	0·03	0·007	0·004	0·00002

Prace Springa odnoszą się szczególnie do tworzenia aliażów z proszków za pomocą ogromnych ciśnień.

Okazuje się z wszystkiego, że także ciała stałe posiadają te same cechy tylko w mniejszym stopniu, które uważamy zwykle za charakterystyczne dla cieczy, i możnaby w dosłownym sensie powiedzieć: *παινον βέτ*.

Jeżeli rzucimy okiem na wyniki pozytywne tutaj omawiane, to zdobycz będzie się nam wydawała skromną, tak że możnaby twierdzić, iż referat niniejszy raczej zasługiwałby na tytuł: „O braku postępów na...”. Tem więcej mieliśmy, co prawda, rezultatów ujemnych i znaków zapytania. Zdaje

mi się istotnie, że dawniejsza droga badania: mierzenie zboczeń gazów rzeczywistych od gazów idealnych, wprowadzanie założeń różnego rodzaju do istoty cząsteczek, polepszanie – lub czasem też pogarszanie (Clausius) wzoru van der Waals'a nie przedstawiają wielkich widoków na przyszłość. Sądzę, że kinetyczna teoria postąpi właściwą racjonalną metodą, rozpoczynając teraz badanie od drugiego końca, t. j. od ciał stałych, bo tu w pierwszym rzędzie pozna się istotę sił działających, a z tego już w dalszym ciągu rozwinie się także teoria cieczy.

¹⁾ Wied. Ann., 62, p. 280; 66, p. 473; 67, p. 871; 68, p. 553, 629.

²⁾ Proc. R. Soc., 59, p. 281, 846.

³⁾ Streszczenie Naturw. Rdsch., 15, p. 285.