

się $\lambda - 2$, stanowi więc ona całkę postaci $\int \frac{P_1 dx}{Q_1 \sqrt{R}}$. Stopień funkcji $\frac{P_1}{Q_1 \sqrt{R}}$ jest

równy $\lambda - 2 - \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_\lambda}{m}$, a więc, przy $n_1 + n_2 + \dots + n_\lambda < m$ i $\lambda \geq 2$, ten

stopień będzie przewyższał -1 ; wnioskujemy stąd (n^o 10, III), że całka (A) nie może być przedstawioną pod postacią skończoną.

Weźmy całkę (B); stanowi ona całkę postaci $\int \frac{P_1 dx}{Q_1 \sqrt{R}}$. Ponieważ, przy

$n_1 + n_2 + \dots + n_\lambda = m$ i $\lambda > 2$, stopień funkcji $\frac{P_1}{Q_1 \sqrt{R}}$ przewyższa -1 , całka więc

(B) nie może się równać funkcji skończonej.

Rozważmy nareszcie całkę (C). W niej $Q = 1$ i stopień funkcji P/Q równa się zero, a więc nie przewyższa $\lambda - 2$, ponieważ, oczywiście, przy $n_1 + n_2 + \dots + n_\lambda > m$ musimy mieć $\lambda > 2$. Całka więc nasza jest postaci $\int \frac{P_1 dx}{Q_1 \sqrt{R}}$. W niej $Q_1 = 1$ i stopień funkcji $\frac{P_1}{Q_1 \sqrt{R}}$ równa się $-\frac{n_1 + n_2 + \dots + n_\lambda}{m}$.

a więc, ponieważ $n_1 + n_2 + \dots + n_\lambda > m$, stopień ten jest niższy od -1 . Całka więc (C) nie przedstawi się pod postacią skończoną (n^o 10, IV).

Twierdzenie n^o 13 jest przeto zupełnie dowiedzioném.

Peterhof, w marcu 1889 r.

O TEORII CYNETYCZNEJ ZJAWISKA JOULE'A

PRZEZ

WŁ. NATANSONA.

1. Badania nad zjawiskami cieplnymi, zachodzącymi przy nagłych zmianach ciśnienia w ciałach gazowych, rozpoczął Dalton. Gay-Lussac, de la Rive i Marcet prowadzili je w dalszym ciągu; lecz nie zdołali ich wytłomaczyć inaczej, jak za pomocą hipotez o działaniu substancji cieplnej na materię ważką, które dziś wydają nam się niedorzecznymi; choć przed pół wiekiem jeszcze były otoczone uznaniem. Dni tych hipotez już były policzone. Mayer odgadł prawdę, a Joule wykrył ją indukcyjnie. W rozprawie „On the changes of temperature produced by the rarefaction and condensation of air“ (którą w Czerwcu 1844 r. przedstawił Towarzystwu Królewskiemu w Londynie a wydrukował w „Philosophical Magazine“ za Maj 1845) Joule dowiódł, że „ciepło, wytwarzane przy ściskaniu powietrza, jest objawianiem się pod nowym kształtem potęgi mechanicznej, zużytej przy ściskaniu.“

Rachunek Mayera (i podobny doń rachunek Joule'a), który prowadził do znalezienia wielkości mechanicznego równoważnika ciepła z wielkości owych zmian cieplnych, zasadzał się na przypuszczeniu, że gazy nie ulegają zmianom temperatury, gdy, rozprężając się, nie mogą wykonywać pracy mechanicznej. Joule wypełnił naczynie miedziane (o objętości 136½ cali sześciennych) powietrzem pod ciśnieniem 22-ch atmosfer; zamknąwszy je i złączywszy z drugim pustym naczyniem (o obj. 134 cali sześć.) za pomocą krótkiej rury, otworzył kran. (Obadwa naczynia były umieszczone w kalorymetrze, który zawierał 16½ funtów wody.) Rozprężenie następuje, na termometrze kalorymetru (po zamieszaniu wody) żadna zmiana nie jest widoczną. Dziś wiemy, że nieznaczne oziębienie *musiało* zajść w tém doświadczeniu. Według Sir W. Thomsona

(Philosophical Transactions, 1854) wynosiło ono 0, 003° C. Lecz to oziębienie jest objawem innej kategorii; należy ono do szeregu faktów, ze względu na które mówimy o *niedoskonałości* gazów. W pracy niniejszej tej kategorii zjawisk zupełnie nie będę uwzględniał.

Ogólny przeto skutek cieplny rozprężenia jest żaden; lecz tylko dlatego, iż składa się on z dwóch skutków, wręcz sobie przeciwnych. Wyjaśnia to zupełnie drugie doświadczenie, które, już przed Joule'm, Gay-Lussac obmyślił był i wykonał. Joule opisuje je w słowach następujących: „Pomieszcilem naczynia“ (wspomniane powyżej) „w dwóch osobnych kalorymetrach; rurę łączącą pomieszcilem w trzecim, małym kalorymtrze. Do pierwszego naczynia wtoczyłem 2828 cali sześciennych suchego powietrza; z drugiego powietrze usunąłem. Po otwarciu kranu i po ustaleniu się ciśnień okazało się, że „2,36° F. zimna na funt wody powstały w naczyniu, z którego powietrze wychodziło, podczas gdy 2,38° F. ciepła pojawiły się w naczyniu, które pierwotnie „było próżne; wreszcie 0,31° F. ciepła w małym kalorymtrze. Dodawszy „wszystkie te zmiany cieplne do siebie, otrzymamy prawie zero. Niewielka „przewyżka ciepła pochodzi stąd, że powietrze zimne, przechodząc z pełnego naczynia do rury, ogrzewało się nieco, przepływając przez część przyrządu, „niezauważoną w wodzie.“ Dla zwięzłości będę nazywał opisane tu zjawisko—zjawiskiem Joule'a.

2. Wytlumaczeniem zjawiska tego zajmowali się pierwsi Clément i Desormes; przyczęm przypuszczali, że i próżnia zupełna musi mieć pewien ciepłik właściwy i pewną temperaturę; lecz już Gay-Lussac uważał hipotezy ich za urojone.

Jak powiedziano w § 1, zasada zachowania energii tłumaczy zjawiska cieplne, zachodzące przy ściskaniu lub rozprężaniu adiabatycznym gazów i stała się podstawą znanej teorii (termodynamicznej) tych zjawisk. W sposób podobny bywa objaśnianem zazwyczaj zjawisko Joule'a. Przy wyrównywaniu się ciśnień powstaje *prąd gazu*; energia molarna zostaje wytworzoną; a przeto odpowiednia ilość ciepła zniknąć musi. Stąd oziębianie się tego gazu, który pozostaje w pierwotnie pełnym naczyniu. Gdy zaś energia molarna prądu zostaje zamienioną powrotnie na ciepłą w drugim naczyniu, powstaje tam ogrzanie, które teoretycznie poprzedniemu oziębieniu wyrównywać winno.

Wytlumaczenie to, jak sądzę, jest w zasadzie prawdziwem; lecz wolno powątpiewać o tém, czy jest ono zupełnem, wszechstronnem wyjaśnieniem zjawiska. Możemy zapytać, dla czego energia, niezbędna do wytworzenia energii molarniej, zostaje odebrana tym właśnie cząsteczkom gazu, które pozostają w naczyniu początkowo pełnem; a nie tym, które przepływają do próżni?

Na zapytanie to odpowiada, jak próbuję okazać w pracy niniejszej, teoria cynetyczna gazów. Stosując do zjawiska Joule'a założenia i metodę tej

nauki, otrzymałem wnioski, które, jak sądzę, dopełniają w sposób interesującą teorią termodynamiczną tego zjawiska. Wnioski te i rozumowania, które do do nich prowadzą, pozwalam sobie przedstawić w pracy niniejszej. Zasadzają się one na prawie rozdziału prędkości pośród cząsteczki gazu, wykrytém przez Clerk-Maxwell'a¹⁾ i w każdym prawie zagadnieniu teorii cynetycznej stosowanem. Zachodzi tu wszakże pewna szczególna okoliczność. Podczas gdy w wielu zagadnieniach teorii cynetycznej gazów uwzględnianie prawa Clerk-Maxwell'a wpływa li tylko na zmianę wielkości współczynników liczbowych, w wypadku zjawiska Joule'a, przeciwnie, prawo Clerk-Maxwell'a stanowi niezbędną podstawę teorii, albowiem istota zjawiska wynika z rozmaitości prędkości, jakie mają poszczególne cząsteczki.

3. Wystawmy sobie naczynie (A), którego objętość oznaczać będziemy przez V. W naczyniu tém porusza się N cząsteczek, w taki mianowicie sposób, iż prędkość najprawdopodobniejsza (ta, która przytrafia się najczęściej pośród cząsteczek gazu) wynosi $\bar{v}$. Pod każdym innym względem niechaj ma gaz własności takie, jakie zakładamy zazwyczaj w teorii cynetycznej. Jeżeli gaz jest bliskim stanu równowagi cieplnej, to liczba cząsteczek, których prędkość leży pomiędzy granicami v i $v+dv$, wyrazi się wysoce przybliżenie przez

$$\frac{4N}{\alpha^3 V \pi} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv. \quad (1)$$

Z pomiędzy tych cząsteczek niektóre poruszają się tak, iż kąt, który kierunek ich biegu tworzy z pewną stałą prostą, wziętą w przestrzeni za oś biegunową, leży pomiędzy granicami θ i $\theta+d\theta$. Część ta ogólniej liczby pozostaje do całości w stosunku:

$$\frac{1}{2} \sin \theta d\theta : 1. \quad (2)$$

Przypuśćmy, że łączymy w określonej chwili naczynie (A) z innem naczyniem (B), przy pomocy krótkiej rury, której przecięcie oznaczać będziemy przez S. Przypuśćmy nadto, że naczynie (B) było zupełnie puste. Szukajmy, co dzieć się będzie w gazie przez nadzwyczaj krótki przeciąg czasu τ , który rozpoczyna się od chwili otwarcia rury. Pewna liczba cząsteczek spadnie podczas tego czasu τ na płaszczyznę S, oddzielającą oba naczynia. W chwili otwarcia istniała dla każdej cząsteczki pewne prawdopodobieństwo, iż jeszcze w ciągu czasu τ zdoła dobieść do S; im prędzej biegła cząsteczka, i im bliższym był kierunek jej biegu do kierunku (zewnętrznego) linii prostopadłej do S, tém większem było to prawdopodobieństwo. Każda cząsteczka, która dobiegła do płaszczyzny S, musiała w chwili otwarcia być odległą co najwyżej o $v\tau$ od płaszczyzny S, licząc wzdłuż kierunku jej biegu; gdyby bowiem odległość ta wy-

¹⁾ Porównaj „Studia nad prawem Clerk-Maxwell'a“ (Prace mat.-fizyczne, I, str. 26).

nosiła w chwili otwarcia więcej niż $v\tau$, to cząsteczka taka nie byłaby już w stanie dobiec aż do S w ciągu czasu τ . Długość $v\tau$ jest rozmaita dla cząsteczek o rozmaitej prędkości i zmienia się proporcjonalnie do v . Stąd wynika, że do naczynia (B) wbiedz musiały przede wszystkim najszybciej poruszające się cząsteczki, podczas gdy w naczyniu (A) pozostały cząsteczki powolne w większej stosunkowo liczbie, niż poprzednio. Uwaga ta tłumaczy w zasadzie ogrzanie się gazu w (B) i oziębienie się gazu w (A).

Przy pomocy metody, której użył po raz pierwszy Clausius w swej teorii przewodnictwa cieplnego w gazach, można udowodnić łatwo, iż

$$\frac{S v \tau \cos \theta}{V} \frac{2N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \sin \theta dv d\theta \quad (3)$$

cząsteczek, których prędkość leży pomiędzy v a $v+dv$, kąt zaś ruchu pomiędzy θ i $\theta+d\theta$, spada w ciągu czasu τ na płaszczyznę S .

Całkując (3), znajduje się liczbę ogólną cząsteczek, spadających na płaszczyznę S w ciągu czasu τ ; wynosi ona

$$\frac{S \tau}{V} \frac{N \alpha}{2 \sqrt{\pi}} \quad (4)$$

Z porównania wzorów (3) i (4) wynika, że istnieje prawdopodobieństwo, równe

$$\frac{1}{\alpha^2} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} \sin \theta \cos \theta dv d\theta, \quad (5)$$

iż cząsteczka, dowolnie obrana z pomiędzy *przechodzących przez S*, okaże prędkość i kierunek biegu, określone przez granice

$$v \text{ i } v+dv; \theta \text{ i } \theta+d\theta; \quad (6)$$

gdy tymczasem dla cząsteczki, dowolnie obranej z pośród ogólnej liczby cząsteczek gazu, prawdopodobieństwo to wynosi

$$\frac{2}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \sin \theta dv d\theta. \quad (7)$$

Prawdopodobieństwo, iż prędkość cząsteczki leży pomiędzy granicami v i $v+dv$, bez względu na kierunek biegu, wynosi dla cząsteczek przechodzących

$$\frac{2}{\alpha^2} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} dv; \quad (8)$$

podczas gdy w masie gazowej wynosiło ono

$$\frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv. \quad (9)$$

Będzie zatem rzeczą prawdopodobniejszą, iż daną cząsteczkę odnaleźć można pomiędzy cząsteczkami przechodzącymi, niż w masie gazowej, jeśli prędkość jej jest większą od

$$\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}; \quad (10)$$

w przeciwnym razie prawdopodobniejszym jest drugi wypadek. Pomiedzy cząsteczkami, wybiegającymi z naczynia (A), prędkość α nie jest już najczęstszą; najczęstsza prędkość pośród tych cząsteczek wynosi:

$$\alpha \sqrt{\frac{3}{2}}; \quad (11)$$

t. j. tyleż, ile prędkość przeciętnego kwadratu dla ogóln cząsteczek. Przeciętna wielkość prędkości, która dla ogóln cząsteczek wynosi $2\alpha/\sqrt{\pi}$, dla przepływających cząsteczek wynosi:

$$\frac{3}{2} \alpha \sqrt{\pi}, \quad (12)$$

czyli jest większą w stosunku 3π do 8. Wszystko to okazuje, że wybiegają istotnie najszybsze cząsteczki.

W rachunkach powyższych pominięto umyślnie spotkania cząsteczkowe; albowiem, według ogólnych twierdzeń, podanych przez Maxwell'a, Clausiusa i O. E. Meyera, spotkania cząsteczkowe żadnego istotnego wpływu wywierać tu nie mogą. Łatwo to wykazać w niniejszym szczególnym wypadku; przytaczam dowód prosty, w którym posługuję się metodą, wprowadzoną do teorii cynetycznej przez O. E. Meyera (Kinetische Theorie der Gase, 1877, § 141).

Oznaczmy przez B przeciętną liczbę spotkań, które odbywa w ciągu jednostki czasu cząsteczka, poruszająca się z prędkością v . Z elementu $dx dy dz$ wybiega w ciągu jednostki czasu, jak wiadomo,

$$\frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} B v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \frac{dx dy dz}{V} dv \quad (13)$$

cząsteczek, obdarzonych prędkością, która jest zawarta pomiędzy v a $v+dv$. Uważajmy element powierzchni df , który jest odległy o r jednostek długości od elementu $dx dy dz$; przypuśćmy, że normalna do df tworzy z r kąt θ . Z pomiędzy wszystkich cząsteczek, które, wybiegłszy z $dx dy dz$, odbędą drogę r , lub dłuższą, bez spotkania się z inną cząsteczką, część tylko spadnie na element df . Część ta ma się tak do całości, jak $\cos \theta$. df do $4\pi r^2$. Lecz już liczba cząsteczek, które odbędą drogę r , lub dłuższą, bez spotkania innej, jest częścią liczby (13); ma się ona mianowicie do (13), jak $e^{-B r^2/\alpha^2}$ do 1. Łącząc wszystkie te stosunki i przechodząc do współrzędnych kulistych r, θ, φ , znajdziemy, że

$$\frac{N}{V} \cdot \frac{B}{\alpha^3 \pi^{3/2}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Br/r} \sin \theta \cos \theta \, df \, dr \, d\varphi \, d\theta \, dv \quad (14)$$

cząstek, których prędkość, kąt kierunkowe biegu i odległość, z której nadbiegają, leżą pomiędzy granicami

$$v \text{ i } v+dv; \quad \theta \text{ i } \theta+d\theta; \quad \varphi \text{ i } \varphi+d\varphi; \quad r \text{ i } r+dr, \quad (15)$$

spada na element df w ciągu jednostki czasu. Obliczając względem r od 0 do ∞ , względem φ od 0 do 2π , otrzymamy wzory, poprzednio znalezione.

Przy pomocy wzorów (8) i (9) możemy obliczyć przeciętną wielkość kwadratów prędkości cząstek. Znajdujemy:

1) Przeciętna wielkość kwadratu prędkości cząstek w (4), przed otwarciem rury łączącej $\overline{v^2} = \frac{2}{3} \alpha^2$.

2) Przeciętna wielkość kwadratu prędkości cząstek, przebiegających przez S do naczynia (B) $\overline{v^2} = 2 \alpha^2$.

Rezultat ten dotyczy oczywiście li tylko pierwszej chwili zjawiska.

Pierwsza warstwa gazu, wypływająca z naczynia (A), musi więc mieć temperaturę absolutną, która jest $\frac{4}{3}$ razy wyższą od temperatury absolutnej gazu początkowego. Jest to najwyższa temperatura, jaką wytwarza zjawisko Joule'a. Jeśli tę najwyższą temperaturę oznaczmy przez T_1 , początkową zaś temperaturę przez T_0 , to mamy

$$T_1 = \frac{4}{3} T_0 \quad (16)$$

i równanie to, co godnym jest uwagi, stosuje się do wszelkich możliwych wypadków, bez względu na naturę gazu, na ciśnienie początkowe, na wielkość otworu i t. d. Lecz temperatura T_1 jest, rzecz prosta, fikcją teoretyczną, granicą, której urzeczywistnić doświadczalnie niepodobna: każda warstwa gazu następna przyniesie ze sobą inną temperaturę, przez co skutek ogólny zupełnie ulegnie zmianie. Zajmiemy się dalej zbadaniem zachowania się warstw następnych gazu.

Bądź co bądź jest rzeczą ciekawą, o ile zgadzają się wyniki, otrzymane przez Joule'a, z równaniem (16). Joule rozprężył, jak przytoczono powyżej, 2,20 litrów powietrza suchego z pod ciśnienia 21,1 atmosfery do ciśnienia, wynoszącego połowę początkowego. Temperatura gazu wynosiła 15°C . Z ogrzania, które Joule obserwował, wynika, że powietrze byłoby ogrzało się o $80,2^\circ \text{C}$, gdyby kalorymetr i termometr nie były pochłaniały ciepła. Według prawa (16) ogrzanie to powinniśmy wynosić 96°C .

Obliczając odwrotnie, jak znaczną zmianę temperatury powinien był Joule zauważyć, gdyby się cała ilość powietrza była ogrzała według wzoru (16), znaleźlibyśmy $2,85^\circ \text{F}$. zamiast $2,38^\circ \text{F}$.

4. Ażeby zrozumieć dokładnie, co się dzieje w zjawisku Joule'a, wystawmy sobie, że przechodzenie cząstek z jednego do drugiego naczynia odbywa się na dwa odmienne sposoby. Niechaj, po pierwsze, ściany naczyń A i B i rury łączącej będą zupełnymi izolatorami dla ciepła; podobny przebieg zjawiska nazywamy *adiabatycznym*. Wypadkiem drugim niechaj będzie ten, iż gaz oraz materiały naczyń i rury są zupełnymi przewodnikami dla ciepła i znajdują się w zetknięciu ze zbiornikami nieskończenie wielkimi, tak iż każda zmiana temperatury w gazie znika natychmiastowo i temperatura początkowa jest na zawsze zachowana; przebieg zjawiska w takich warunkach nazywamy *izotermicznym* (nazwa „diabatyczny“ byłaby może właściwszą).

Jeżeli zjawisko odbywa się adiabaticznie, to w kalorymetrach niepodobna, rzecz prosta, odkryć żadnej zmiany cieplnej, natomiast w samym gazie zachodzą zjawiska cieplne, przechodzące z biegiem czasu przez różne fazy kolejne, które zbadamy w dalszym ciągu możliwie szczegółowo. Jeżeli zjawisko odbywa się *izotermicznie*, to temperatura gazu w obu naczyniach pozostaje stale równą temperaturze pierwotnej; lecz pewna ilość ciepła zostaje przeniesioną z pierwszego kalorymetru do drugiego. Tę ilość ciepła można obliczyć, znając stosunkową liczbę cząstek, które przeszły z jednego naczynia do drugiego i przeciętną wartość kwadratu ich prędkości. Liczba cząstek, które przejdą, w stosunku do całkowitej liczby cząstek obecnych wzięta, jest znaną ze względnych objętości naczyń; a przeciętna wartość kwadratu prędkości cząstek przechodzących wynosi $2\alpha^2$, lub $\frac{4}{3}$ wartości tej dla gazu początkowego; albowiem w tym wypadku izotermicznym rachunek nasz poprzedni (§ 3) stosuje się ściśle do każdej chwili.

Istotny przebieg w doświadczeniu Joule'a musi leżeć w pośrodku pomiędzy temi dwoma krańcami. Zbliży się on z początku do adiabaticznego ze względu na to, iż przewodnictwo cieplne powietrza jest nieznaczące, lecz ze względu na to, iż pojemność cieplna masy gazowej jest małą w porównaniu do pojemności cieplnej kalorymetru, musi dalej zdążyć do izotermicznego. Widzimy nadto, że rachunku, który wykonaliśmy przy końcu § 3-go, dokładniej niż tam przeprowadzić niepodobna: należałoby wprowadzić do obliczenia przewodnictwo i pojemność cieplną gazu, naczyń i kalorymetrów, a do tego brak jest dostatecznej podstawy w doświadczeniu Joule'a.

Będziemy się teraz starali rozwinąć szczegółowiej teorię zjawiska Joule'a, w założeniu, że zachodzi ono adiabaticznie.

5. Wystawmy sobie naczynie, o objętości V , które w chwili $t=0$ wypełnione jest gazem, znajdującym się w stanie równowagi cieplnej. Niechaj liczba cząstek w naczyniu wynosi N , prędkość najprawdopodobniejsza niechaj wynosi α . W chwili $t=0$ łączymy naczynie za pomocą otworu o przecięciu S z naczyniem próżnym, o którym założymy, że jest nieskończenie wielkim; t. j. że pozostaje próżnym w ciągu trwania całego zjawiska.

Należy znaleźć przedewszystkiem prawo, zastępujące miejsce prawa Clerk-Maxwell'a dla cząstek, które pozostały jeszcze w naczyniu w chwili

dowolnej t . Załóżmy, że w chwili t znajduje się w naczyniu $N_{r,\theta}$ cząstek, poruszających się z prędkością od v do $v+dv$, i pod kątem od θ do $\theta+d\theta$ do prostej, prostopadłej do S . Bez względu na to, jak $N_{r,\theta}$ zależy od v i θ , możemy założyć, że w ciągu czasu dt (od t do $t+dt$) spada na S

$$\frac{Sv \cos \theta}{V} N_{r,\theta} dt \quad (1)$$

cząstek uważanej kategorii; tyleż cząstek opuszcza naczynie w ciągu czasu dt . Winniśmy więc założyć:

$$\frac{Sv \cos \theta}{V} N_{r,\theta} dt = -dN_{r,\theta}, \quad (2)$$

skąd wynika

$$N_{r,\theta} = N^0_{r,\theta} \cdot e^{-Sv \cos \theta / V}. \quad (3)$$

$N^0_{r,\theta}$ oznacza tu wartość, jaką ma $N_{r,\theta}$ w chwili $t=0$. Ponieważ, według założenia, w chwili tej panował w gazie stan Clerk-Maxwell'a, przeto mamy:

$$N_{r,\theta} = \frac{2N^0}{\alpha^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sv \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta; \quad (A)$$

co jest prawem szukaném. Założyliśmy tu milcząco, że $\cos \theta > 0$. Prawo (A) dotyczy zatem tych tylko cząstek, które w danej chwili poruszają się *ku* płaszczyźnie S , t. j. połowy wszystkich cząstek. Zważmy atoli, że cząsteczki tej kategorii, które dobiegły do S , nie odbijają się od niej i nie przechodzą do drugiej kategorii cząstek, oddalających się od S , lecz opuszczają naczynie zupełnie. Stąd wynika, że dla tej drugiej kategorii panuje następujące prawo rozdziału prędkości i kierunków biegu:

$$\frac{2N^0}{\alpha^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sv \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta. \quad (B)$$

Stosując prawa powyższe należy całkować względem θ :

między 0 i $\pi/2$ w formule (A);
między $\pi/2$ i π w formule (B).

W poniższym zresztą przypadku można, jak łatwo widzimy, poprzestać na całkowaniu (A), mnożąc rezultat przez 2.

6. Znajdźmy przedewszystkiem liczbę cząstek, które w chwili t pozostają jeszcze w naczyniu. Wynosi ona

$$N = \frac{4N^0}{\alpha^3 V \pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sv \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta, \quad (1)$$

lub

$$N = \frac{2e^{h^2} H}{V\pi} N^0, \quad (2)$$

gdzie zakładamy:

$$h = \frac{S\alpha t}{2V} \quad (3)$$

$$H = \int_h^{\infty} e^{-x^2} dx. \quad (4)$$

Wielkość h , wymiaru zero, jest proporcjonalną do czasu. Tym sposobem równanie (2) wiąże liczbę cząstek, obecnych w naczyniu, z czasem. Dla $t=0$, otrzymujemy $N=N^0$; dla $t=\infty$, otrzymujemy $N=0$; nieco dalej przytoczę zresztą przykład liczbowy, który uwydatni najlepiej przebieg funkcji (2).

Prawdopodobieństwo prędkości, leżącej pomiędzy granicami v i $v+dv$, oraz kierunku biegu, leżącego pomiędzy θ a $\theta+d\theta$, wynosi w ciągu trwania przepływu

$$\frac{e^{-h^2}}{\alpha^3 H} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sv \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta. \quad (5)$$

Przy $t=0$ powracamy do zwykłego wzoru Maxwell'a.

Wreszcie liczba cząstek, które aż do chwili uważanej wybiegły z naczynia, wynosi

$$N^0 \left(1 - \frac{2e^{h^2} H}{V\pi} \right). \quad (6)$$

7. Obliczamy teraz temperaturę gazu, który pozostał, lub przeciętną wielkość kwadratu prędkości jego cząstek. Oznaczając przez A przeciętną kwadratu prędkości dla cząstek, które w chwili t znajdują się jeszcze w naczyniu, otrzymamy

$$A = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sv \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sv \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta} = \frac{\int_0^{\infty} v^3 (1 - e^{-2hv/\alpha}) e^{-v^2/\alpha^2} dv}{\int_0^{\infty} v (1 - e^{-2hv/\alpha}) e^{-v^2/\alpha^2} dv}. \quad (1)$$

Obie całki wyliczyć można bezpośrednio; można również zastosować tożsamość (którą w dalszym ciągu się posłużymy) następującą, w której $f(v)$ oznacza funkcją, czyniącą zadosyć warunkowi, iż $v^2 e^{-v^2/\alpha^2} f(v)$ znika zarówno dla $v=0$, jak dla $v=\infty$:

$$\frac{\int_0^\infty v^3 e^{-v^2/\alpha^2} f(v) dv}{\int_0^\infty v e^{-v^2/\alpha^2} f(v) dv} = \alpha^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\int_0^\infty v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \frac{df}{dv} dv}{\int_0^\infty v e^{-v^2/\alpha^2} f(v) dv} \right]$$

Tą czy inną drogą otrzymuje się wzór

$$A = \alpha^2 \left[1 + \frac{(1+2h^2) e^{h^2} H - h}{2 e^{h^2} H} \right], \quad (2)$$

który dla $t=0$ daje $A = 3\alpha^2/2$, jak należało oczekiwać; dla $t=\infty$ natomiast wypada $A = \alpha^2$, albowiem granicą, do której dąży $(1-2he^{h^2}H)$ przy h zwiększającym się nieograniczenie, jest zero.

Oznaczmy przez T_0 temperaturę absolutną początkową gazu; przez T temperaturę absolutną jego w chwili uważanej t ; możemy wprowadzić do wzoru (2) temperaturę T za wielkość A , podstawiając jednocześnie temperaturę T_0 za $3\alpha^2/2$. Otrzymamy wówczas prawo, według którego zmienia się z biegiem czasu temperatura gazu pozostającego, a mianowicie

$$T = T_0 \left[1 + \frac{2h}{3} \cdot \frac{2he^{h^2}H - 1}{2e^{h^2}H} \right]. \quad (3)$$

8. Obliczamy dalej przeciętną wielkość kwadratu prędkości cząsteczek, które właśnie w czasie od t do $t+dt$ wypływają z naczynia. Oznaczmy przeciętną tę przez B ; znajdziemy ją z równania

$$B = \frac{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^5 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sc t \cos \theta / r} \sin \theta \cos \theta dv d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sc t \cos \theta / r} \sin \theta \cos \theta dv d\theta} = \frac{\int_0^\infty v^3 e^{-v^2/\alpha^2} \left[1 - \left(1 + 2\frac{v}{\alpha} \right) e^{-2h v/\alpha} \right] dv}{\int_0^\infty v e^{-v^2/\alpha^2} \left[1 - \left(1 + 2\frac{v}{\alpha} \right) e^{-2h v/\alpha} \right] dv}, \quad (1)$$

z którego otrzymujemy, stosując tożsamość, wspomnianą w § 7-ym:

$$B = 2\alpha^2 \left[1 + \frac{h}{2} \cdot \frac{h - (1+2h^2)e^{h^2}H}{1 - 2he^{h^2}H} \right]. \quad (2)$$

Stąd znów mieć będziemy $B = 2\alpha^2$ dla chwili początkowej $t=0$, co już jest znane z § 3-go; dla $t=\infty$ znajdziemy $B = \alpha^2$, uwzględniając, że, przy h rosnącym nieograniczenie, wyraz $he^{h^2}H$ dąży do granicy $1/2$, zaś wyraz $h^2(1-2he^{h^2}H)$ również do tej samej granicy.

Oznaczając przez T' temperaturę absolutną tej nieskończenie drobnej ilości gazu, która wypływa z naczynia w chwili, od t do $t+dt$ upływającej, otrzymamy (podobnie jak w artykule poprzednim) następujące prawo zmieniań się temperatury tej z biegiem czasu:

$$T' = \frac{4}{3} T_0 \left[1 + \frac{h}{2} \frac{h - (1+2h^2)e^{h^2}H}{1 - 2he^{h^2}H} \right] \quad (3)$$

9. Przykład liczbowy przyczyni się do wyjaśnienia przebiegu wszystkich tych funkcji. Wystawmy sobie, że naczynie ma objętość V , równą 1 litrowi, t. j. 10^3 cm. sześciennych; że jest wypełnione powietrzem o temperaturze 0°C ; i że otwór, którego przecięcie S wynosi 1 cm. kwadratowy, pozwala cząsteczkom powietrza wybiegać do nieskończonej próżni, poczynając od chwili $t=0$. Mamy $\alpha = 3,96 \cdot 10^4$ cm./sek.; zamiast czego przyjmę $4 \cdot 10^4$ cm./sek. Podówczas powietrze według praw następujących¹⁾ wypływa z naczynia:

t w sekundach	N/N_0	T/T_0	T'/T_0	N/N_0	$3T/T_0$	$3T'/2T_0$
0,0	1,0000	1,0000	1,3333	1,000	3,000	2,000
0,005	0,8965	0,9647	1,2770	0,896	2,894	1,916
0,010	0,8090	0,9337	1,2260	0,809	2,801	1,839
0,015	0,7346	0,9064	1,1790	0,735	2,719	1,769
0,020	0,6708	0,8824	1,1377	0,671	2,647	1,707
0,025	0,6157	0,8612	1,0997	0,616	2,584	1,650
0,038454	0,5000	0,8158	1,0142	0,500	2,447	1,521
0,050	0,4276	0,7870	0,9566	0,428	2,361	1,435
0,075	0,3216	0,7456	0,8683	0,322	2,237	1,302
0,100	0,2554	0,7213	0,8123	0,255	2,164	1,218
0,150	0,1790	0,6962	0,7493	0,179	2,089	1,124
0,200	0,1370	0,6848	0,7184	0,137	2,055	1,077
0,250	0,1107	0,6788	0,7019	0,111	2,036	1,053
0,30	0,0928	0,6753	0,6921	0,093	2,026	1,038
0,35	0,0798	0,6731	0,6857	0,080	2,019	1,029
0,40	0,0700	0,6717	0,6815	0,070	2,015	1,022
0,45	0,0623	0,6707	0,6785	0,062	2,012	1,018
0,50	0,0561	0,6699	0,6763	0,056	2,010	1,014
∞	0,0000	0,6667	0,6667	0,000	2,000	1,000

W prawej części tablicy zestawiono wartości $3T/T_0$ i $3T'/2T_0$ z wartościami N/N_0 w celu sprawdzenia zmian, którym stosunki te ulegają, do wspólnej skali. Tym sposobem łatwo jest porównać prędkość zmian w temperaturach z prędkością wypływu.

¹⁾ Obliczenie tej tablicy, zarówno jak pomysł dodania do niej wartości $3T/T_0$ i $3T'/2T_0$ zawdzięczam p. F. Heerwagenowi w Dorpacie.

10. Uważajmy teraz inny przypadek: gaz wypływa z naczynia I do innego, skończonego, naczynia II. Poprowadzimy tu rachunki nieco zwięźlej, ponieważ metody pozostaną takie same, jak te, którymi posługiwaliśmy się w uważanym dotychczas przypadku. Nadto, dla uproszczenia wzorów, założymy, że objętość obu naczyń jest jednakową; czytelnik może łatwo obliczyć, jeśli zechce, wzory ogólniejsze, od tego założenia wolne, według przytoczonych tu sposobów. Wspólną wielkość objętości jednego i drugiego naczynia oznaczamy przez V .

Przyпускаjmy, że zjawisko polega wyłącznie na przepływanu cząsteczek z jednego naczynia do drugiego; zmiany, którym liczba i skutki spotkań cząsteczkowych podczas przepływu ulegać mogą, zanedbujemy. Otrzymamy przeto, jako równanie różniczkowe zjawiska.

$$-\frac{dN_{e,\theta}^{(1)}}{dt} + \frac{dN_{e,\theta}^{(2)}}{dt} = \frac{Sv \cos \theta}{V} (N_{e,\theta}^{(1)} - N_{e,\theta}^{(2)}), \quad (1)$$

gdzie oznaczamy przez $N_{e,\theta}^{(1)}$ i przez $N_{e,\theta}^{(2)}$ liczbę cząsteczek, kategorii (v, θ) które znajdują się w chwili t w naczyniu I-ém i w II-ém. Z równania (1) znajdziemy

$$N_{e,\theta}^{(1)} = \frac{1}{2} N_{e,\theta}^0 (1 + e^{-2kv \cos \theta / \alpha}) \quad (2)$$

$$N_{e,\theta}^{(2)} = \frac{1}{2} N_{e,\theta}^0 (1 - e^{-2kv \cos \theta / \alpha}), \quad (3)$$

gdzie przez $N_{e,\theta}^0$ oznaczamy całkowitą liczbę obecnych cząsteczek (v, θ) ; a przez k — stosunek Sat/V . Jeżeli $\cos \theta < 0$, to, rzecz prosta, należy zmienić $e^{-2kv \cos \theta / \alpha}$ na $e^{+2kv \cos \theta / \alpha}$ i całkować względem θ od $\pi/2$ do π .

Stosujemy wzory otrzymane w podobny do poprzedniego sposób. Liczbę $N^{(1)}$ cząsteczek, które w chwili t pozostały jeszcze w naczyniu I-ém, oraz liczbę $N^{(2)}$ cząsteczek, które w tejże chwili znajdują się już w naczyniu II-ém, znajdziemy z równań

$$N^{(1)} = \frac{N^0}{2} \left(1 + \frac{2}{V\pi} e^{k^2 K} \right) \quad (4)$$

$$N^{(2)} = \frac{N^0}{2} \left(1 - \frac{2}{V\pi} e^{k^2 K} \right), \quad (5)$$

w których założono:

$$K = \int_k^\infty e^{-x^2} dx \quad (6)$$

i całkowitą liczbę cząsteczek w obu naczyniach, t. j. pierwotną liczbę ich w naczyniu I-ém, oznaczono przez N^0 . Przeciętne wielkości kwadratu prędkości

cząsteczek, znajdujących się w czasie t w naczyniach I-ém i II-ém, oznaczamy przez $A^{(1)}$ i $A^{(2)}$; określimy je za pomocą równań

$$A^{(1)} = \frac{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} (1 + e^{-2kv \cos \theta / \alpha}) \sin \theta dv d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} (1 + e^{-2kv \cos \theta / \alpha}) \sin \theta dv d\theta} \quad (7)$$

$$A^{(2)} = \frac{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} (1 - e^{-2kv \cos \theta / \alpha}) \sin \theta dv d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} (1 - e^{-2kv \cos \theta / \alpha}) \sin \theta dv d\theta}, \quad (8)$$

z których wynika:

$$A^{(1)} = \frac{3}{2} \alpha^2 \left[1 - \frac{2k}{3\sqrt{\pi}} \frac{1 - 2ke^{k^2} K}{1 + \frac{2}{V\pi} e^{k^2} K} \right] \quad (9)$$

$$A^{(2)} = \frac{3}{2} \alpha^2 \left[1 + \frac{2k}{3\sqrt{\pi}} \frac{1 - 2ke^{k^2} K}{1 - \frac{2}{V\pi} e^{k^2} K} \right] \quad (10)$$

Przeciętny kwadrat $A^{(1)}$ przybiera wartość $\frac{3}{2} \alpha^2$, zarówno przy $t=0$, jak przy $t=\infty$; pomiędzy temi granicami $A^{(1)}$ jest mniejszy od $\frac{3}{2} \alpha^2$ i przechodzi przez pewną najmniejszość, która, jak można udowodnić, obliczając jego pochodną, przypada na wartość $k=1$ współczynnika k , a zatem na czas

$$t' = \frac{V}{Sa}. \quad (11)$$

Temperatura gazu w tém naczyniu (I), które początkowo było wypełnione gazem, ulega przeto prawu następującemu. Poczynając od temperatury początkowej T_0 , spada ona aż do najmniejszości, równiej $0,9362 T_0$; najmniejszość ta przypada na czas t' , licząc od chwili otwarcia naczynia. (Okaże się dalej, że czas t' stoi w bliskim bardzo związku z okresem efuzyi.) Odtąd temperatura rośnie, aż (po czasie nieskończenie długim) powróci temperatura początkowa T_0 . Inaczej zachowuje się przeciętny kwadrat $A^{(2)}$ prędkości cząsteczek, które już przepłynęły do naczynia II-go. W pierwszej chwili zjawiska wynosi on $2\alpha^2$, a odtąd spada stale aż do wartości $\frac{3}{2} \alpha^2$, którą osiąga przy $t=\infty$. A zatem i w tym wypadku temperatura gazu przepływającego wzrasta w pierwszej chwili zjawiska do wysokości $\frac{3}{2} T_0$.

Przeciętna wartość kwadratu prędkości takich cząsteczek, które wybiegają z naczynia I-go do naczynia II-go w ciągu czasu, upływającego od t do $t+dt$, wynosi

$$B = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^5 e^{-v^2/a^2} (1 + e^{-2kr \cos \theta/a}) \sin \theta \cos \theta \, dv \, d\theta}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^3 e^{-v^2/a^2} (1 + e^{-2kr \cos \theta/a}) \sin \theta \cos \theta \, dv \, d\theta} \quad \text{t. j.} \quad (12)$$

$$B = 2a^2 \left[1 + \frac{k}{4} \cdot \frac{k - (1 + 2k^2)e^{k^2} K}{1 - ke^{k^2} K} \right] \quad (13)$$

Dla wartości granicznych czasu, $t = 0$ i $t = \infty$, będziemy mieli $B = 2a^2$; pomiędzy temi granicami B będzie mniejszą od $2a^2$. Albowiem

$$k - (1 + 2k^2)e^{k^2} K = -2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2 - 2kr} \, dx,$$

a zatem lewa strona musi być ujemną. Należy zauważyć, że pojęcie temperatury, proporcjonalnej do B , utworzyć można w tém tylko zastrzeżeniu, iż *byłaby* to temperatura przepływającej warstwy gazu, *gdyby* w téj chwili prąd jej wstrzymano.

Znalezione w obecnym przypadku prawa przepływu i temperatury objaśniamy za pomocą nowego przykładu liczbowego, dobranego podobnie jak w § 9-ym. Powietrze o temperaturze $+15^\circ \text{C}$. (dla którego znów zakładamy $a = 4.10^4 \text{ cm./sek.}$) przepływa z naczynia, mającego 10^3 cm. sześciennych, do innego, równie wielkiego; otwór pomiędzy nimi przedstawia przecięcie 1 cm. kwadratowego. Oznaczamy przez ϵ krótki przeciąg czasu $1/4000$ sekundy. Podówczas zjawisko odbywa się według praw następujących:

C Z A S		T E M P E R A T U R A			
W s	w sekundach	$N^{(1)}/N^0$	$N^{(2)}/N^0$	$A^{(1)}/A^0$	$A^{(2)}/A^0$
0s	0	1,0000	0,0000	1,0000	1,3333
1s	1/4000	0,9944	0,0056	0,9981	1,3301
2s	1/2000	0,9889	0,0111	0,9963	1,3271
3s	3/4000	0,9835	0,0165	0,9945	1,3246
4s	1/1000	0,9782	0,0218	0,9928	1,3217
5s	1/800	0,9730	0,0270	0,9911	1,3189
10s	1/400	0,9482	0,0518	0,9833	1,3055
15s	3/800	0,9255	0,0745	0,9764	1,2928
20s	1/200	0,9045	0,0955	0,9703	1,2809
25s	1/160	0,8852	0,1148	0,9650	1,2697
50s	1/80	0,8342	0,1658	0,9540	1,2312
75s	3/160	0,7535	0,2465	0,9389	1,1866
100s	1/40	0,7138	0,2862	0,9362	1,1591
150s	3/80	0,6608	0,3392	0,9380	1,1207
200s	1/20	0,6277	0,3723	0,9432	1,0957
300s	3/40	0,5895	0,4105	0,9542	1,0658
1000s	1/4	0,5280	0,4720	0,9824	1,0197

11. Gdybyśmy byli założyli, że wszystkie cząsteczki gazu poruszają się z prędkością jednakową np. a , to byłibyśmy oczywiście otrzymali wniosek, iż przeciętna wielkość kwadratu prędkości, czy to dla cząsteczek, znajdujących się jeszcze w naczyniu I, czy dla cząsteczek, znajdujących się już w naczyniu II, czy wreszcie dla cząsteczek, przechodzących w danéj chwili z jednego do drugiego, wynosi stale a^2 . Stąd wynika, iż zjawisko Joule'a nie byłoby możliwem, gdyby wszystkie cząsteczki poruszały się jednakowo prędko.

P. G. A. Hirn, słynny i zasłużony uczony, utrzymuje, że teoria cynetyczna gazów nie jest w stanie wyjaśnić zjawisk, dobrze znanych i bardzo ważnych. W pracy¹⁾ zatytułowanej: „La Cinétique Moderne et le Dynamisme de l'Avenir“ (Mémoires de l'Académie royale de Belgique, tom XLVI, p. Hirn pisze, na str. 81—82, co następuje, o zjawisku Joule'a:

„W chwili otwarcia (krannu) cząsteczki przechodzą do (naczynia) B z tego wyłącznie powodu, iż, zamiast przeszkody, która zmusza je do zawrócenia z drogi, napotykają powierzchnią otwartą, przechodzą przeto przez nią z całkowitą prędkością U , jaką miały pierwotnie; niema takiego powodu, który by sobie wystawić było można, żeby (w chwili przechodzenia do B) cząsteczki poczynali poruszać się prędzej lub wolniej. Cząsteczki, które pozostają w A, nie mogą podobnie zmieniać prędkości swego ruchu, gdyż nie oddają ani nie otrzymują niczego. Oziębienie przeto w (A) podczas pierwszej chwili, dowolnie krótkiej, lecz nie nieskończenie krótkiej, jest, przy wszelkich możliwych przypuszczeniach, żadne. Niema też żadnego możliwego powodu, aby miało być inaczej w chwilach następnych.“

W tym ustępie i w innych podobnych p. Hirn udowadnia, iż niepodobna zjawiska Joule'a wytłomaczyć, przypuszczając, iż wszystkie cząsteczki gazu poruszają się z jednakową szybkością. W nocie, przedstawionej²⁾ Akademii Nauk w Paryżu, podniosłem tedy okoliczność, iż zjawisko Joule'a znajduje

¹⁾ Prócz niniejszego zarzutu, p. Hirn podnosi przeciwko teorii cynetycznej gazów kilka innych jeszcze. Dotyczą one zjawisk oporu gazów, wpływu ich, uderzania o płaszczyzny stałe, rozchodzenia się w nich dźwięku, wysokości atmosfery, stałości połączeń chemicznych w stanie gazowym.

Na niektóre z pomiędzy tych zarzutów odpowiedział Clausius we właściwy sobie, jasny i spokojny sposób. Jakkolwiek nie mogą wchodzić na tém miejscu w rozbiór wszystkich nastrożających się tu zagadnień, gdyż przekraczałoby to znacznie zakres niniejszej pracy, pozwolę sobie przeciw wyrazić zdanie: że, z pomiędzy zarzutów p. Hirna, trzy pierwsze, choć niewątpliwie nie przekonają nikogo o błędności teorii cynetycznej, dotyczą wszelako zjawisk, nie opracowanych jeszcze dostatecznie ani przez teorię, ani przez badanie doświadczalne. Dotyczy to szczególnie zjawisk oporu, których nauka, mówiąc szczerze, dotychczas nie opanowała. Czyniono niejednokrotnie próby (W. B. Smith, 1879 i E. Toepler 1886) wyjaśnienia oporu za pomocą teorii cynetycznej, lecz z niektórych doświadczeń, wykonanych w roku ubiegłym, przekonałem się, że zjawiska te są zawiśle, niż przypuszczano we wspomnianych pracach.

²⁾ Comptes Rendus, tom 106, str. 164. 1888.

zupełne wylomaczenie w prawie Maxwell'a; że może być uważane za *doświadczalny* przypuszczenia Maxwell'a, jako cząsteczki jednego i tegoż samego gazu posiadają rozmaite prędkości. A zatem zjawisko Joule'a nie tylko nie jest sprzecznym z teorią cynetyczną gazów, lecz jest owszem pięknym potwierdzeniem jednej z najpierwszych jej zasad. Przesyłając¹⁾ Akademii streszczone tu uwagi, p. Hirn wypowiedział o kwestyi téj zdanie następujące. Uznaje on, iż prawo Maxwell'a prowadzi teoretycznie do zjawiska Joule'a; lecz odrzuca, jako fałszywy i niemożliwy, cały pogląd Maxwellowski na budowę materii w stanie gazowym, rozmaitość prędkości cząsteczkowych, możliwość wszelkich dla nich wartości, współczesność i sąsiedztwo prędkości największych i najmniejszych.

12. Rozprężanie się gazu do próżni zachodzić może bądź przy stałej objętości naczynia, z którego gaz wypływa; bądź też tak, iż przez zmniejszanie objętości gazu uchodzącego utrzymujemy ciśnienie na pierwotnej jego wysokości. Zajmowaliśmy się dotychczas pierwszym rodzajem zjawiska. Drugi rodzaj, rozprężanie się gazu przy ciśnieniu stałym, nazywa się *efuzją* od czasów Grahama, wszelako zazwyczaj wtedy tylko, kiedy otwór, przez który gaz wypływa, ma nieznaczne przecięcie. Nie mam zamiaru zajmować się tu szczegółowo zjawiskiem efuzji, którego teoria cynetyczna zdaje się przedstawiać jeszcze pewne trudności²⁾; okażę tylko, w jakim stosunku pozostaje zagadnienie efuzji do dotychczasowych wywodów.

Powróćmy do równania (2), § 5, uważając w niem obecnie V za zmienną, lecz N/V za stałą; jeżeli warunek ten będzie spełnionym, ciśnienie gazu wypływającego będzie stałym. Oznaczając przez V_0 objętość pierwotną i zachowując dla pozostałych liter dotychczasowe ich znaczenie, otrzymamy, jako liczbę cząsteczek, które pozostały jeszcze w naczyniu:

$$N^0 \left(1 - \frac{St}{V_0} \frac{\alpha}{2V\pi} \right) \quad (1)$$

Stąd wynika, iż czas ϑ *zupełnej efuzji* równa się

$$\vartheta = \frac{V_0}{S} \frac{2V\pi}{\alpha} \quad (2)$$

lub jeszcze

$$\vartheta = c \frac{V_0}{S} \sqrt{\frac{\rho}{T}} \quad (3)$$

¹⁾ *Comptes Rendus*, tom 106, str. 166, 1688.

²⁾ Potrównaj wymianę zdań Ostwalda i O. E. Meyera w *Zeitschrift für physikalische Chemie*, II, str. 81, 340, 342.

gdzie c oznacza stałą, ρ —gęstość gazu, T —temperaturę absolutną. Równanie (3) okazuje, iż czas *zupełnej efuzji* zmienia się 1) wprost proporcjonalnie do pierwiastku kwadratowego z gęstości 2) odwrotnie proporcjonalnie do pierwiastku kwadratowego z temperatury. Wiadomo, że Graham odkrył doświadczalnie zarówno pierwsze (*Philosophical Transactions*, 1846, part IV, p. 579) jak i drugie prawo (*ibidem*, p. 590). Lecz równanie (2) pozwala iść dalej. Na str. 576 pracy swój podaje Graham doświadczenie następujące. Z naczynia, którego objętość wynosiła 227 cali sześciennych, wypływało powietrze do pompy, stale działającej; zamiast powietrza wstępowała do naczynia woda pod ciśnieniem atmosferycznym. Graham podaje czas efuzji *zupełnej* (495 sekund) oraz temperaturę (59° F.) powietrza; lecz o wielkości otworu mówi tylko, iż można było go dojrzeć tylko okiem uzbrojonym. Równanie nasze zastosować tu możemy do wyliczenia wielkości otworu. Wprowadzając do rachunku

$$\vartheta = 495 \text{ sekund}; \quad \alpha = 4,0675 \cdot 10^4 \text{ cm./sek.}; \quad V_0 = 3719,8 \text{ cm}^3.$$

otrzymujemy $S = 0,000655 \text{ cm}^2$; promień tego otworu, który miał kształt koła, wynosił tedy 0,0144 cm. W innym wypadku było (p. 578):

$$\vartheta = 2852 \text{ sekundy}; \text{ temperatura: } 63,^{\circ}3 \text{ F.}; \quad V_0 = 3719,8 \text{ cm}^3;$$

stąd $S = 0,000113 \text{ cm}^2$. Otwór był trójkątny; każdy bok wynosił tedy 0,0114 cm. Lecz na str. 584 pracy Grahama mamy podane wyniki doświadczeń, które pozwalają na ścisłe sprawdzenie wzoru (2). Doświadczenia te robione były pod warunkami tak mało różnemi, że jeden przykład wystarczy. Objętość V_0 wynosiła 65 cali sześciennych; otwór okrągły miał 1/260 cala w średnicy; temperatura powietrza była 63°5 F. Z danych

$$V_0 = 1065,15 \text{ cm}^3; \quad S = 0,00007496 \text{ cm}^2; \quad \alpha = 4,0868 \cdot 10^4 \text{ cm./sek.}$$

otrzymuje się według wzoru (2)

$$\vartheta = 1230 \text{ sekund};$$

podczas gdy doświadczenie dało rezultat

$$\vartheta = 869,5 \text{ sekund.}$$

Należy pamiętać, że warunki doświadczeń Grahama odpowiadają tylko przybliżeniu założeniom naszych rachunków teoretycznych; *zupełnej* zgodności rezultatów nie mogliśmy przeto oczekiwać. Że wzór (2) zgadza się również z zachowaniem się innych gazów, wynika już stąd, iż równanie (3) jest, jak znalazł Graham, ogólnie prawdziwem.

13. Pracę niniejszą zamykam uwagą, że zjawiska, których teoretycznemu rozbirowi była poświęconą, nastroczają wdzięczne a niezmierzone pole do badań doświadczalnych; widzieliśmy, że aż do chwili obecnej zjawiska te nie są dokładnie poznane, chociaż dla teorii gazów posiadają istotną doniosłość.

O HARTOWANIU SZKŁA.

PRZEZ

J. KOWALSKIEGO.

Od roku 1873, w którym de la Bastie wynalazł tak zwane szkło hartowane (hartglas, verre trempé), wprowadzono wiele w tym kierunku ulepszeń technicznych; o ile mi jednak wiadomo, nie zbadano dotychczas racjonalnie własności molekularnych szkła tego rodzaju. W pracy niniejszej postaram się przedstawić, jak według mego przekonania można zapatrywać się z punktu widzenia czysto teoretycznego na proces hartowania, a nadto opisać niektóre doświadczenia, jakie ze szkłem hartowanym wykonałem.

1. Hartowanie polega na tém, że szkło, ogrzane do temperatury, w której zaczyna być ciągliwem, prędko się ochładza do pewnej, ściśle oznaczonej temperatury. Szkło takie odznacza się wielką sprężystością i wytrzymałością. Nabycie tych własności jest niewątpliwie następstwem pewnych wewnętrznych odkształceń, pozostających po odkształceniach, które przeszły granicę sprężystości, ponieważ, jak wiadomo, przejście tych granic nie dozwala ciału, zostającemu pod działaniem tylko sił sprężystych, powrócić do stanu pierwotnego. Mamy więc przypadek, do którego można zastosować zasady, wyłożone przez F. Neumanna w pracy o podwójnem załamaniu światła. Zauważę tylko, że zasady te wobec dzisiejszego stanu nauki muszą uleść zmianie, ponieważ F. Neumann, podobnie jak wszyscy ówcześni fizycy, wprowadzał do równań swoich tylko jedną stałą sprężystości, co się później fałszywem okazało.

Wprowadzając więc dwie stałe do równań Neumanna i używając oznakowania Kirchhoff'a, otrzymamy następujące równania: