

ruht ja. darauf, daß ein Volum des verdünnten Gases auf ein gewisses kleineres Volum komprimiert wird, bis sein Druck bequem meßbar wird, woraus sich, wenn man die Volumina kennt, der frühere Druck berechnen läßt. Beim Komprimieren muß sich aber natürlich der Wasserdampf wieder kondensieren; es wird also nur der Partialdruck der Luft angezeigt.

Während also Brush glaubte z. B. einen Druck von 0.002 mm. Luft zu haben, hatte er in Wirklichkeit vielleicht 0.002 mm Luft, außerdem aber noch vielleicht zehnmal so viel Wasserdampf, und da ist es ganz natürlich, daß er so große Wärmeleitung erhielt; es wäre dann eben die Beobachtung nicht durch den Punkt *L* sondern vielleicht durch Punkt *H* darzustellen.

Getrocknet hat er sein Gas nicht, da er selbst angibt, daß es von P_2O_5 , $CaCl_2$ und ähnlichen Trockenmitteln begierig absorbiert wird. Mit der Zeit verschwindet das Gas wieder, wenn das Gefäß abgekühlt wird; Glaspulver gibt am meisten Gas ab, wenn es an der freien Luft gestanden war; mitunter kann durch Diffusion durch gewisse poröse Diaphragmen die relative Menge des Gases vermehrt werden (wahrscheinlich, wenn diese Diaphragmen recht gut vor Trockenmitteln bewahrt wurden). Alles wird vollkommen erklärt, wenn man dann das Etherion mit gewöhnlichem Wasserdampf identifiziert, eine Erklärung, deren Möglichkeit Brush übersehen zu haben scheint, für welche sich jetzt aber schon einige Autoritäten ausgesprochen haben (Crookes, Dorn).

Jedenfalls ist bis heute kein stichhältiges Argument für das Gegenteil erbracht und es scheint geraten, daß man sich in dieser Sache sehr skeptisch verhält.

Die Schwierigkeiten, welche bisher eine eingehende Untersuchung der bei diesen allerhöchsten Verdünnungsgraden auftretenden Phänomene verhindert haben, sind eben einerseits die Unvollkommenheit der Druckmeßapparate, andererseits auch die Mangelhaftigkeit unserer Quecksilberpumpen, mit welchen man ja kein größeres Vakuum erzielen kann, als der Druck des Quecksilberdampfes beträgt (d. i. zirka 0.001 mm bei 18°) und dem ersten Umstande sind jedenfalls die merkwürdigen Resultate Brush's zuzuschreiben.

XII. O PRZEWODNICTWIE CIEPLNEM GAZÓW WEDŁUG DOTYCHCZASOWYCH TEORJI I DOŚWIADCZEŃ.

(Prace matematyczno-fizyczne, t. X, 1898; pp. 33-64).

Zbadanie zjawisk, występujących przy przewodzeniu ciepła przez gazy, jakkolwiek nie przedstawiają one szczególnego interesu pod względem praktycznym, ma wszakże wielkie znaczenie dla fizyki teoretycznej, ponieważ dostarcza materiałów bardzo ważnych do dalszego wykończenia teorii atomistycznej gazów oraz sprawdzenia jej zasad podstawowych.

Szczególnej doniosłości w tej mierze są także zjawiska zachodzące w warstwach gazu, przylegających do powierzchni ciał stałych; dopiero w ostatnim czasie zwróciły one na siebie uwagę i zostały bliżej zbadane, chociaż po części już ze znacznie dawniejszych spostrzeżeń można poznać ich prawa, jak to pokaże się w § 5-tym.

Streszczenie ogólne poszukiwań dotychczasowych nad przewodnictwem cieplnym gazów może też być przydatne ze względu na postępy dokonane w ostatnich czasach w kierunku doświadczalnym. Ze sprawozdania tego okaże się, co wobec zawiłych kwestyj doświadczalnych i teoretycznych można uważać za rezultat pewny, oraz w jakim kierunku dalsze prace prowadzone być muszą.

§ 1.

Obliczenie według teorii kul sprężystych.

Maxwell¹⁾ pierwszy wskazał, w jaki sposób wyłomaczyć można przewodzenie ciepła przez gazy i za pomocą rozumowań

¹⁾ Maxwell, Phil. Mag. IV (20) str. 31 (1860).

teoretycznych obliczył wartość przybliżoną współczynnika przewodnictwa dla powietrza. Teoria tu znacznie wyprzedziła praktykę; przedtem bardzo było rozpowszechnione mniemanie, że ciepło wogóle przenosi się przez gazy tylko za pomocą prądów konwekcyjnych i za pomocą promieniowania; dopiero w dwanaście lat później Stefanowi¹⁾ udało się wyznaczyć metodą doświadczalną wielkość tego współczynnika.

Zgodność przynajmniej przybliżoną tych dwóch rezultatów²⁾ uważano słusznie za tryumf kinetycznej teorii gazów.

Maxwell wychodzi z tego zapytowania, że przewodzenie ciepła przez gaz polega na dyfuzji energii, t. j. na przechodzeniu cząsteczek, posiadających większą energję kinetyczną (cieplejszych) pomiędzy cząsteczki, obdarzone mniejszą energją (zimniejszej) i odwrotnie, podobnie jak dyfuzja zwykła jest przenikaniem mas chemicznych, a tarcie wewnętrzne dyfuzją pędu (ilości ruchu).

Pierwsze obliczenie, ogłoszone w r. 1860, Maxwell oparł na teorii Clausiusa, według której cząsteczki uważane są za kule sprężyste, działające na siebie wzajemnie tylko podczas zetknięcia. Gdy wszakże Clausius³⁾ wykazał niektóre niedokładności tego obliczenia, Maxwell zmienił zupełnie pierwotny rachunek⁴⁾, oparłszy go tym razem (1868) na założeniu, że cząsteczki są punktami materialnymi, odpychającymi się wzajemnie siłą odwrotnie proporcjonalną do piątej potęgi odległości; w przypadku tym rachunki zupełnie ściśle przeprowadzić się dają.

Starano się różnemi sposobami poprawić pierwotne obliczenie Maxwella, gdyż wspomniana wyżej teoria Clausiusa jest prosta i wydaje się łatwiej zrozumiałą. Zachowano wszakże przytem główne jego założenia, t. j.:

1) że ruch cząsteczek pozostaje całkiem symetryczny w każdym kierunku przestrzeni,

¹⁾ Stefan, Wien. Ber. 65 str. 45 (1872), 72, str. 69 (1875).

²⁾ W pierwszym swem obliczeniu Maxwell popełnił błąd, ponieważ nie uwzględnił do jakich jedności czasu odnosiły się liczby, przez niego używane; Clausius (Pogg. Ann. 115, str. 1 (1862), Gasth. str. 154) pomyłkę tę poprawił.

³⁾ Clausius, l. c.

⁴⁾ Maxwell, Phil. Trans. 157, str. 49 (1867); Phil. Mag. (IV) 35, str. 214 (1868); Phil. Trans. 170, str. 231 (1879).

2) że przy zetknięciu się dwóch cząsteczek przybierają one energję średnią (t. j. temperaturę) otoczenia miejsca zetknięcia.

Jako przykład najprostszy takiego rachunku służyć może sposób podany przez Boltzmann¹⁾:

Przedstawmy sobie pewną masę gazu, której cząsteczki obdarzone są pewną ilością G jednostek jakiegobądź jakości (elektryczności, pędu, ciepła i t. p.), która to ilość G ma być, przynajmniej w przybliżeniu, funkcją odległości x od płaszczyzny yz , jak np. przy przewodzeniu ciepła między dwiema płytami prostopadłemi do osi x .

Jeżeli w jedności objętości znajduje się N cząsteczek poruszających się z prędkością c , to przez element płaszczyzny AB , równoległej do płaszczyzny yz , będzie przechodziła podczas jednej sekundy w kierunku x ilość $dN = \frac{1}{2} Nc \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$ takich cząsteczek ze strony prawej na lewą, których droga tworzy kąt ϑ z osią x . Cząsteczka, która przebiegła drogę λ od czasu ostatniego zetknięcia się z inną cząsteczką, przewodzi ze sobą ilość $G(x) +$

$+\lambda \cos \vartheta \frac{\partial G}{\partial x}$, a zatem wszystkie razem będą przewodziły ilość

$dNG(x) + \cos \vartheta \frac{\partial G}{\partial x} \Sigma \lambda$ przez płaszczyznę AB z prawej strony na

lewą; w odwrotnym kierunku będzie przechodziła ilość $dNG(x) -$

$-\cos \vartheta \frac{\partial G}{\partial x} \Sigma \lambda$ tak, że pozostaje ilość $2 \cos \vartheta \frac{\partial G}{\partial x} \Sigma \lambda$, przewodzona

z prawej na lewą stronę pod kątem ϑ ; zamiast $\Sigma \lambda$ można podstawić λdN , gdzie λ oznacza średnią drogę swobodną. Całkując powyższe wyrażenie względem ϑ od 0 do $\frac{\pi}{2}$, otrzymujemy.

$$(1) \quad \frac{c \lambda N \partial G}{3 \partial x}$$

jako ilość jakości G , przewodzonej z prawej strony na lewą. Uwzględniając, że prędkości c są rozdzielone według prawa Maxwella, otrzymalibyśmy zamiast współczynnika $\frac{1}{3}$ w ostatnim wzorze liczbę 0.350271.

Jeżeli chcemy zastosować ten rachunek do tarcia wewnętrznego, np. jeżeli jedna z płyt porusza się w kierunku y , potrzeba tylko podstawić średnią ilość ruchu mv zamiast G ; otrzymamy

¹⁾ Boltzmann, Kin Gasth., str. 74.

$\frac{c\lambda Nm}{3} \frac{\partial v}{\partial x}$ jako siłę działającą na drugą płytę w kierunku y , z czego

wypływa współczynnik tarcia wewnętrzznego $\mu = \frac{c\lambda Nm}{3} = \frac{c\lambda \rho}{3}$.

Jeżeli zaś chodzi o przewodzenie ciepła, zastąpimy G energją lub ilością ciepła, przypadającą na jedną cząsteczkę, t. j. przez $mC\theta$, przyczem C jest ciepło właściwe przy stałej objętości. Wtedy otrzymujemy jako współczynnik przewodnictwa cieplnego:

$$(2) \quad k = \frac{c\lambda NmC}{3} = \frac{c\lambda \rho C}{3} = C\mu.$$

Naturalnie, te dwa zastosowania naszego rachunku nie są całkowicie prawidłowe, gdyż oczywiście rozkład prędkości c a zatem i droga swobodna λ nie są niezależne od G , jeżeli przez G rozumiemy ilość ruchu lub energję kinetyczną.

Brak ten starano się usunąć. Maxwell w pierwszym swym rachunku, uwzględniając, że tam, gdzie temperatura jest wyższa, także prędkość średnia c (którą tutaj uważaliśmy za niezależną od x) jest większa, otrzymał wzór $k = \frac{3}{2} C\mu$; Clausius¹⁾ jednak

wyказаł i Maxwell sam przyznał mu słuszność, że z rachunku takiego wynikałby ruch postępowy całej masy gazu, którą przecież przyjmowaliśmy jako nieruchomą, a zatem rezultat byłby w sprzeczności z założeniem pierwotnem.

Clausius¹⁾ i Meyer²⁾ zmienili więc rachunek, wyznaczając ilość cząsteczek N , uważaną jako zależną od wielkości x w ten sposób, aby ruch gazu wszędzie był zerem; lecz w tym razie, jak później wykazali między innymi Kirchhoff³⁾ i Boltzmann⁴⁾, ciśnienie gazu będzie nierówne w różnych jego warstwach, co oczywiście także jest niedorzecznością.

Clausius uproszczył jeszcze nieco rachunek, przyjmując równą prędkość c dla wszystkich cząsteczek, przez co otrzymał $k = \frac{5}{4} C\mu$, Meyer atoli uwzględnił rozkład prędkości według prawa Max-

wella, mniemając, że tym sposobem zupełnie ściśle przeprowadzi obliczenie; jego rezultat jest $k = 1.53 C\mu$.

Z drugiej strony Stefan¹⁾ i Lang²⁾ starali się uprościć te wywody, zadawalniając się przybliżeniem jakościowem; tym sposobem otrzymali $k = \frac{25}{12} C\mu$, i $k = \frac{3}{2} C\mu$; trochę odmienne jeszcze były obliczenia Rühlmanna³⁾ i Taita⁴⁾.

Dzięki krytyce gruntownej Boltzmanna wiemy teraz, że wszystkie te rachunki są niedokładne; nie można nawet rozstrzygnąć, który z nich najwięcej zbliża się do rzeczywistości, gdyż założenia 1) i 2) są nieściśle; przyjmując je za podstawę rachunku, popełnia się już błąd tego samego rzędu wielkości jak sam rezultat, skąd powstają potem owe sprzeczności. Chcąc wykonać obliczenie ściśle, trzeba uwzględnić, że rozkład prędkości cząsteczek przestaje być symetrycznym w razie przewodnictwa ciepła, trzeba więc wyrachować, jakie zmiany wypadła uczynić w prawie Maxwella w tym wypadku, podobnie jak to uczynimy w dalszym ciągu dla drugiej hipotezy Maxwella. Boltzmann wykonał rachunek taki co do tarcia wewnętrzznego⁵⁾ i dyfuzji gazów⁶⁾ i ten sam sposób dałby się zastosować także do przewodzenia ciepła; lecz wyniki te, otrzymane w postaci szeregów nieskończonych, tak są skomplikowane, że nie możemy ich tutaj omawiać.

Należy jednak zauważyć, że te poprawki powyższego rachunku odnoszą się tylko do wartości współczynnika n lub n' we wzorze: $k = n\mu C = n'\rho\lambda cC$, nie tracą zaś znaczenia wnioski ogólne, które można czynić co do wpływu 1) ciśnienia i 2) temperatury.

Droga swobodna cząsteczek λ , według Maxwella, ma wartość $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N s^2}$, gdzie s oznacza promień cząsteczki, mamy więc $k = \frac{n'mcC}{\pi\sqrt{2}s^2}$ gdzie tylko c i C mogą być zmienne; stąd wynika, że

¹⁾ Stefan, Wien. Ber. 47, str. 81 (1868); Pogg. Ann. 119, str. 492.

²⁾ Lang, Wien. Ber. 64, str. 485 (1871), 65, str. 415 (1872); Pogg. Ann. 145, str. 290 (1871); 147, str. 157 (1872); Einl. in d. math. Physik str. 715.

³⁾ Rühlmann, Mech. Wärmeth. II, str. 198.

⁴⁾ Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, str. 65 (1886). Boltzmann, Wien. Ber. 96, str. 891 (1887). Porów. „Prace mat.-fiz.“ I. (1888).

⁵⁾ Boltzmann, Wien. Ber. 81, str. 117 (1880), 84, str. 40, 1280 (1881).

⁶⁾ Boltzmann, Wien. Ber. 86, str. 63 (1882), 88, str. 835 (1883).

¹⁾ Clausius, l. c.

²⁾ O. E. Meyer, Gasth. str. 182, 351.

³⁾ Kirchhoff, Vorles. Wärme (IV) str. 210.

⁴⁾ Boltzmann w różnych miejscach, np. Kinet. Gasth. str. 93.

1) k jest niezależne od ciśnienia, jeżeli, jak przy zwykłych gazach poniżej ciśnienia jednej atmosfery, ciepło C jest od niego niezależne. Rezultat ten zresztą odnosi się do każdego gazu, niezależnie od tego, czy cząsteczki jego uważamy za kule sprężyste, czy za punkty odpychające się, jeżeli tylko te odpychania ograniczone są do bardzo małych odległości, t. j. do odległości małych w porównaniu z drogą swobodną;

2) ponieważ $\frac{mc^2}{2}$ równa się temperaturze, współczynnik k , lub właściwie $\frac{k}{C}$, będzie proporcjonalny do pierwiastka z temperatury bezwzględnej. Twierdzenie to atoli polega wyłącznie na hipotezie kul sprężystych, t. j. na tem, że środki dwóch cząsteczek przy spotkaniu się zbliżają się tylko aż do $2s$.

O prawdziwości tego twierdzenia można przekonać się przy pomocy bardzo prostego rozumowania. Porównajmy pewien układ cząsteczek przy temperaturze θ [w powyższym przykładzie] z drugim takim samym układem, ale przy temperaturze n razy wyższej. W obydwu przypadkach drogi cząsteczek są zupełnie identyczne, tylko że w ostatnim razie prędkość ich będzie \sqrt{n} razy większa, przeto energia, przenoszona przez płaszczyznę AB , będzie $n^{3/2}$ razy większa a różnica temperatury obu płyt n razy wyższa; współczynnik więc przewodnictwa, równający się ilorazowi tych wielkości, będzie proporcjonalny do \sqrt{n} .

§ 2.

Obliczenie według teorii piątych potęg.

Wolnym od wszelkich tych zarzutów, które Boltzmann uczynił powyżej przytoczonym rachunkom, jest drugi rachunek Maxwella¹⁾, oparty na hipotezie odwrotnych piątych potęg. Polega on na dosyć zawiłych poszukiwaniach nad zmiennością niektórych kombinacji układów prędkości ξ , η , ζ wskutek spotkań cząsteczek i wyróżnia się tem, że omija zupełnie obliczenie rozkładu prędkości.

Bardziej systematyczną jest metoda trochę odmian Boltz-

¹⁾ l. c. str. 166, uwaga ⁴⁾.

mann¹⁾, która da się zastosować także do innych praw działania; podajemy tu skrócony i uproszczony jej wywód, ponieważ w dalszym ciągu będziemy musieli się na niego powoływać.

Wychodzimy z równania zasadniczego Boltzmann²⁾, które służy do określenia rozkładu prędkości cząsteczek gazu, podlegającego jakim bądź siłom. Wyraża ono, że w każdym momencie zmiana ilości cząsteczek, znajdujących się w objętości pewnego elementu objętości, posiadających pewną prędkość (składowe ξ , η , ζ), następuje po części wskutek zetknięcia się z innymi cząsteczkami [całka po prawej stronie poniższego równania], po części wskutek tego, że niektóre cząsteczki przybywają, a inne wychodzą z tą samą prędkością (ξ , η , ζ) poza objętość elementu; a znów inne przybierają ją wskutek działania sił zewnętrznych X , Y , Z , które w dalszym ciągu przyjmujemy jako równe zero. W równaniu tem:

$$(3) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} = \\ = \iiint \iiint [f' f'_1 - f f_1] g b d\epsilon d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$$

f określa liczbę cząsteczek w jednostce objętości, obdarzonych prędkością (ξ , η , ζ); f_1 to samo względem innej prędkości (ξ_1 , η_1 , ζ_1) a f' i f'_1 wartości tych funkcji po spotkaniu się cząsteczek, t. j. jeżeli zamiast ξ , η , ζ podstawimy w funkcji f (ξ , η , ζ) wartości:

$$(4) \quad \xi' = \xi + (\xi_1 - \xi) \cos^2 \theta + \sqrt{(\eta - \eta_1)^2 + (\zeta - \zeta_1)^2} \sin \theta \cos \theta \cos \epsilon;$$

b oznacza odległość najmniejszą, aż do której przybliżyłyby się cząsteczki, gdyby zatrzymały kierunek ruchu przed spotkaniem; g jest prędkość względna (ξ_1 , η_1 , ζ_1) w odniesieniu do (ξ , η , ζ), ϵ element kątowy w płaszczyźnie do niej prostopadłej, a θ połowa kąta, utworzonego przez kierunki prędkości względnej przed zetknięciem i po zetknięciu się. Jak długo gaz cały jest nieruchomy i ma temperaturę jednakową we wszystkich częściach, f oznaczone jest przez prawo Maxwella:

$$(5) \quad f = A e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

¹⁾ Boltzmann, Kinet. Gasth., str. 184.

²⁾ Wywód tego równania znajduje się także w Natanson's Wstęp do fiz. teor., str. 422.

W przypadku ogólnym ustalonego rozkładu zmienia się wyrażenie na f , co można uwzględnić, mnożąc powyższą funkcję jeszcze przez $[1 + \alpha_1 \xi + \beta_1 \eta + \gamma_1 \zeta + \alpha_2 \xi^2 + \alpha_{12} \xi \eta + \dots]$; zwykle wystarczy ograniczyć się na wyrazach dochodzących do 3-iej potęgi prędkości składowych, wtedy współczynniki pierwszych i trzecich potęg wyrażają zmianę rozkładu wskutek przewodzenia ciepła, a drugich potęg wskutek tarcia wewnętrznego.

W naszym przypadku, w którym wszystkie gaz znajduje się w spokoju, a temperatura zmienna jest tylko w kierunku osi x , wyraz ten przyjmuje postać daleko prostszą:

$$(6) \quad f = A e^{-h^2 c^2} [1 + \alpha \xi + \beta \xi c^2],$$

gdzie c^2 wyraża w skróceniu $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$.

Że to przedstawia istotnie rozkład możliwy, t. j. trwały, dowiedzieć można, wprowadzając f tak określone w równanie Boltzmannu, przez co wartości α i β zostaną wyznaczone. Opuszczając potęgi wyższe małych wielkości α i β i uważając, że suma energii kinetycznej nie zostaje zmieniona, otrzymujemy:

$$f' f'_1 - f f_1 = A^2 e^{-h^2(c^2 + c_1^2)} [\alpha(\xi' + \xi'_1 - \xi - \xi_1) + \beta(\xi'^3 + \xi_1'^3 - \xi^3 - \xi_1^3 - \xi_1^2 \xi + \xi \eta^2 + \dots)]$$

a zapomocą równania (4) i podobnych równań dla η , ζ :

$$\xi' + \xi'_1 - \xi - \xi_1 = 0,$$

$$\xi'^3 + \xi_1'^3 - \xi^3 - \xi_1^3 = -\frac{3}{2}(\xi + \xi_1)[3(\xi_1 - \xi)^2 - g^2] \sin^2 \theta \cos^2 \theta,$$

$$\xi' \eta'^2 + \xi_1' \eta_1'^2 - \xi \eta^2 - \xi_1 \eta_1^2 = -\frac{1}{2}[9(\xi \eta^2 + \xi_1 \eta_1^2) - 3(\xi \eta_1^2 + \xi_1 \eta^2) - (\xi + \xi_1)(6\eta \eta_1 + g^2)] \sin^2 \theta \cos^2 \theta,$$

i podobnie dla $\xi \zeta^2$; pozostaje zatem pod całką pewna funkcja prędkości składowych, pomnożona przez $\sin^2 \theta \cos^2 \theta$. Całkowanie względem b i ε można wykonać niezależnie od innych zmiennych; w założeniu, że cząsteczki odpychają się siłą równą: $F = -\frac{B}{r^6}$, całka $\int f \sin^2 \theta \cos^2 \theta b db d\varepsilon$ przybiera, według Maxwella, wartość

$g^{-1} A_2 \sqrt{\frac{2B}{m}}$, gdzie $A_2 = 1.3682 \dots$ Ilość g znika zatem z wyrazu pod całką, i z tego powodu w założeniu powyższem rachunki stosunkowo tak łatwo dają się przeprowadzić. Przy całkowaniu według ξ , η , ζ , między granicami $-\infty$ i $+\infty$ znikają wszystkie wyrazy,

zawierające pierwszą lub trzecią potęgę tych zmiennych, a inne można wyrachować zapomocą wzoru:

$$(7a) \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-h^2 x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{h}}$$

i podobnych, zawierających jeszcze potęgi x^2 , a które najłatwiej otrzymać można przez różniczkowanie tego wzoru według h , tak że całka sprowadza się wreszcie do wzoru:

$$\int (f' f'_1 - f f_1) b db d\varepsilon d\xi_1 d\zeta_1 = A^2 H \left(\frac{\pi}{h}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-h^2 c^2} \left[\frac{\partial}{\partial x} \xi - 2\xi c^2 \right] \beta;$$

w którym H oznacza iloczyn $A_2 \sqrt{\frac{2B}{m}}$.

Z drugiej strony, uwzględniając zmienność wielkości A i h według osi x i zanedbując iloczyny małych wielkości $\frac{\partial A}{\partial x}$, $\frac{\partial h}{\partial x}$, α , β , otrzymujemy:

$$\xi \left(\frac{\partial A}{\partial x} - A \frac{\partial h}{\partial x} c^2 \right) e^{-h^2 c^2} = \xi \frac{\partial f}{\partial x}.$$

Oczywiście, współczynniki prędkości ξ i kombinacji ξc^2 pojedynczo muszą zniknąć, z czego wypływają warunki:

$$\frac{\partial A}{\partial x} = 5\beta H \frac{A^2}{h} \left(\frac{\pi}{h}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad \frac{\partial h}{\partial x} = 2\beta H A \left(\frac{\pi}{h}\right)^{\frac{3}{2}},$$

a więc:

$$(7) \quad \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial x} = \frac{5}{2} \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial x}, \quad \beta = \frac{1}{2AH} \left(\frac{h}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Widzimy zatem, że pod temi warunkami f (równ. 6) czyni zadose równaniu zasadniczemu, co cechuje rozkład ustalony. Możemy też wyznaczyć współczynniki w taki sposób, żeby i warunki nieruchomości gazu i przewodzenia energii były spełnione.

Przedewszystkiem gęstość gazu:

$$\rho = m \int f d\xi d\eta d\zeta,$$

a ciśnienie jego:

$$p = m \int \xi^2 f d\xi d\eta d\zeta = m \int \eta^2 f d\xi d\eta d\zeta = m \int \zeta^2 f d\xi d\eta d\zeta.$$

Z tych równań i z (7a) wypływa, że ciśnienie rzeczywiście jest jednakowe w całej masie gazu, a oprócz tego, że

$$\frac{1}{2h} = \frac{p}{\rho} = R\theta \left[\text{w tym przypadku } R = \frac{2}{3m} \right],$$

$$A = \frac{\rho}{m} \left(\frac{\rho}{2\pi p} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Nieruchomość gazu wymaga, żeby prędkość ruchu molarnego w kierunku x , t. j. $u = \frac{m}{\rho} \int \xi f d\xi d\eta d\zeta$, jakoteż podobne wyrazy dla y i z równały się zeru.

Przez to współczynnik α , dotąd nieoznaczony, określa się jako:

$$\alpha = -\frac{5\beta}{2h}.$$

Wreszcie prąd energii, zdążającej w kierunku osi x , równy wyrazowi

$$(8) \quad \frac{m}{2} \int \xi c^2 f d\xi d\eta d\zeta = \frac{5}{8} \frac{m A \beta}{h^3} \left(\frac{\pi}{h} \right)^{\frac{3}{2}}$$

przedstawia ciepło, przewodzone w tym kierunku, równo $k \frac{\partial \theta}{\partial x}$, więc współczynnik przewodnictwa cieplnego będzie:

$$(9) \quad k = \frac{5}{4} \frac{R^2 m}{H} \theta.$$

Za pomocą podobnego rachunku otrzymuje się współczynnik tarcia wewnętrznego $\mu = \frac{m R \theta}{3H}$, więc mamy wreszcie:

$$(10) \quad k = \frac{15}{4} R \mu = \frac{5}{2} C \mu,$$

ponieważ ciepło właściwe gazu jednoatomowego jest $\frac{3}{2} R$. Takie samo wyrażenie $k = \frac{5}{2} C \mu$ otrzymalibyśmy dla gazu wieloatomowego w założeniu, że energia wewnętrzna cząsteczek rozchodzi się z tą samą prędkością, jak energia ich ruchu postępowego¹⁾.

W ten sam sposób można przeprowadzić rachunki w przypadku sił nie odpychających, lecz przyciągających proporcjonalnie do $\frac{1}{r^5}$, jak tego dowiódł Czermak²⁾; różnica okazuje się tylko w wartości $g, f \sin^2 \theta \cos^2 \theta b d b d z$, która w tym razie będzie $H = 1.7103 \sqrt{\frac{2B}{m}}$.

Dla innych praw działania nie zdołano jeszcze przeprowadzić rachunku ścisłego (oprócz Boltzmann'a l. c.).

Z wzoru (9) wynika, że współczynnik k jest niezależny od ciśnienia, co zgadza się z tem, co powiedzieliśmy o wzorze (2); zachodzi wszakże ta różnica, że według powyższej teorii współczynnik ten miał być proporcjonalny nie do pierwiastka z temperatury, lecz do samej temperatury bezwzględnej.

Zobaczymy w paragrafie czwartym, o ile badania doświadczalne przemawiają za jedną lub drugą z tych teorii.

Należy wspomnieć tu jeszcze o ważnych badaniach teoretycznych Natanson'a³⁾, w których przewodnictwo ciepła uważane jest jako przypadek szczególnie rozpraszania energii, i w których oblicza się funkcję rozpraszającą lub „dysypacyjną“; niestety nie możemy tu wszakże zająć się szczegółowem roztrząsaniem tych badań, ponieważ nie są one w bezpośrednim związku z przedmiotem niniejszej pracy.

§ 3.

Doświadczenia nad przewodnictwem i jego zależnością od temperatury.

Trudności przy badaniu doświadczalnym przewodnictwa cieplnego gazów pochodzą szczególnie z dwóch przyczyn: 1) że ciała stałe, których używamy do konstrukcji aparatów, są daleko lepszymi przewodnikami, niż same gazy, „izolacja“ więc cieplna jest bardzo trudna; 2) że przewodzenie ciepła przez gazy bywa zwykle połączone z prądami konwekcyjnymi i z promieniowaniem bezpośrednim.

¹⁾ Czermak, Wien. Ber. 99, str. 723 (1883).

²⁾ Natanson, Rozpr. Ak. Krak. XXVII, XXIX; Zsch. phys. Chem. 16, str. 289, (1895); 21, str. 193 (1896) etc.

³⁾ Maxwell wskutek małego przeoczenia w rozprawie z roku 1867 otrzymał $k = \frac{5}{3} C \mu$. Boltzmann, Wien. Ber. 66, str. 352 (1872) pierwszy spostrzegł ten błąd, później także Poincaré, Compt. rendus 116, str. 1020 (1893).

Prawie wszyscy badacze posługiwali się metodą termometryczną, która ma tę niedogodność, że wymaga dokładnej znajomości ciepła właściwego substancji termometru.

Napełnione gazem naczynie N (fig. 1), w którym umieszczono ciało kształtu geometrycznie o ile możności prostego, służące zarazem jako termometr T , zanurza się wprzód w cieplej wodzie aż do ogrzania, potem w lodzie i mierzy się szybkość stygnięcia ciała termometrycznego ¹⁾. Ze znanej jego masy i ciepła właściwego oraz ze znanych rozmiarów naczynia otrzymuje się k .

Łatwo dowieść można teoretycznie i doświadczalnie, że wpływ prądów unoszących ciepło znika bardzo szybko przy rozrzedzaniu gazu; zresztą jest on wogóle bardzo nieznaczny, jeżeli warstwa gazu przewodzącego nie jest grubsza niż 2–3 mm.

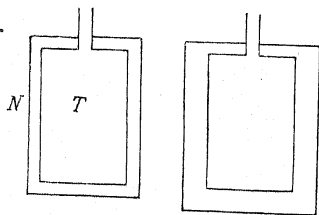


Fig. 1.

I wpływ promieniowania stosunkowo będzie mniejszy, jeżeli warstwa gazu jest cieńsza, gdyż zależy ono tylko od kształtu i wielkości ciała ogrzanego, nie zaś od rozmiarów naczynia, podczas gdy ilość ciepła przewodzonego jest do nich w stosunku odwrotnym. Wpływ ten można jeszcze zmniejszyć, używając

przyrządów metalowych zamiast szklanych, gdyż powierzchnia szkła promieniuje prawie tak samo jak ciało czarne, metalowa zaś nie wydaje ani dziesiątej części tego ciepła. Nie należy przecież zupełnie tego wpływu pomijać, jak to uczynił Stefan ²⁾ przy pierwszych badaniach nad przewodnictwem k dla różnych gazów, za pomocą przyrządu podobnego do tych, których później używał Winkelmann.

Można wszakże ten wpływ zupełnie usunąć albo za pomocą dwóch pomiarów porównawczych, przy których użyto tego samego termometru, ale w naczyniach różnych rozmiarów, albo wypompowując całkowicie gaz. Przez to oczywiście usuwa się i przewodnictwo i bada się sam wpływ promieniowania.

¹⁾ Zdaje się, że nie stosowano nigdy postępowania odwrotnego, któreby mogło przedstawiać pewne korzyści.

²⁾ l. c. str. 166, uwaga ¹⁾.

Pierwszą metodą posługiwał się Winkelmann ¹⁾, używając przyrządów metalowych kształtu walca (fig. 1), którym oczywiście łatwiej można nadać postać foremną niż naczyniom szklanym.

Pierwsze jego ²⁾ obliczenia (np. dla powietrza $k = 0.000052$ przy temperaturze 0°) z kilku przyczyn były niedokładne (niewystarczające uwzględnienie prądów, niedokładne obliczenie wartości kalorycznej termometru etc.).

Powtórzywszy później ³⁾ badania o wiele staranniej, otrzymał Winkelmann $k = 0.0000555$. Później Kutta ⁴⁾, dokonawszy ścisłego obliczenia prądu ciepła przepływającego między dwoma walcami o skończonej długości, otrzymał wynik dokładniejszy $k = 0.00005715$.

Ponieważ Grätz ⁵⁾ zarzucił Winkelmannowi niedokładność jego rachunku, przeto jeszcze raz powtórzył Winkelmann te doświadczenia w trochę odmiennej formie, używając tym razem przyrządu postaci kulistej (fig. 2). Wpływ promieniowania usunięto zapomocą wartości przewodnictwa względnego wodoru lub bezwodnika węglowego względem powietrza; znaleziono $k = 0.00005684$.

Wreszcie Müller ⁶⁾, używając jako ciała termometrycznego kuli aluminiowej osadzonej na trzonku szklanym i dającej się umieścić w dwóch naczyniach podobnego kształtu (w mniejszem koncentrycznie, a w większem ekscentrycznie), znalazł $k = 0.00005766$ [dla $\theta = 12^\circ$].

Kundt i Warburg ⁷⁾, jakoteż i Grätz ⁸⁾, którzy posługiwali się metodą drugą, używali aparatów szklanych, mających postać, wskazaną na fig. 2. Otrzymali oni dla powietrza wartość przewod-

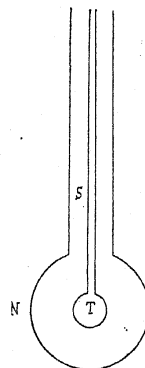


Fig. 2.

¹⁾ Winkelmann, Pogg. Ann. 156, str. 497 (1876).

²⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 44, str. 177 (1891).

³⁾ Kutta, Wied. Ann. 54, str. 104 (1895).

⁴⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 48, str. 190 (1893).

⁵⁾ Grätz, Wied. Ann. 45, str. 298 (1892); Winkelmann, Wied. Ann. 46, str. 323 (1892).

⁶⁾ Müller, Wied. Ann. 60, str. 82 (1896).

⁷⁾ Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 156, str. 177 (1875); patrz Winkelmann, Pogg. Ann. 157, str. 550 (1876).

⁸⁾ Grätz, Wied. Ann. 14, str. 232 (1881).

nictwa cieplnego znacznie mniejszą, niż Stefan i Winkelmann metodą pierwszą, t. j. 0·0000492 resp. 0·0000484.

Powstała stąd kwestja, czy ta różnica polega na błędzie jednej z metod używanych, czy tylko na błędach przypadkowych; dopiero w ostatnich latach została ona zupełnie rozstrzygnięta przez badania Müllera.

Okazało się, że po pierwsze przyjmowali oni w obliczeniu wartość 0·177 według Dulong-Petita jako ciepło właściwe szkła, podczas gdy dla szkła niemieckiego wynosi ono około 0·201. Powtórze zdaje się, że, używając pompy Geisslera, nie zdołali stworzyć próżni wystarczającej, tak że ilość ciepła, którą przypisywali samemu promieniowaniu, była za wielka wskutek przewodzenia pozostałych resztek gazu.

Jako dowód, że termometr ostygiał tylko wskutek promieniowania, uważali oni to, że szybkość ostygania jego była prawie niezależna od wielkości naczynia zewnętrznego i od jakości zawartego w nim gazu. Tymczasem i w gazach nadzwyczaj rozrzedzonych podobne muszą zachodzić zjawiska, tak że dowód ów nie jest wystarczający, jak to wykażemy w paragrafie piątym.

Istotnie Müller dowiódł, że nawet w próżni wytworzonej tym sposobem zapomocą pompy Geisslera musi zachodzić znaczne jeszcze przewodzenie ciepła, gdyż, używając potem pompy Sprengela daleko lepszej konstrukcji, spozstrzegł jeszcze znaczne zmniejszenie szybkości ostygania:

Czas ostygania od 45° do 8° w wodorze przy ciśnieniu atmosferycznym	465 sek.
Czas ostygania od 45° do 8° w wodorze w próżni Geisslera	1052 „
Czas ostygania od 45° do 8° w wodorze w próżni Sprengela	1158 „

Ze swoich doświadczeń, ulepszonych pod temi dwoma względami, otrzymał Müller $k = 0·0000557$ zupełnie zgodnie z liczbami podanymi przez Winkelmanna.

Zawsze jednak pewien zarzut trzeba uczynić także i tym badaniom ze względu na wpływ trzonka S , na którym jest osadzone naczynioko termometru. Oczywiście naczynioko termometryczne powolniej będzie ostygalo aniżeli trzonek, ciepło bowiem z niego będzie uchodziło nie tylko przez promieniowanie (s) i przez przewo-

dzenie bezpośrednie ze strony gazu (kl), ale także przez przewodzenie przez trzonek do naczynia zewnętrznego (g) i także do gazu otaczającego, jeżeli spadek ciepła nie jest ten sam, co w gazie (g').

Cała strata ciepła — $cm \frac{\partial \theta}{\partial t}$, gdzie c oznacza ciepło właściwe, m masę naczynioka termometru, równa się więc ilości ciepła: $(kl + s + g + g') \theta$. Przez całkowanie otrzymuje się

$$\frac{\log \theta_1 - \log \theta_2}{t_2 - t_1} = \frac{kl + s + g + g'}{cm}$$

co dla skrócenia nazwiemy v .

W zupełnej próżni będziemy mieli

$$v_s = \frac{s + g}{cm},$$

więc

$$[v - v_s] cm = kl + g'.$$

Wielkość l można obliczyć z kształtu i rozmiarów naczynia, wynosi ona np. dla termometru i naczynia kształtu kulistego:

$$l = \frac{2\pi r_1 r_2}{r_2 - r_1},$$

możnaby zatem znaleźć k , gdyby się znało g' , ilość ciepła przewodzonego przez trzonek do gazu. Ta jednak w powyższych obliczeniach została zaniedbana, co mogłoby spowodować jeszcze pewien błąd, który dałby się ominąć przy użyciu aparatów, zbudowanych nakształt fig. 3 a.

W tym razie oczywiście g' będzie zerem, gdyż po krótkim upływie czasu nie będzie różnicy temperatury między trzonkiem a gazem.

Inny sposób zmniejszenia wielkości tego błędu polega na powiększeniu ilości ciepła przewodzonego kl przez użycie np. termometrów i naczyń walcowych z wąską przestrzenią, jak na fig. 3 b. Ale w takim razie trzeba będzie uwzględnić małą różnicę temperatur pomiędzy wewnętrzną a zewnętrzną powierzchnią naczynia. Zupełnie usuwa się ten błąd w doświadczeniach na sposób Winkelmanna (fig. 1), w których g' zawsze jest zerem.

Oprócz tych metod termometrycznych mamy jeszcze inny sposób mierzenia przewodnictwa, polegający na tem, że drut, umocowany w kierunku osi rury szklanej zanurzonej w lodzie, zostaje ogrzany przez prąd elektryczny. Gdy ustali się rozkład tempera-

tury, wtedy ciepło wytworzone w druciku, które można obliczyć z jego oporu i z natężenia prądu, będzie równe ciepłu przewodzonemu przez gaz do ścian rury. Znając temperaturę drutu, którą znajdujemy ze zmiany oporu jego, można obliczyć k , poznawszy wprzód z doświadczeń podobnych w próżni wpływ samego promieniowania.

Bardzo wiele istnieje prac tego rodzaju ¹⁾, lecz oprócz pracy Schleiermachersa niewiele z nich da się użytkować dla naszego przedmiotu, gdyż zwykle podejmowano je w innym celu. Z pracy Schleiermachersa wypływałoby $k = 0.0000562$ dla powietrza (przy temperaturze 0°), co się zgadza jaknajlepiej z wynikiem Winkelmann'a i Müllera.

Zbadanie zależności przewodnictwa od temperatury jest jeszcze trudniejsze niż oznaczenie samego współczynnika; dokładność rezultatów dotychczas otrzymanych, zdaje się być niewystarczającą do ścisłego sformułowania tej zależności.

Grätz ²⁾ starał się wykryć tę zależność zapomocą powyżej opisanego przyrządu szklanego, obserwując szybkość ostygnięcia termometru, podczas gdy naczynie zanurzone było w lodzie lub w gotującej się wodzie. Podał on dla powietrza liczbę $\beta = 0.0018$ we wzorze $k = k_0[1 + \beta\theta]$,

lecz nie można przypisać większej wagi temu rezultatowi, gdyż Winkelmann ³⁾ wykazał szczegółową krytykę, że spostrzeżenia Grätz'a tak dalece nie wystarczają do obliczenia tego β , iż możnaby równie dobrze dziesiątą część tej liczby z nich wyczytać, zwłaszcza, że dwa używane przyrządy dawały rezultaty bardzo odmienne.

Przyrządów metalowych Winkelmann'a nie można było użyć

¹⁾ Schleiermacher, Wied. Ann. 34, str. 623 (1888). Bottomley, Rep. Brit. Ass. 1884, str. 623. Rivière, Ann. de l'Ecol. norm. 133, t. str. 281 (1884), Journal de Phys. (2). III str. 478. Kohlrausch, Wied. Ann. 33, str. 50 (1888). Ayerton and Kilgour, Phil. Trans. 183, str. 371 (1892).

²⁾ Grätz, l. c. str. 177, uwaga 9).

³⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 14, str. 534 (1881); Grätz, tamże str. 51.

w wyższej temperaturze, musiały więc być użyte w tym celu aparaty szklane ¹⁾. Różniły się one od aparatów fig. 2 tem, że kula termometru była znacznie większa; warstwa gazu więc była stosunkowo cienka, a trzonek krótki.

Prawda, że g' tym sposobem bardzo było zmniejszone, ale g musiało być bardzo wielkie (około $\frac{1}{4}$ całej ilości ciepła), co może spowodować znaczny błąd, jeżeli przewodnictwo szkła i rtęci zmienia się z temperaturą.

I rachunek był odmienny: wpływ promieniowania został usunięty zapomocą doświadczeń porównawczych nad powietrzem i wodorem, w założeniu, że zależność przewodnictwa od temperatury w tych dwóch gazach jest taka sama. Oznaczając tedy litery odnoszące się do powietrza i wodoru w temperaturze 0° i 100° odpowiednimi znakami, mamy cztery równania:

$$\begin{aligned} v_{0p} \cdot c_0 m &= k_{0p} l + s_0 + g_0 + g'_{0p}, & v_{0w} c_0 m &= k_{0w} l + s_0 + g_0 + g'_{0w} \\ v_{100p} c_{100} m &= k_{100p} l + s_{100} + g_{100} + g'_{100p}, & & \\ v_{100w} c_{100} m &= k_{100w} l + s_{100} + g_{100} + g'_{100w}. & & \end{aligned}$$

Stąd, opuszczając g' :

$$(11) \quad \frac{c_{100}(v_{100w} - v_{100p})}{c_0(v_{0w} - v_{0p})} = \frac{k_{100w} - k_{100p}}{k_{0w} - k_{0p}} = \frac{k_{100}}{k_0}.$$

Winkelmann otrzymał tym sposobem dla powietrza i wodoru $\beta = 0.00277$, dla innych gazów współczynniki jeszcze znacznie większe [np. CO_2 : 0.00497, C_2H_4 : 0.00575 etc.].

Oczywiście wielka niedogodność tej metody wynika stąd, że hipoteza równości współczynników β dla powietrza i wodoru nie jest stwierdzona. Sam Winkelmann zauważył, że jeżeli to założenie nie jest prawdziwe, to powyższy rachunek nie da współczynnika β średniej wielkości, ale prawdziwa wartość jego będzie dla powietrza i dla wodoru albo większa albo mniejsza.

Z tego powodu Winkelmann próbował także innego sposobu badań ²⁾, porównyując spostrzeżenia nad dwoma przyrządami różnych rozmiarów. Lecz metoda taka jest zupełnie niedokładna, jak tego dowiódł Eichhorn ³⁾ tak, że wyniki tym sposobem znalezione $\beta = 0.00269$ dla powietrza, 0.00288 dla wodoru, nie mają znaczenia.

¹⁾ Winkelmann, Pogg. Ann. 157, str. 497; 159, str. 177 (1876).

²⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 1, str. 63 (1877).

³⁾ Eichhorn, Wied. Ann. 40, str. 697 (1890) wykazuje mylność przeciwnego mniemania Wüllnera (Lehrb. III, str. 347).

Później powtórzył Winkelmann¹⁾ te badania, używając przyrządów tej samej postaci i także postaci, jak na fig. 2, używanej przez Grätza, i otrzymał z pierwszych za pomocą (11): $\beta = 0.00208$, z drugich $\beta = 0.00142$. Różnicę tę wyjaśnia opuszczeniem w obliczeniach wielkości g' , które w przyrządach Grätza wywierają może wpływ znacznie większy; liczbę 0.00208 uważa za prawdziwą i mniema, że rezultat dawniejszy spowodowało błędne oznaczenie temperatury gorącej wody. Podobnej wielkości jest $\beta = 0.002045$, otrzymane przez Eichhorna²⁾, według tej samej metody.

Aby się uwolnić od wyżej wymienionej hipotezy, Winkelmann³⁾ wykonał jeszcze jeden szereg doświadczeń, używając dwóch termometrów, połączonych z szerszym lub węższym naczyniem.

Wtedy w zupełnie ten sam sposób, jak otrzymaliśmy równanie (11), znajdziemy:

$$\frac{k_{100}}{k_0} = \frac{c_{100}(v_{100,1} - v_{100,2})}{c_0(v_{0,1} - v_{0,2})},$$

Otrzymuje się tym sposobem wartość β dla wodoru mniejszą nieco niż dla powietrza, lecz wartości tego współczynnika, znalezione zapomocą dwóch przyrządów, nie zgadzają się; jeden daje zawsze wartości o 14—20% mniejsze niż drugi; Winkelmann sam przyznaje, że to nie może pochodzić od błędów przypadkowych, ale wyjaśnić tego nie umie.

Wobec tego wartościom średnim $\beta = 0.00190$ dla powietrza, $\beta = 0.00175$ dla wodoru, $\beta = 0.00401$ dla CO_2 wielkiej wagi przypisać nie można, gdyż zachodzi możliwość, że w tych obliczeniach kryją się jeszcze jakieś błędy systematyczne. Różnica między wartościami temi a dawniejszemi jest większa niż się wydaje według cyfr, gdyż przypuszczając, że znaleziony tu stosunek wielkości β dla powietrza i wodoru jest prawdziwy, trzeba by powiększyć dawniejsze liczby jeszcze blisko o 10% (dla powietrza).

Próbował Winkelmann⁴⁾ jeszcze innego sposobu, ulepsząc metodę Christiansena⁵⁾, polegającą na tem, że krążek mie-

¹⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 19, str. 649 (1838).

²⁾ Eichhorn, l. c. str. 181, uwaga ³⁾.

³⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 44, str. 177, 429 (1891).

⁴⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 29, str. 107 (1886).

⁵⁾ Christiansen, Wied. Ann. 14, str. 23 (1881); 19, str. 382 (1883). Krytyka jego doświadczeń u Winkelmanna, Wied. Ann. 20, str. 355 (1885).

dziany umocowany w środku między dwoma podobnymi krążkami utrzymywanymi w temperaturach 0° i 100°, przyjmuje nie średnią temperaturę 50°, lecz trochę wyższą, a to dlatego, że przewodnictwo zwiększa się w wyższej temperaturze. Ale i tym sposobem nie osiągnięto zadawalniających rezultatów. Winkelmann sądzi, że polega to w części na zachodzących między krążkami prądach konwekcyjnych, których usunąć nie mógł, gdyż nie można było wypompować przyrządu.

Niepewność, którą z tych liczb należy uważać za najlepszą, powiększyła jeszcze wyżej wspomniana praca Schleiermachersa. Wartości $\beta = 0.00281$, 0.00275, 0.00548 dla powietrza, H_2 i CO_2 , które on obliczył ze spostrzeżeń wykonanych przy temperaturach 0° i 100°, zbliżają się znów wielkością do znalezionych w pierwszej pracy Winkelmanna.

Metoda ta zdaje się być jeszcze najlepszą, gdyż nie podlega błędowi, pochodzącym ze zmienności ciepła właściwego, przewodnictwa szkła i t. d., ale należałoby ją jeszcze ulepszyć ze względu na pewne zjawiska, o których będzie mowa w § 5-ym.

§ 4.

Porównanie teorii i doświadczeń.

Dla porównania teorii i doświadczenia w odniesieniu do współczynnika k , możemy uwzględnić jedynie rachunek Maxwella, dający $k = \frac{5}{2} C\mu$ (równ. (10)), gdyż wszystkie inne wzory, wyprowadzone z teorii Clausiusa, nie są, jak to wyżej wykazano (§ 1), uzasadnione. Wzór ten w założeniu $\mu = 0.000170$, $C = 0.170$ daje dla powietrza $k = 0.0000732$, podczas gdy wartość tego współczynnika według najlepszych powyżej opisanych badań wynosi 0.000057 (przy temperaturze 0°).

Jeżeli nie chcemy zadowolnić się zgodnością przybliżoną, musimy zbadać, z jakiej przyczyny może pochodzić różnica pomiędzy teorią a doświadczeniem:

1) albo prawo działania między cząsteczkami jest inne niż

$F = -\frac{B}{r^6}$, wtedy współczynnik $\frac{5}{2}$ zmienia się, albo:

2) założenie, że energia wewnętrzna cząsteczek przenosi się z taką samą prędkością, jak energia ruchu postępowego, nie odpo-

przyjmując, że energia ruchu postępowego zostaje przewodzona według przedtem wspomnianych praw przewodzenia, energia E_i zaś tylko przez dyfuzję analogiczną do dyfuzji chemicznej. Naturalnie, teoretycznie to uzasadnienie nie jest zadawalniające, ponieważ opiera się na mylnych podstawach wzoru (2), a wartości obliczone także niezbyt dobrze się zgadzają ze znalezionemi.

Możnaby zresztą owe niezgodności między teorią a doświadczeniem wyjaśnić równie dobrze przy pomocy hipotezy, że stopień, w którym energia E_i uczestniczy w przewodnictwie, zależy od liczby atomów, a nawet od sposobu ich połączenia w cząsteczkach. Na przykład wzór

$$k = b\mu C$$

dla gazów dwuatomowych, oraz

$$k = b\mu C \cdot \frac{E_p + \frac{3}{4} E_i}{E_{tot}}$$

dla wieloatomowych zgadzały się dosyć dobrze z powyższemi liczbami.

Dla rozstrzygnięcia tych pytań należałoby przedewszystkiem zbadać gazy jednoatomowe, a potem ponownie więcej gazów wieloatomowych, gdyż liczby powyższe pochodzą z pierwszych niezbyt dokładnych doświadczeń na tem polu. Na szczęście, co do pierwszego punktu nie jesteśmy teraz ograniczeni do doświadczeń nad parą rtęci, wymagających skomplikowanych przyrządów, gdyż poznaliśmy gazy jednoatomowe: argon, hel, krypton, dla których stosunek ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości jest $\alpha = \frac{2}{3}$, więc energia $E_i = 0$. Zbadanie tych gazów pozwoli poznać wartość współczynnika n we wzorze $k = nC\mu$; a z tego możnaby wysnuć dalsze wnioski co do powyższego pytania o uczestniczeniu energii wewnętrznej cząsteczek w przewodzeniu ciepła.

Drugim punktem, co do którego możemy przeprowadzić porównanie teorii z doświadczeniem, jest zależność przewodnictwa od temperatury.

Według teorii kul sprężystych miałyby być

$$k = k_0 \sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}},$$

co w przybliżeniu można także napisać w postaci

$$k = k_0 (1 + \beta\theta),$$

gdzie $\beta = 0.00183$, a według teorii potęg piątych $k = k_0 \frac{\theta}{\theta_0}$, więc $\beta = 0.00366$ lecz tylko w założeniu, że ciepło właściwe C jest niezależne od temperatury. Badania Regnaulta, Wüllnera, Wiedemanna wykazały, że w taki sposób zachowuje się powietrze, H_2 , N_2 , O_2 , CO ; znaczną jednak jest zmienność ciepła C w gazach CO_2 , C_2H_4 , NH_4 i t. d.

Podajemy tu wartości obliczone na $\frac{k_{100}}{k_0}$, przy uwzględnieniu tej zmienności współczynnika C , według teorii Clausiusa i Maxwella, jakoteż wartości, obliczone według wzoru (10), zapomocą wielkości $\frac{\mu_{100}}{\mu_0}$, znalezionych przez Obermayera, w zestawieniu ze spostrzeżeniami Winkelmann'a i Schleiermachera dla kilku gazów ¹⁾:

	$\frac{C_{100}}{C_0}$	$\frac{k_{100}}{k_0}$ oblicz. według		$\frac{\mu_{100}}{\mu_0}$	$\frac{k_{100}}{k_0}$ obl.	$\frac{k_{100}}{k_0}$ znalezione przez		
		teorii Clausiusa	Maxwella			Winkelmann'a (1876)	Winkelmann'a (1891)	Schleiermachera
powietrze	1.000	1.169	1.366	1.274	1.274	1.277	1.190	1.281
H_2	1.000	1.169	1.366	1.249	1.249	1.277	1.175	1.275
CO_2	1.124	1.314	1.536	1.348	1.511	1.580	1.401	1.549
N_2O	1.149	1.343	1.570	1.345	1.541	1.447		
C_2H_4	1.310	1.531	1.790	1.350	1.767	1.611		

Zdaje się więc, że zmienność współczynnika k nie odpowiada ani teorii kul sprężystych ani prawu potęg piątych, lecz wartościom średnim między temi granicami leżącym. Nie zadziwia to tak dalece, gdyż wiemy, że i współczynnik tarcia wewnętrznej zachowuje się w sposób podobny, jak to pokazują wartości $\frac{\mu_{100}}{\mu_0}$; ale należałoby się spodziewać przynajmniej, że współczynniki obliczone we-

¹⁾ Częściowo według Wüllnera, Wied. Ann. 4, str. 321 (1878).

dług wzoru (10) [zapomocą empirycznie znanej zmienności $\frac{\mu_{100}}{\rho_0}$] będą odpowiadały rzeczywistości. Porównanie kolumn V i VI zdaje się za tem przemawiać, ale rzeczywiste wyznaczenie empiryczne tych wielkości tak dalece jest niepewne, że nie można jeszcze orzec pod tym względem nic stanowczego.

Wiele było sporów co do kwestji, jak wytłumaczyć można ten fakt, że k i μ okazują większą zmienność niż pierwiastek z temperatury. Z teorii kul sprężystych opierającej się na wzorze

$$\mu = \frac{\rho l \rho}{3}$$

wynikałoby, że droga średnia λ zwiększa się z podwyższeniem temperatury, co według

$$\lambda = \frac{1}{N\pi s^2 \sqrt{2}}$$

możliwe jest tylko, jeżeli wielkość cząsteczek s [t. j. najmniejsza odległość, aż do której środki ich mogą się zbliżyć] się zmniejsza.

Możnaby sobie wytłumaczyć to dla gazów wieloatomowych przez przyjęcie, że skupienie atomów nie jest bezwzględnie stałe; rozstępują się one cokolwiek przy uderzeniu z inną gromadą atomów i to tem więcej, im większą jest siła uderzenia (więc temperatura wyższa). Dla gazów jednoatomowych trzeba by jednak przypuścić, że nie są one kulami bezwzględnie odpornymi, lecz odkształcają się i to tem bardziej, im większą jest szybkość zderzających się mas.

Atoli przypuszczenie to znaczy oczywiście to samo, jak gdyby działały atomy na siebie siłami odpychającymi, odwrotnie proporcjonalnymi do jakiejś funkcji odległości. Istotnie między hipotezą kul sprężystych a hipotezą potęg piątych niema żadnej zasadniczej różnicy; różnią się one tylko tem, że cząsteczki Clausiusa są zupełnie „twarde“, a cząsteczki Maxwella „miękkie“, t. j. więcej lub mniej odporne. Wprowadzając potęgę odmienne od piątej, można otrzymać inne stopnie odporności (więc i inne β), jednakże rachunek staje się wtedy daleko trudniejszy.

Nadzwyczaj ważnym byłoby z tego powodu zbadanie wyżej wymienionych gazów jednoatomowych, ponieważ dla nich odpadają wszelkie komplikacje, wynikające wskutek budowy atomowej czą-

steczek, które trzeba uwzględnić przy zbadanych dotąd gazach wieloatomowych.

Schleiermacher¹⁾ wykonał wprawdzie już taką pracę nad parą rtęci ($\beta = 0.0074$ przy 200°), a Koch²⁾ podobnie nad tarcieciem wewnętrznem, lecz z różnych przyczyn nasuwają się znaczne wątpliwości co do pewności otrzymanych wyników. Co do cząsteczek gazów wieloatomowych należy przypuścić, uwzględniając wyżej wymienione liczby doświadczalne a także owe rozważania co do uczestniczenia energii E_i w przewodzeniu ciepła, że nie działają one weale tą samą siłą $\frac{1}{\rho^n}$ jak pojedyncze atomy³⁾, lecz w spo-

sób skomplikowany, zależny od liczby atomów skupionych, a może także od rodzaju ich skupienia.

Bardzo prosta teoria kinetyczna tych zjawisk staje się pozornie bardziej skomplikowaną przez takie rozważania, ważność ich wszakże polega na tem, że będzie można wnioskować z nich o siłach, działających między cząsteczkami i o budowie atomowej cząsteczek.

§ 5.

Zależność od ciśnienia gazu.

Nie wspominaliśmy dotąd o ważnej konsekwencji teoryj kinetycznych, że współczynnik przewodnictwa ciepła, tak samo jak i współczynnik tarcia wewnętrznego, nie powinien zależeć od ciśnienia gazu (jeżeli C od niego nie jest zależne).

Rezultat ten jest bardzo zadziwiający⁴⁾; a to, że się sprawdza, stanowi bardzo ważny argument na korzyść tych teoryj.

Co do przewodnictwa już Stefan⁵⁾ wykazał, że nie można zauważyć zmiany jego między ciśnieniem 760 a 428 mm. ale w ob-

¹⁾ Schleiermacher, Wied. Ann. 36, str. 346 (1889).

²⁾ Koch, Wied. Ann. 19, str. 587 (1883).

³⁾ Chcąc wytłumaczyć dysocjację, wartościowość chemiczną, krystalizację etc., trzeba zmienić to przypuszczenie nawet dla pojedynczych atomów, przyjmując, że siły te nie są symetryczne.

⁴⁾ Maxwell, sam z początku wątpił, czy ten rezultat może się zgadzać z rzeczywistością. W rozprawie z r. 1860 mówi on: „Such a consequence is very startling and the only experiment I have met with on the subject does not seem to confirm it“.

⁵⁾ Stefan, Wien. Ber. 72, str. 74 (1875).

szerniejszych daleko granicach dowiódł tego Winkelmann¹⁾. Używając termometrów szklanych opisanych w § 3, nie zauważył zmiany czasu stygnięcia większej niż ta, która mogła wynikać z błędów przypuszczalnych, chociaż ciśnienie gazu (t. j. powietrza i etylenu), zostało zmniejszone z 760 na 10 mm.

Przy ciśnieniu kilku milimetrów następuje jednak znaczne zmniejszenie, jak już spostrzegli Kundt i Warburg, i to tem znaczniejsze, im większe jest rozrzedzenie tak, że można przypuścić, że przewodzenie w próżni całkowitej jest zerem. Powstaje pytanie: na czem polega ta sprzeczność z teorią i co uczynić należy, aby teorię uzgodnić z rzeczywistością?

Możnaby mniemać, iż sprzeczność pochodzi stąd, że przyjmowaliśmy λ jako nieskończenie małe i kładliśmy $\frac{d\theta}{d\lambda}$ zamiast $\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda}$ ²⁾, co tem mniej będzie uzasadnione, im większe λ , im większe więc rozrzedzenie; ale łatwo można się przekonać, że ta okoliczność nie mogłaby jeszcze, przy ciśnieniach obserwowanych, wywrzeć żadnego wpływu.

Przyczyna tych zjawisk zdaje się polegać na tem, że w bliskości ścian naczynia napełnionego gazem zachodzą szczególnie zmiany przewodzenia, które nazwałem „skokiem temperatury“³⁾.

Przypatrzmy się figurze 4-iej⁴⁾ przedstawiającej jednostajny spad temperatury w gazie przewodzącym (*AB*).

W pewnym punkcie *P* temperatura jest wyznaczona przez średnią energję cząsteczek przelatujących od strony *A*, t. j. zimniejszych, i od strony *B*, t. j. cieplejszych. Jeżeli jednak w przestrzeni na prawo od linii *MM* zastąpimy gaz ciałem stałym o temperaturze odpowiadającej temperaturze *P*, to trzeba odrzucić wpływ owych cieplejszych cząsteczek (*BP*), bo cząsteczki odbite od powierzchni ściany *MM* nie mogą mieć wyższej temperatury niż *P*. Wynika stąd, że i średnia temperatura gazu w punkcie *P* będzie musiada być niższą niż przedtem, będzie więc istniała skończona różnica

¹⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 11, str. 474 (1880).

²⁾ Np. przy wyprowadzeniu wzoru (1), ponieważ opuszczaliśmy potęgę wyższe ilości $\lambda^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}$ i t. d. i podobnie w teorii Maxwella, choć tu trudniej dostrzec to założenie.

³⁾ Smoluchowski, Wied. Ann. 64, str. 101 (1897).

⁴⁾ Rozniary jej są nadzwyczaj przesadzone; γ jest rzędu wielkości drogi swobodnej λ (zob. dalej).

między temperaturą ściany a gazu przylegającego do niej [naturalnie wtedy tylko, jeżeli istnieje spad temperatury w gazie]. Temperatura przybierze bieg *CP*, a różnica ta powiększy się jeszcze w rzeczywistości przez to, że cząsteczki, odbijające się od ściany *MM*, nie przyjmą natychmiast już przy pierwszym uderzeniu o nią całkowicie temperatury tej ściany.

Wogóle przebieg temperatury nie będzie odpowiadał linii prostej, ale krzywej (kształtu *CP*). Obliczyłem przybliżony jej kształt

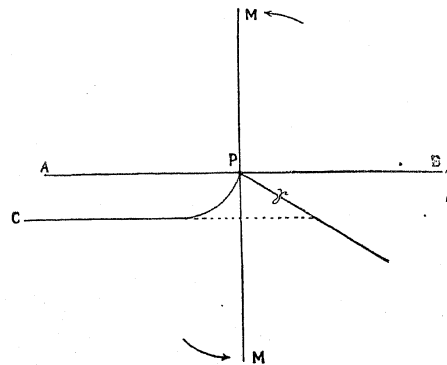


Fig. 4.

na podstawie teorii Clausiusa (w założeniu jak w rozdziale pierwszym), lecz ponieważ wszystkie zarzuty czynione tamtem obliczeniom odnosiłyby się także do tego rachunku, wolę trzymać się tu teorii Maxwella, pomimo, że będziemy musieli wprowadzić znów inne uproszczenia, zaniedbując zmianę wyrazu (6) wyrażającego rozkład prędkości, która musi nastąpić w bliskości ściany.

Odpowiada to zupełnie rachunkowi Maxwella w rozprawie¹⁾, w której obliczeniem stwierdził, że gaz będący w ruchu nie będzie całkiem przylegał do ściany, lecz będzie się nieco ślizgał wzdłuż niej; zjawisko to, odkryte przez Kundta i Warburga²⁾, jest całkiem analogiczne do powyższego.

¹⁾ Maxwell, Phil. Trans. 1 (1879). Scient. Pap. II, str. 681.

²⁾ Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 155, str. 337 (1875).

Możemy sobie wyobrazić, że ściana jest w części zupełnie gładka (odbijająca), w części zaś zupełnie szorstka tak, że z N cząsteczek wpadających na nią, $(1 - \varepsilon)N$ cząsteczek odbije się z tą samą prędkością więc i z tą samą energią, którą miały przed uderzeniem, a εN cząsteczek przyjmie temperaturę ściany i będą się rozchodziły regularnie we wszystkich kierunkach. Te ostatnie według Maxwella możemy uważać absorbowanymi. Co do wielkości ε nie robimy żadnego założenia; przeciwnie, doświadczenia nasze będą służyły do jej wyznaczenia.

Cała masa przewodzona ze strony lewej na prawą przez przekrój zupełnie bliski ścianom jest $\rho_1 \bar{\xi}_1$, co równa się masie $\rho_2 \bar{\xi}_2$ przewodzonej w odwrotnym kierunku, a ta znów składać się będzie z przepływu mas $(1 - \varepsilon)\rho_1 \bar{\xi}_1$ odbitych i $\varepsilon \rho_2 \bar{\xi}_2'$ absorbowanych cząsteczek. W podobny sposób utworzymy równanie dla przepływu energii według wzoru (8).

Mamy więc:

$$\begin{aligned} \rho_2 \bar{\xi}_2 &= (\varepsilon - 1) \rho_1 \bar{\xi}_1 + \varepsilon \rho_2 \bar{\xi}_2' \\ \rho_2 \bar{\xi}_2 c_2^2 &= (\varepsilon - 1) \rho_1 \bar{\xi}_1 c_1^2 + \varepsilon \rho_2 \bar{\xi}_2' c_2'^2. \end{aligned}$$

Średnie wartości $\rho_2 \bar{\xi}_2$ i t. p. w taki sam sposób trzeba obliczyć jak przy wzorze (8) z tą tylko różnicą, że całkowanie względem ξ przy cząsteczkach przylatujących t. j. opatrzonych znakiem 1 uskutecznia się między granicami 0 i $+\infty$, a przy odlatujących i absorbowanych między 0 i $-\infty$. Otrzymuje się w ten sposób wzory:

$$\begin{aligned} \rho_2 \bar{\xi}_2 &= -A \frac{\pi}{2h^2}, & \rho_1 \bar{\xi}_1 &= +A \frac{\pi}{2h^2}, & \rho_2 \bar{\xi}_2' &= -A' \frac{\pi}{2h'^2}, \\ \rho_2 \bar{\xi}_2 c_2^2 &= -A \left[\frac{\pi}{h^3} + \frac{5\beta}{8h^3} \left(\frac{\pi}{h} \right)^{3/2} \right], & \rho_1 \bar{\xi}_1 c_1^2 &= A \left[\frac{\pi}{h^3} - \frac{5\beta}{8h^3} \left(\frac{\pi}{h} \right)^{3/2} \right], \\ \rho_2 \bar{\xi}_2' c_2'^2 &= -A' \frac{\pi}{h'^3}, \end{aligned}$$

[ponieważ przy absorbowanych $\beta = 0$].

Wprowadzając te wyrazy do powyższych wzorów i rugując A' , otrzymujemy:

$$\frac{1}{h'} - \frac{1}{h} = \frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{5\beta}{8h^3} \left(\frac{\pi}{h} \right)^{3/2}.$$

Zważając, że $\frac{1}{2h'} = R\theta_0$, $\frac{1}{2h} = R\theta$, gdzie θ_0 oznacza temperaturę ściany, mamy za pomocą wzoru (8) lub (7):

$$(13) \quad \theta_0 - \theta = \frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{15}{16} \frac{\mu \sqrt{2\pi} \partial \theta}{\sqrt{pp} \partial x}.$$

Łatwiej się zorientujemy, gdy wprowadzimy w rachunek średnią drogę

$$\lambda = \frac{3}{4} \mu \sqrt{\frac{2\pi}{pp}}$$

według Clausiusa, choć właściwie tym sposobem mieszamy obie teorie (gdyż teoria piątych potęg Maxwella nie zna żadnego λ). Wtedy jest

$$(14) \quad \theta_0 - \theta = \frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{5}{4} \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} = \left[\frac{5}{4} + \frac{5}{4} \frac{\eta}{1 - \eta} \right] \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x},$$

jeżeli $(1 - \varepsilon)$ nazwiemy η .

Według rachunków opartych na teorii kul sprężystych otrzy-
małem ¹⁾:

$$(15) \quad \theta_0 - \theta = \left[0.70 + \frac{4}{3} \frac{\eta}{1 - \eta} \right] \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x},$$

t. j. wyrażenie zupełnie podobne, lecz o mniejszym nieco współczynniku. Różnicy tej na razie nie potrzebujemy uwzględniać, gdyż i tak nie jesteśmy jeszcze w stanie sformułować matematycznie dokładnie wpływu ścian ciał stałych, a założenia powyższego rachunku są tylko przybliżone. Musimy przeto zadowolnić się tym wynikiem jakościowo dokładnym.

W tym razie η służy do określenia wyżej wspomnianego założenia, że temperatura θ cząsteczek opuszczających powierzchnię ciała stałego nie będzie równą temperaturze θ_0 tejże, lecz temperaturze pośredniej

$$(16) \quad \theta = \frac{\theta_m + \eta \theta_0}{1 + \eta}$$

między nią a temperaturą średnią θ_m cząsteczek przed uderzeniem o ścianę.

Gas, przylegający do ściany, nie będzie więc miał temperatury tej ściany, lecz mieć będzie temperaturę trochę niższą; różnicę wyraża wzór

¹⁾ Smoluchowski, Wien. Ber. 107, str. 304 (1898).

$$(17) \quad \theta_0 - \theta = \Delta\theta = \gamma \frac{\partial\theta}{\partial x},$$

podany już przez Poissona, który jednak stosował go w innym znaczeniu i w inny sposób starał się go uzasadnić. Ten wzór wyraża, że gaz przylegający do ściany będzie miał taką temperaturę, jak gdyby ta ściana (o temperaturze θ_0) była odsunięta jeszcze o odległość γ (fig. 4), przyczem

$$\gamma = \frac{2 - \epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{5}{4} \lambda.$$

Trzeba jednak zauważyć, że obliczenia te przestają być ważne, gdy λ będzie wielkością tego rzędu, co grubość warstwy gazu.

Jaki będzie wpływ tego zjawiska na przewodzenie ciepła np. przez gaz między dwiema płytami równoległymi, znajdującymi się w odległości λ ? Oczywiście taki, że zamiast ilości $k \frac{\theta_1 - \theta_2}{\lambda}$ będzie

przechodziła tylko ilość $k \frac{\theta_1 - \theta_2}{\lambda + 2\gamma}$; nastąpi więc zmniejszenie ilości ciepła przewodzonego w stosunku $\left(1 + \frac{2\gamma}{\lambda}\right)$. Można stąd wysnuć trzy wnioski, które doświadczalnie muszą się dać sprawdzić, jeżeli powyższa teoria jest prawdziwa:

1) Wartość współczynnika γ , którą musimy przyjąć dla wyjaśnienia dostrzeżonej zmiany w przewodnictwie, musi być co do wielkości tego samego rzędu co λ [t. j. $\gamma = \frac{5}{4} \lambda$, jeżeli $\epsilon = 1$, inaczej zaś większe].

2) Wpływ tego „skoku temperatury“ przy normalnym ciśnieniu będzie nieznaczny, ponieważ λ jest nadzwyczaj małe, ale przy rozrzedzeniu gazu znacznie się powiększy; γ musi być odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia, ponieważ to prawo stosuje się i do λ .

3) W naczyniach wąskich zmiana będzie o wiele większa niż w szerokich; im grubsza jest warstwa gazu przewodzącego, tem większego potrzeba rozrzedzenia, aby ją uwidocznić; mimo to wielkości γ znalezione z przyrządów różnych rozmiarów muszą być te same.

Ponieważ badania dawniejsze okazały się zupełnie niewystarczającymi do stwierdzenia powyższych wniosków, przeto wykonałem szereg doświadczeń z pomocą dwóch przyrządów kształtu, jak na fig. 3 b, w sposób poprzednio opisany.

Wzór wykazujący wpływ skoku temperatury jest w tym razie trochę odmienny; dla przyrządu kształtu walca mamy równanie:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial\theta}{\partial r} \right) = 0$$

z warunkami według wzoru (17):

$$\theta - \theta_1 = \gamma \left(\frac{\partial\theta}{\partial r} \right)_1, \quad \theta_2 - \theta = -\gamma \left(\frac{\partial\theta}{\partial r} \right)_2.$$

Łatwo stąd wyprowadzić wzór na przewodnictwo ciepła:

$$(18) \quad L = \frac{2\pi k}{\log \frac{r_2}{r_1} + \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)};$$

pod ciśnieniem normalnym mamy:

$$L_0 = \frac{2\pi k}{\log \frac{r_2}{r_1}}.$$

Mierząc czas stygnięcia pod ciśnieniem normalnym (t. j. 50—100 mm.) i przy odpowiednim rozrzedzeniu, otrzymamy:

$$(19) \quad \gamma = \left(\frac{L_0}{L} - 1 \right) \frac{\log \frac{r_2}{r_1}}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}}.$$

Obliczyłem tym sposobem γ dla powietrza z doświadczeń przy rozrzedzeniach, wynoszących $\frac{1}{100000}$ atm. = 0.008 mm. rtęci; okazało się, że wartości znalezione są dokładnie odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia i równe dla obu przyrządów, choć w jednym przestrzeń napełniona gazem $r_2 - r_1$ była pięć razy większą niż w drugim.

Z moich doświadczeń wynika dla powietrza | szkła.

$$\gamma = 0.0000171 \text{ cm.} \cdot \frac{760}{p} = 1.70 \lambda,$$

a dla wodoru | szkła $\gamma = 0.000129 \text{ cm.} \cdot \frac{760}{p} = 6.96 \lambda$ (według λ podanych przez O. E. Meyera).

Zważywszy, że w tak wielkich granicach uwzględnienie skoku temperatury okazało się wystarczającym do wyjaśnienia wyników

doświadczeń (w jednym przypadku ilość ciepła przewodzonego wynosiła już tylko $\frac{1}{100}$ część normalnej), trzeba przyznać, że tu teoria i spostrzeżenia doskonale się zgadzają.

Prawie równocześnie z powyższą pracą ogłosił Brush¹⁾ wyniki swych doświadczeń, wykonanych w sposób zupełnie podobny nad ostyganiem termometrów w gazach mniej lub więcej rozrzedzonych, nie zajmując się atoli teoretycznym wyjaśnieniem otrzymanych wyników. Wykazałem²⁾, że i jego doświadczenia zgadzają się z teorią i obliczyłem z nich wartości $\gamma = 0.0000155 \text{ cm.} \frac{760}{p}$

dla powietrza i $\gamma = 0.0000725 \text{ cm.} \frac{760}{p}$ dla wodoru. Jest ciekawą rzeczą, że już ze wspomnianych wyżej badań Schleiermachera można otrzymać podobne wyniki.

Z wzoru (18) wynika, że wpływ skoku temperatury będzie tem większy, im mniejsze jest r ; istotnie u Schleiermachera, który zamiast termometru używał drucika grubości 0.405 mm., zmniejszenie przewodzenia okazuje się już przy znacznie wyższych ciśnieniach niż u Winkelmana i innych. Eichhorn³⁾ i inni, krytykując prace Schleiermachera i nie mogąc sobie tego zjawiska wytłómaczyć, mniemali, że w badaniach jego muszą zachodzić jakieś błędy systematyczne; tymczasem teoria powyższa wszystko wyjaśnia do tego stopnia, iż można nawet wyrachować wielkość γ dla powietrza i ta okazuje się prawie tą samą, jak w moich doświadczeniach.

Jako przykład, przytoczę tylko jeden szereg doświadczeń (drugi z przyrządem I) najobszerniejszy, gdyż inne zawierają zbyt małą liczbę spostrzeżeń. Obliczenia γ i L dokonano według wzoru (19). Wartość, odpowiadająca ciśnieniu 90 mm. uważana jest za normalną, t. j. wolną od wpływu prądów konwekcyjnych i skoku temperatury.

Ostatnie spostrzeżenie zostało wykonane przy zaudadto wielkiem rozrzedzeniu, więc wzór powyższy już nie będzie zupełnie dokładny; mógł także zająć błąd w mierzeniu albo raczej ocenieniu ciśnienia.

¹⁾ Brush, Phil. Mag. V, 45, str. 31 (1898).

²⁾ Smoluchowski, Phil. Mag. V, 46, str. 192 (1898).

³⁾ Eichhorn, loc. cit. str. 181, uwaga ²⁾.

Średnia wartość γ wynosi $0.0000163 \cdot \frac{760}{p}$.

ciśnienie p	prąd ciepła przew. L	γ obliczone	L obliczone
91 mm.	2138	0.0000	
2.2 "	2121	165	2121
5.2 "	2071	157	2069
1.2 "	1867	163	1867
0.3 "	1344	165	1353
(0.07) "	497	(216)	(613)

W każdym razie trzeba przyznać, że i tu teoria zgadza się w sposób zadawalniający z doświadczeniem. Byłoby do życzenia, żeby badania Schleiermachera zostały powtórzone na obszerniejszą skalę (przy użyciu drucików różnych grubości), gdyż zdaje się, że jest to najstosowniejsza metoda tak dla oznaczenia wartości γ , jak i dla przedtem wspomnianych wielkości k i η .

Dotychczasowe badania stanowią oczywiście dopiero pierwszy krok na tem polu. Godną uwagi jest wielkość γ dla wodoru względem powietrza, z czego należy wnioskować, że ϵ wę w wzorze (14) jest stosunkowo mała, że więc absorbująca część powierzchni jest mała; lub według wzoru (16), że cząsteczki przy jednorazowym uderzeniu przejmują tylko małą część ciepła ściany. Zdaje mi się, że można to wytłómaczyć małą masą cząsteczek wodoru wobec masy cząsteczek ściany; rozważania mechaniczne wskazują bowiem, że przy zderzeniu się dwóch mas, obdarzonych różną energią kinetyczną, energie te tem mniej się wyrównywują, im większa jest różnica między masami. Ciekawem byłoby z tego względu zbadanie także innych gazów odnośnie do wielkości γ i ϵ .

Wnioski bardzo interesujące wyprowadzić można¹⁾ z teorii kinetycznej w przypadku, gdy objętość naczynia napełnionego gazem jest tak mała albo rozrzedzenie gazu tak wielkie, iż swobodna droga cząsteczek znacznie jest większa, aniżeli rozmiary naczynia (grubość warstwy gazu). Wtedy cząsteczki prawie wcale się nie zderzają wzajemnie, ale wciąż uderzają o ściany; ilość ciepła przewo-

¹⁾ Smoluchowski, loc. cit. str. 193, uwaga ²⁾.

dzanego nie zależy wcale od grubości warstwy gazu, ale od jego gęstości. Jeżeli więc ciała stałe o różnej temperaturze zbliżamy ku sobie, to ilość ciepła przewodzonego nie może przekroczyć pewnej granicy, t. j. nie może być większa od ilości, którą według zwykłej teorii (przy normalnem k) przewodzi gaz między ciałami znajdującymi się w odległości:

$$\Delta = 2\lambda \frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon} = 2\lambda \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}.$$

Rzecz szczególna, że wtedy powietrze i wodór mają prawie to samo przewodnictwo, jak to można wyrachować z wartości podanych powyżej dla γ .

Te ostatnie zjawiska nie zostały jeszcze zbadane doświadczalnie. Badania takie przedstawiałyby zapewne dość znaczne trudności. Jeżeli one potwierdzą powyższą teorię, będziemy mieli nowy dowód prawdziwości teorii kinetycznej gazów.

XIII. WEITERE STUDIEN ÜBER DEN TEMPERATURSPRUNG BEI WÄRMELEITUNG IN GASEN.

(Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CVIII. Abt. II a, 1899; pp. 5—23).

I. Versuche bei stationärer Wärmeleitung.

Die Methode, welche ich früher ¹⁾ zur Konstatierung und Messung des Temperatursprunges, welcher bei der Wärmeleitung in Gasen an der Oberfläche der festen Körper auftritt, benützt hatte, ist gewissermaßen eine indirekte gewesen, indem dessen Größe aus der beobachteten Verminderung der, zwischen ihnen vor sich gehenden Wärmeströmung berechnet wurde.

Es ist nun der Gedanke naheliegend zu versuchen, ob man nicht auch eine direkte Methode anwenden könnte, indem man bei stationärer Wärmeströmung die Temperatur des Gases in seinen verschiedenen Schichten mißt. Vielleicht wäre dies mittels optischer Methoden zu erreichen (z. B. vermittelt des Einflusses der Temperatur auf den Brechungsindex). Wenn man dagegen feste Körper, die in das Gas eingetaucht sind, als Thermometer (z. B. Thermoelemente) zur Temperaturmessung benützt, so muß man in Betracht ziehen, daß auch an ihrer Oberfläche ein Temperatursprung stattfindet, daher die ursprüngliche Temperaturverteilung modifiziert wird.

Man kann also auch bei dieser Methode den Temperatursprung nicht direkt beobachten, sondern muß ihn aus den gemessenen Größen berechnen, wobei auch noch auf den Einfluß der Strahlung Rücksicht zu nehmen ist.

Es ist dabei aber nicht nötig, den Thermometerkörper zu ver-

¹⁾ Smoluchowski, Wied. Ann. 64, S. 101 (1898).