

tracht der enormen Verdünnung also der sehr großen Weglänge  $\lambda$  der Moleküle die Änderungen im Zustande des Gases im Bereiche von  $\lambda$  nicht mehr als linear annehmen darf, sondern höhere Glieder der Entwicklung berücksichtigen muß. Es scheint mir dies jedoch der einzige rationelle Weg zu sein, auf welchem man hoffen kann, einst auch zu genaueren quantitativen Ergebnissen zu gelangen

## XVII. O NOWSZYCH POSTĘPACH NA POLU KINETY- CZNYCH TEORJI MATERJI <sup>1)</sup>.

(Prace matematyczno-fizyczne t. XII, 1900; str. 112—135).

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

Pomimo, że z jednej strony nie zdołano dotąd żadnej wykazać sprzeczności założeń podstawowych i wysnutych z nich wniosków z faktami doświadczalnymi a z drugiej — teorja nie przestała być płodną, przyznać trzeba, że po nadzwyczajnym rozkwicie za czasów Maxwella, w nowszych czasach znacznie straciła ona na uznaniu. Przyczyną tego jest w części powstanie i rozwijanie się innych teorji, wyrażających odmienny pogląd na świat zjawisk, w znacznej jednak mierze nadzwyczajna trudność matematyczna i zawilgość logiczna rozważań, mających na celu dalsze doskonalenie teorji, w skutek czego już tylko mała liczba specjalistów jest au courant nowszych postępów tej nauki.

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

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

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

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

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

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

Bezwzględne wartości współczynników  $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $D$  zdołano dotąd obliczyć tylko w założeniu, że siły odpychające między dwiema cząsteczkami są odwrotnie proporcjonalne do piątej potęgi odległości.

Wszystkie dotychczasowe ich obliczenia przez Clausiusa,

Meyera etc. oparte na hipotezie, że cząsteczki wywierają siły takie, jak gdyby były kulami sztywnymi, są fałszywe<sup>1)</sup>; a właściwa droga do obliczeń tego rodzaju, wskazana przez Boltzmann<sup>2)</sup>, jest niesłychanie mozolna.

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

	Clausius	Maxwell	Doświadczenie
$\eta$	$\sqrt{\theta}$	0	$\theta^{3/2} \dots \theta$
$\kappa$	$\sqrt{\theta}$	0	$\theta^{3/2} \dots \theta$
$D$	$\theta^{3/2}$	$\theta^2$	$\theta^{1.7} \dots \theta$

Doświadczenie nie potwierdza więc ani jednej ani drugiej hipotezy. Co to znaczy, rozumiemy, zważając, że  $\eta$  i  $\kappa$  są proporcjonalne do  $\sqrt{\theta}$ ,  $D$  zaś do  $\frac{\theta^{3/2}}{s^2}$ , gdzie  $s$  oznacza średnicę cząsteczek.

Różnica obu teoryj zachodzi w tem, iż według Clausiusa średnica jest niezmienna, podczas gdy według Maxwella zależy od prędkości, a zatem od temperatury.

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

A zatem cząsteczki Maxwella są zanadto „miękkie“, cząsteczki Clausiusa zanadto „twarde“; rzeczywiste prawo sił musi być odmienne.

Nowa hipoteza, podana przez Sutherlanda<sup>3)</sup>, jest kombinacją obu założeń zasadniczych, t. j. hipotezy, że cząsteczki są kulami à la Clausius, które jednak przyciągają się siłą  $\frac{c}{r^2}$  (co przypomina znane założenia van der Waalsa).

<sup>1)</sup> Boltzmann: Gastheorie, I, str. 93.

<sup>2)</sup> Wien. Sitzber., 66, str. 325; 81, str. 117; 84, str. 40, 1230.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. 22, str. 81; 24, str. 113, 168; 35, str. 210; 36, str. 507.

Meyer-Baynes: Kinetic Theory of Gases, str. 166, 218, 425.

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

Ale czy to jest wystarczające do uzasadnienia owego prawa?

Sutherland ma dwie stałe do dyspozycji: średnicę cząsteczek zawartą w wartości  $\eta_0$  i stałą  $c$ , określającą wielkość siły, więc nic dziwnego, iż może je tak dobrać dla każdego gazu, że wzór, który otrzymuje, mianowicie

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \frac{ac}{c}}{1 + \frac{c}{\theta}} \sqrt{1 + \alpha\theta},$$

zgadza się dostatecznie z doświadczeniami.

Ale praw tego rodzaju można znaleźć mnóstwo.

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

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

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

Twierdzenie Clausiusa, odnoszące się do każdego stałego skończonego układu <sup>1)</sup>:

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

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

Do określenia rozdziału cząsteczek służy twierdzenie Maxwella-Boltzmannna <sup>2)</sup>: prawdopodobieństwo, ażeby w układzie mechanicznym zachowawczym współrzędne miały wartości, zawarte w obrębie od  $p_1, p_2, \dots, p_n$  do  $p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots, p_n + dp_n$  a prędkości od  $q_1, q_2, \dots, q_n$  do  $q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, \dots, q_n + dq_n$ , jest proporcjonalne do wyrażenia:

$$e^{-h(U + \frac{1}{2}(a^2 + a'^2 + \dots + a_n^2))} dp_1 dp_2 \dots dp_n dq_1 dq_2 \dots dq_n,$$

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

Z tego twierdzenia wypływa (można dojść do tego samego rezultatu także inną drogą) prawo Maxwella o rozdziale energii kinetycznej: jeżeli współrzędne tak się obierze, że energia kinetyczna da się wyrazić jako suma kwadratów prędkości:

$$L = \frac{1}{2} (q_1^2 + q_2^2 + \dots + q_n^2),$$

to w stanie utrwalonym średnie wartości każdego z tych kwadratów będą równe, więc energia kinetyczna każdego ruchu składowego też sama.

Podezas gdy twierdzenie Clausiusa jest zupełnie jasne i łatwo może być udowodnione, to przeciwnie, co do praw Maxwella-Boltzmannna, od czasu ich ogłoszenia aż po dzień dzisiejszy, toczy się dyskusja i polemika, i kwestja nie jest jeszcze

<sup>1)</sup> Zob. np. Boltzmann, Gasth. II, str. 189.

<sup>2)</sup> Zob. np. Boltzmann, Gasth. II, str. 108, Rayleigh, Phil. Mag. 19, p. 98.

zupełnie rozstrzygnięta. Że rozkład Maxwella-Boltzmann'a jest możliwy i że raz osiągnięty pozostanie niezmienny, można stosunkowo łatwo udowodnić; trudność tkwi w dowodzie, że ów rozkład jest koniecznym i jedynym stałym możliwym.

Burbury wprawdzie w najnowszych czasach usiłował nawet dowiedzieć, że ów rozkład wogóle nie jest możliwy, t. j. niestałony, ale zdaje się, że sprzeczności te domniemane nie istnieją faktycznie, a lubo zarzuty, które Burbury czyni metodzie dowodu Boltzmann'a<sup>1)</sup>, są uzasadnione, rezultat mimo to otrzymuje się prawdziwy. Wykazuje to druga metoda dowodu, wprowadzona przez Maxwella i ulepszona przez Rayleigha, nie podlegająca zarzutom Burbury'ego i uwydatniająca pewne założenie, które w układach, do których je tu stosujemy, będzie spełnione, t. j. że układ z czasem musi przejść przez wszystkie możliwe położenia, z wszystkimi możliwymi kombinacjami prędkości.

W specjalne roztrząsanie tych badań niestety nie możemy się tutaj zapuszczać, bo materiał nagromadzony urosł już do tak olbrzymich rozmiarów, iż w ramach niniejszego referatu gruntowniejsze jego opracowanie nie byłoby możliwym. Możemy więc tylko wspomnieć o świetnym raporcie Bryana w „British Association“, 1894, o dziełach Burbury'ego<sup>2)</sup>, o teorii kinetycznej Boltzmann'a i tegorocznych pracach Rayleigha<sup>3)</sup> i p. Győzö<sup>4)</sup>, jako głównych źródełach do tego przedmiotu.

Że każdy układ, wychodząc z dowolnego stanu początkowego, dąży do rozkładu Maxwella-Boltzmann'a, udowodnił Boltzmann z pomocą funkcji  $H$ , przedstawiającej ujemną wartość entropji [ $H = -S$ ], ale tylko dla gazów rozrzedzonych. Pokazuje on mianowicie, że wskutek spotkań cząsteczek funkcja  $H = \sum f \log f$ , gdzie  $f$  jest funkcją określającą liczbę cząsteczek obdarzonych pewną prędkością, a sumą odnosi się do wszystkich cząsteczek, może

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

<sup>2)</sup> Burbury: Kinetic Theory of Gases, Cambridge, 1899; Phil. Mag., 49, str. 226, 475; 50, str. 584.

<sup>3)</sup> Rayleigh: Phil. Mag., 49, str. 98.

<sup>4)</sup> Győzö: Wied. Ann. 2 (1900), str. 404, 761. Burbury: Wied. Ann. 3, str. 355.

się tylko zmniejszać; więc  $\frac{dH}{dt} \leq 0$ , a zatem  $\frac{dS}{dt} \geq 0$ , entropja nie może się zmniejszać; do gazów zgęszczonych jednak tego obliczenia nie można stosować (z wyżej wymienionej przyczyny). Ogólnego dowodu, albo raczej warunków koniecznych stosowności, nie znamy jeszcze. Nadzwyczaj ciekawe są bezpośrednio z tem związane kwestje, dotyczące interpretacji mechanicznej prawa entropji. Zdaje się, że zarzuty pod tym względem podniesione przeciwko teorii kinetycznej przez Kelvina, Burbury'ego, Zermela i innych, polegają po części tylko na niedokładnem określeniu pojęcia prawdopodobieństwa<sup>1)</sup>, po części na pojęciu bezwzględnej ściśłości prawa entropji. Jeżeli się przyjmuje prawo entropji za wyraz prawdopodobieństwa, wprawdzie ogromnie wielkiego — a właściwie wszystkie prawa fizyki są tylko takimi prawami prawdopodobieństwa — to nie zachodzi żadna sprzeczność z teorią kinetyczną.

Odnosi się to mianowicie do twierdzenia Poincaré'go, że każdy układ skończony, zachowawczy, po upływie pewnego czasu musi wrócić do dawnego stanu, t. j. że ruchy są właściwie perjodyczne. Zermelo<sup>2)</sup> wnosi stąd, że taki układ nie może okazać istnienia zjawisk entropji. Istotnie także według teorii kinetycznej musi kiedyś nadejść chwila, kiedy np. w jednym  $mm^3$  gazu wszystkie cząsteczki prawie równe będą miały prędkości, to znaczy, że owa część gazu „sama przez się“ zamieni ruch ciepła na ruch postępowy, że więc prawo entropji będzie naruszone.

Ale jest to przypadek niezmiernie nieprawdopodobny; to znaczy, że zdarzyć się może tylko raz w przeciągu niezmiernie długiego czasu; po upływie tej chwili znów przez długi czas układ będzie dążył do „prawdopodobniejszego“ stanu, t. j. entropja (= niepo-

<sup>1)</sup> Tak np. twierdzono, że prędkości dodatnie i ujemne są równie prawdopodobne a odwracając wszystkie prędkości, zmieniłoby się znak wyrażenia  $\frac{dH}{dt}$ . Prawda, że one będą równie prawdopodobne, jeżeli no my sami według ślepego trafu udzielamy cząsteczkom jakichś prędkości; wtedy właśnie będzie

$\frac{dH}{dt} = 0$ . Jeżeli jednak układ wyszedł z danego stanu początkowego, to twierdzenia takiego co do prawdopodobieństwa niczem nie można uzasadnić, i powstaje pytanie wogóle, co rozumieć należy przez „prawdopodobieństwo“.

<sup>2)</sup> Zermelo, Wied. Ann. 57. str. 485; 59, str. 793. Boltzmann, Wied. Ann., 57, str. 773; 60, str. 392.

rzadek!) będzie się zwiększała. Jeżeli np. jeden  $mm^3$  gazu graniczny z drugim, w którym temperatura jest o  $1^\circ$  wyższa, układ taki jest tak bardzo molekularnie uporządkowany, że w praktyce „zawsze” spostrzeżemy wyrównywanie się prędkości i powiększenie się entropji.

Nie wdając się więc w dalsze rozpatrywanie wątpliwości, które jeszcze istnieją co do niektórych z wyżej wspomnianych twierdzeń, sądzę, że najważniejszym z tych praw, które musi służyć za podstawę każdej teorii kinetycznej, jest prawo Maxwella o równomiernym rozdziale przeciętnej energii kinetycznej na wszystkie ruchy układu<sup>1)</sup>. Stąd wynika, że równowaga, stałość stanu układu, będzie określona przez równość energii kinetycznej ruchu postępowego najmniejszych części składowych, t. j. atomów, a z tego prawa i ze znanych praw gazów doskonałych wynika, że średnia energia ruchu postępowego atomu będzie służyła za miarę temperatury.

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

Prawo Boyle-Charles-Avogadra orzeka, że stosunek ciśnienia do temperatury jest proporcjonalny do liczby cząsteczek, niezależnie od ich jakości chemicznej. Ponieważ jednak temperatura jest określona przez energję atomową, ciśnienie przez iloczyn energii ruchu postępowego cząsteczek i ich liczby, wynika stąd, że energia kinetyczna każdego atomu musi być równa energii ruchu postępowego środka bezwładności cząsteczki. Oznaczając więc przez  $\alpha$  energję kinetyczną każdego ruchu składowego (w kierunkach  $x, y, z$ ), mamy:  $3\alpha = \theta$ . Przyjmując, że potrzeba  $n$  spółrzędnych zmiennych do określenia stanu cząsteczki, że ona więc ma  $n$  ruchów składowych (na które przypadnie  $\frac{1}{2}\theta$ ), i że energia potencjalna cząsteczki przy zmianie temperatury  $\Delta\alpha$  powiększy się o  $\nu\Delta\alpha$ ,

<sup>1)</sup> Zasada równego podziału energii na stopnie swobody układu, czyli t. zw. zasada ekwipartycji, o której tu mowa, jest fundamentalnem twierdzeniem wszelkiej kinetycznej teorii materji; natomiast w teorii promieniowania, jak dobrze wiadomo, prowadzi ona do wniosków sprzecznych z elementarnem doświadczeniem. Nie potrzeba tu przypominać, że ta właśnie jaskrawa niezgodność stała się punktem wyjścia i najważniejszą podbudką do ustanowienia nowoczesnej nauki o „kwantach” (przyj. wyd.).

gdzie  $\nu$  jest pewien współczynnik, zależący od mechanizmu cząsteczki, wreszcie, uwzględniając jeszcze pracę zewnętrzną:

$$\Delta \int p dv = \Delta \frac{mc^2}{3} = \frac{2}{3} \Delta \theta = 2 \Delta \alpha.$$

otrzymujemy jako stosunek tych trzech składników do dwóch pierwszych, to jest właśnie stosunek ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem do ciepła właściwego w stałej objętości:

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

Jak wiadomo, Boltzmann<sup>1)</sup> tłómaczył za pomocą tego wzoru wartości  $\alpha = 1.66, 1.4, 1.33$ , które spotykamy w gazach jedno-, dwu- i trzyatomowych, przyjmując jako kształt cząsteczek:

1) kule całkiem gładkie:  $\nu = 0$ ;  $n = 3$ , trzy ruchy obrotowe nie wchodzą w rachubę, ponieważż pozostają niezmiennie, więc,

$$k = 1 + \frac{2}{3} \quad [Hg, A, He, Ne \text{ etc.}];$$

2) elipsoidy, albo wogóle ciała obrotowe:

$$\nu = 0, n = 5, k = 1 + \frac{2}{5} \quad [O_2, N_2, H_2];$$

3) elipsoidy trójosiowe albo wogóle ciała kształtu dowolnego:

$$\nu = 0, n = 6, k = 1 + \frac{2}{6} \quad [CO_2 \text{ etc.}].$$

Mniejsze wartości tego stosunku, jakie spotykamy w gazach wieloatomowych) już łatwo tłómaczyć, przyjmując większą liczbę możliwych ruchów w cząsteczkach; trudności nastroją tylko wielkie wartości  $k$ ; istotnie teoria Boltzmannna nie jest jeszcze zupełnie zadawalniająca i wymaga pewnych objaśnień, co tutaj bliżej chciałbym wykazać:

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

<sup>1)</sup> Gastheorie, II, str. 127. Staigmüller, Wied. Ann., 65, str. 655.

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

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

Trudno sądzić o prawdopodobieństwie tego przypuszczenia dla tamtych gazów, w każdym razie otwiera się tu nowe pole do dowodzeń: badanie zmienności ciepła właściwego z upływem czasu, która zapewne odgrywa pewną rolę w gazach wieloatomowych i może przyczynić się do wytłómaczenia liczących sprzeczności w dotychczasowych rezultatach różnych badaczy.

2) Kelvin<sup>1)</sup> powiada: gdyby cząsteczki albo atomy były ciałami sprężystymi, z czasem cała energia ruchu postępowego musiałaby się zamienić na drgania sprężyste tych cząsteczek, ponieważ ciało sprężyste ma nieskończenie wiele ruchów możliwych (drgań zasadniczych), zatem  $n = \infty$ . Oczywiście jednak pojęcie kul materialnych było tylko wprowadzone celem uzmysłowienia sfery działania sił i nie można myśleć o tem, aby mu przypisać byt obiektywny. Wracając więc do racjonalniejszego pojęcia sfery sił odpychających, omijamy tę trudność. Trzeba wprowadzić także wtedy przyznać, że muszą się odbywać jeszcze jakieś ruchy drgające innego rodzaju wśród cząsteczek, ponieważ przecie istnieje promieniowanie. Więc liczba ruchów możliwych musi być większa, aniżeli przyjmowaliśmy, a  $k$  mniejsza.

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

Chciałbym zwrócić uwagę przy tej sposobności na interesującą myśl Stone'a<sup>2)</sup>, że fosforescencja może polegać na takich ruchach

<sup>1)</sup> Kelvin, Nature 44, str. 55; Popular lectures, I, str. 462.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 40, str. 362.

wewnętrznych, które są tylko w małym stopniu związane z innymi ruchami, więc mają stosunkowo długi czas relaksacji.

3) Wyobrażając sobie więc atomy jako punkty materialne, otoczone sferą sił, musimy nadać cząsteczce jednoatomowej wartość  $n = 3$ , tak samo jak kuli; cząsteczce dwuatomowej  $n = 5$ , ale tylko, jeżeli układ dwóch jej atomów jest niezmienny; w przeciwnym razie zaś  $n = 6$ , bo wtedy odległość ich przedstawia szóstą zmienną współrzędną. Jeżeli więc połączenie między obu atomami jest idealnie sztywne, matematycznie niezmienne, będzie  $n = 5$ ,  $k = 1.4$ . Ale jakim sposobem możemy sobie wyobrazić takie ich połączenie uskutecznione? W mechanice wszystkie połączenia zastępujemy siłami, które osiągają nadzwyczaj wielkie wartości już przy małym wychyleniu. Tego tu nie możemy uczynić, bo nawet przy najsztwniejszym sprężystym połączeniu pozostanie pewna swoboda ruchu, więc  $n = 6$ , a do tego z powodu energii potencjalnej jeszcze dodać trzeba  $v = 1$ , o czem później będzie mowa.

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

Przy przyjęciu ruchu po obwodzie koła pod działaniem siły  $\frac{A}{r^\mu}$  będzie  $\alpha = \frac{m r^2 \omega^2}{2}$ ; siła odśrodkowa:  $m r \omega^2 = \frac{A}{r^\mu}$ .

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

Byłoby np.:  $v = -1$  dla  $\mu = 3$ .

Nie myślę, żeby tak proste prawo przyciągania  $\frac{1}{r^3}$  zachodziło faktycznie, bo przeciwko temu przemawia dużo bardzo ważnych

przyczyn (dysocjacja, brak stałości takiego układu<sup>1)</sup>), ale chodziło mi tylko o wskazanie możliwości ominięcia wspomnianych wyżej trudności.

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

Jak wiadomo, van der Waals wywiódł swój wzór znany:

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

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

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

Jego rozumowania zostały jednak poprawione i równanie zostało w sposób całkiem ścisły na owych podstawach wywiedzione przez H. A. Lorentza<sup>2)</sup>, Boltzmannna<sup>3)</sup> (dwie metody) i Jägera<sup>4)</sup>. Tylko pod jednym względem trzeba tu uczynić zastrzeżenie.

Równanie van der Waalsa w pierwotnej formie jest tylko przybliżenie prawdziwe dla dużych objętości  $v$ , t. j. jeżeli  $\frac{b}{v}$

jest wielkością małą, więc jeżeli można rozwinąć  $\frac{1}{v - b} = \frac{1}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right)$ .

Pochodzi to stąd, iż rachunek uwzględnia tylko spotkania między dwiema cząsteczkami.

Mianowicie wielkość cząsteczek bierze się w rachubę tym sposobem, że, obliczając liczbę spotkań w pewnej objętości gazu, nadajemy wszystkim innym cząsteczkom średnicę podwójną, cząsteczkę poruszającą się jednak uważamy za punkt. Przestrzeń wykluczona

<sup>1)</sup> Richarz: Wied. Ann., 48, str. 467.

<sup>2)</sup> Wied. Ann., 12, str. 127, 660.

<sup>3)</sup> Gasth., II. str. 152; zob. także Wied. Ann., 68, str. 350.

<sup>4)</sup> Wien. Ber., 105, str. 15.

dla ruchu punktu jest wtedy sumą owych kul  $[\sigma]$  o średnicy podwójnej.

Dopóki chodzi o spotkanie dwóch cząsteczek, jest to zupełnie prawidłowe, ale jeżeli więcej np.  $[n]$  cząsteczek znajduje się w bliskości, popełniamy pewien błąd, uważając  $[n\sigma]$  jako przestrzeń, do której ów punkt nie może wstąpić, bo owe sfery częściowo mogą się przecinać.

Lorentz, Boltzmann i Jäger obliczając poprawkę, powstającą wskutek takich spotkań trzech cząsteczek, doszli do równania<sup>1)</sup>:

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

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

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

Uwzględniając spotkania czterech cząsteczek, otrzymałoby się poprawkę formy  $\frac{xb^3}{v^3}$ , ale tego wyrażenia jeszcze nie wyrachowano.

Szereg potęg wyrażenia  $\frac{b}{v}$  szybko przestaje być zbieżny, jeżeli  $\frac{b}{v}$  zbliża się do jedności. Jak znaczny jest błąd, powstający wskutek ograniczenia się do pierwotnego wzoru van der Waalsa, wynika z tego, że według niego byłoby  $p = \infty$  dla  $v = b$ , t. j. gdy objętość gazu byłaby równa czterokrotnej objętości cząsteczek samych ( $b$  jest skróceniem dla tego wyrażenia), podczas gdy ciśnienie w rzeczywistości dopiero dla  $v = \frac{b}{3}$ , dokładniej dla  $v = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} b$ , to jest jeżeli kule zostały ułożone w możliwie najgęstszy sposób, miałyby się stać nieskończonem.

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

<sup>1)</sup> Van der Waals otrzymał wartość błędną  $\frac{17}{32} \frac{b^2}{v^2}$  zamiast  $\frac{5}{8} \frac{b^2}{v^2}$ .

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

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

Dieterici<sup>1)</sup> pokazuje, że także z formy (2) otrzymaliby się  $\frac{1}{3 \cdot 0}$ , a uwzględniając dalsze dodatnie wyrażenia owego szeregu  $\left(\frac{b}{v}\right)$ , jeszcze większe wartości. Z tego wnioskuje Dieterici, że wogóle równanie takiej postaci nie może odpowiadać rzeczywistości. Ten wniosek zdaje mi się przedczesnym, bo nie mamy żadnej przyczyny do przypuszczenia, że dalsze potęgi muszą być dodatnie; przeciwnie, wyrażenie  $\frac{b^2}{v^2}$  będzie miało znak ujemny, więc możeby równanie uzupełnione dało wartość, przybliżoną do owej danej doświadczalnej.

Dieterici przemawia za przyjęciem jednej z dwu całkiem odmiennych form równania zasadniczego:

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

które jednak teoretycznie nie są uzasadnione, a doświadczalnie zostały bliżej zbadane tylko dla owego punktu krytycznego, dla którego dają:  $\frac{v_k}{v} = \frac{1}{3 \cdot 75}$  lub  $\frac{1}{3 \cdot 695}$ . Zgodność tej wartości z rzeczywistością jednak nie może być uważana za dowód wystarczający.

W każdym razie, jak wskazał Rayleigh<sup>2)</sup>, równanie musi być postaci:  $p + \frac{a}{v^2} = T\varphi(v)$ , jeżeli uważamy cząsteczki za ciała sztywne jakiegokolwiek kształtu; wynika to z tego, iż można zmienić wszyst-

kie prędkości w pewnym stosunku, nie zmieniając formy ruchu, a zmieniając tylko ciśnienie.

Z sił przyciągających powstaje owo wyrażenie  $\frac{a}{v^2}$ , niezależnie od prawa działania, jeżeli sfera sił jest wielka w porównaniu do odległości cząsteczek. Gdyby była mała, trzeba by je zastąpić jakąś (nieznana) funkcją wielkości  $v$  i  $\theta$ .

To samo wyraził Natanson<sup>3)</sup> w sposób trochę odmienny, wprowadzając pod takimi ogólniejszymi założeniami wzór:

$$p = R\theta\rho [1 + \theta_1\rho + \theta_2\rho^2 + \theta_3\rho^3 + \dots],$$

gdzie współczynniki  $\theta_n$  są funkcjami samej temperatury. Tym wzorem można objąć także ten przypadek, że cząsteczki nie są kulami idealnie sztywnymi, to znaczy, że siły odpychające nie stają się  $\infty$  przy zmniejszaniu się ich odległości poniżej wartości średnicy. Wtedy więc proporcjonalność ciśnienia całkowitego do temperatury ustaje. Tak np. w założeniu sił Maxwellowskich  $\frac{A}{r^5}$  otrzymaliby się równanie<sup>2)</sup>:

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

gdzie jednak  $b$  już nie będzie stałą, tylko wielkością proporcjonalną do potęgi  $\theta^{-\frac{3}{2}}$ . Tego rodzaju jest także równanie kształtu (1), które Reinganum<sup>2)</sup> wywiódł jako wynik empiryczny ze spostrzeżeń Younga co do izopentanu, gdzie  $a$  i  $b$  są skomplikowanymi funkcjami temperatury i objętości:

$$a = Ae^{\frac{0.0345 \Delta [(v-2)\rho]^2 + 12.2 \frac{\beta^4}{v}}{\beta^2 \theta \theta^2}}, \quad b = \beta e^{\frac{0.0726 \Delta [(v-2)\rho]^2 + 8.24 \frac{\beta^4}{v}}{\beta^2 \theta \theta^2}}.$$

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

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 69, str. 685.

<sup>2)</sup> Nature, 45, str. 80.

<sup>3)</sup> Phil. Mag., 33, str. 301.

<sup>2)</sup> Boltzmann: Gasth., II, str. 155.

<sup>3)</sup> Theorie d. Zustandsgleichung, Inaug. Dissert.



Dopóki nie znamy sposobu obliczenia wartości owego szeregu z większą dokładnością, z góry możemy przewidzieć, nie wchodząc wcale jeszcze w kwestję, o ile pojęcia van der Waalsa są uzasadnione, że stosując je do cieczy, nie dojdziemy do pomyślnych rezultatów, ponieważ tam  $\frac{b}{v}$  już znaczne musi mieć wartości, zapewne  $> 1$ . Z tej to przyczyny teoria kinetyczna cieczy w tej formie, jaka została rozwinięta na podstawie zasad van der Waalsa przez Voigta<sup>1)</sup>, Dieterici'ego<sup>2)</sup> i Milnera<sup>3)</sup>, jest bez praktycznej wartości, ponieważ ci badacze, używając pierwotnego wzoru van der Waalsa, ograniczyli się do wyrażenia  $\frac{b}{v}$  pierwszego rzędu. Zresztą, pominąwszy nawet ten ważny zarzut, samo przeprowadzenie obliczeń jest nieściśle, bo oparte na przybliżeniach w rodzaju obliczeń tarcia Clausiusa i Meyera, których wpływ trudno ocenić. Za słuszną uważać należy zasadę, że także w cieczy średnia energia kinetyczna jest miarą temperatury, ale Voigt i Dieterici nie przyjmują jej już jako wyniku prac Maxwella i Boltzmann'a, lecz starają się jej dowieść, w sposób co prawda stanowczo nieściśły.

Celem tych prac jest przede wszystkim obliczenie ciepła wewnętrznego (ujątego) parowania  $L_i$ ; Voigt utrzymuje, że:

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

Milner wskutek błędnego rozumowania znalazł podwójną wartość. Można sobie zresztą oszczędzić wszystkich rozumowań kinetycznych co do tej wielkości  $L_i$ , robiąc użytek z warunku termodynamicznego dla procesu parowania:

$$v_s - v_g = \int v dp \text{ i zważając, że: } L_i = a \left( \frac{1}{v_s} - \frac{1}{v_g} \right),$$

co nam daje rezultat powyższy w założeniu pierwszego równania van der Waalsa.

Pokazuje się, że w rzeczywistości  $L_i$  zwykle jest dwa razy tak

<sup>1)</sup> Gött. Nachr., 1896, str. 341, 1897, str. 261.

<sup>2)</sup> Wied. Ann., 50, str. 79; 66, str. 826.

<sup>3)</sup> Phil. Mag., 43, str. 291.

wielkie. Taka niezgodność w żadnym razie nas dziwić nie może, ponieważ nie można myśleć o zastosowaniu równania owego tam, gdzie  $\frac{b}{v}$  ma wielkie wartości.

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

$$L_i = \frac{R\theta}{2} \left[ \log \frac{v_s}{v_g} - 2b \left( \frac{1}{v_s} - \frac{1}{v_g} \right) - \frac{15}{16} b^2 \left( \frac{1}{v_s^2} - \frac{2}{v_g^2} \right) \right],$$

ale z pewnością i to równanie nie będzie dokładnie spełnione.

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

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

Nie można się dziwić, że powstające tu trudności nie zostały jeszcze pokonane, gdyż nawet dla gazów doskonałych nie zdołano jeszcze tych rachunków wykonać przez przyjęcie teorii kul sprężystych, a znów metody Maxwell'a nie można stosować, jeżeli zgęszczenie jest znaczne.

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

A zatem:

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{d\theta} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial \theta} + \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \theta}$$

$\frac{\partial \eta}{\partial v}$  można obliczyć, znając współczynnik ściśłości  $\left( \frac{1}{\eta} \frac{\partial v}{\partial p} \right)$  i zależ-

ność tarcia wewnętrznego od ciśnienia  $\left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial p}\right)$ , bo

$$\frac{\partial \eta}{\partial v} = \frac{\partial \eta}{\partial p} \cdot \frac{\partial v}{\partial p}.$$

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

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

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

Należałoby tu jeszcze obszerniej pomówić o teorii kinetycznej Jägera, który w licznych rozprawach<sup>1)</sup> starał się zbudować teorię cieczy na podstawie pojęć van der Waalsa. Nie myślę jednak wchodzić w specjalne jej roztrząsanie, bo sprzeciwia się ona fundamentalnej zasadzie, iż w tej samej temperaturze przeciętna energia kinetyczna cząsteczek w cieczy i w gazie musi być równa. Jäger sądzi, że w stanie ciekłym jest ona znacznie mniejsza i próbuje nawet obliczyć różnicę na podstawie swej teorii, co musimy uważać za błędne.

Streszczając powyższe wywody, możemy powiedzieć, że wiemy, jaki ogólny zarys nadać trzeba kinetycznej teorii cieczy i że pojmujemy, czemu równanie van der Waalsa stosuje się tylko przybliżenie, w pewnych granicach; ale nie udało się jeszcze zrobić znaczącego postępu w kierunku zbudowania teorii na ogólniejszej podstawie, t. j. przy usunięciu ograniczenia co do dużego  $v$  i porzuceniu uproszczonego pojęcia kul sztywnych.

Jeszcze skromniejsze są dotychczasowe zdobycze teorii kinetycznej, dotyczące ciał stałych. Należy tu jednak zaznaczyć jeden ważny rezultat: wytlumaczenie prawa Dulonga i Petita, dotyczącego

<sup>1)</sup> Wyliczone w Wied. Ann., 67, str. 894; — Krytyka Voigta: 68, str. 139, 615; 69, str. 324, 720.

ciepła właściwego ciał stałych<sup>1)</sup>, wytłumaczenie, które nie polega na hipotezach specjalnych, tylko jedynie na przyjęciu, że atomy w ciele stałym poruszają się koło pewnych położeń równowagi średniej, i że zmiany sił działających między nimi, zachodzące przy wychyleniu w dostatecznie małym obrębie, można uważać za proporcjonalne do wychylenia.

Ciepło jest wtedy zużyte nie tylko na powiększenie energii kinetycznej ruchów postępowych atomów, ale także na powiększenie ich energii potencjalnej  $U$ . Do jej obliczenia można użyć prawa Maxwella, z którego wynika średnia energia potencjalna  $U$ :

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

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

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

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

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

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

gdzie  $F_3$  jest funkcją jednorodną trzeciego stopnia i t. d.

Im większe są wychylenia cząsteczek poza obręb sfery, gdzie

<sup>2)</sup> Richarz: Wied. Ann., 48, str. 708; 67, str. 702; Staigmüller: Wied. Ann., 65, str. 670.

siły można uważać za proporcjonalne do odstępów, tem mniej dokładnie będzie się sprawdzało owo prawo; więc różnic największych można oczekiwać dla tych pierwiastków:

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

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

Prawidło to zgadza się najzupełniej z doświadczeniem, jak wskazuje następująca tabliczka 1):

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

Pierwiastki o większem  $\mu$  nie okazują już znacznych różnic w  $\mu\epsilon$ .

Wyraźniej uwydatniają się jednak dla nich te dwa czynniki w niskiej temperaturze (patrz tabl. str. 299; pierwsza kolumna  $\mu\epsilon$  odnosi się do zwykłej temperatury, druga do temperatury od  $-79^\circ$  aż do  $-186^\circ$ ).

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

1) Behn, *Wied. Ann.*, 1 (1900), str. 257.

	$\mu$	$\alpha$	$\mu\epsilon$	
C	12	3.6	1.4	0.9
Mg	24.4	13.8	5.9	4.6
Al	27.1	10.6	5.8	4.2
Fe	56.0	7.1	6.4	4.0
Ni	58.7	6.6	6.4	4.3
Cu	63.6	7.1	5.5	4.5
Zn	65.4	9.1	6.2	5.2
Pd	106	9.0	6.3	5.2
Ag	107.9	10.2	6.1	5.4
Cd	112	13.0	6.3	5.6
Sn	118.5	16.1	6.7	5.8
Sb	120	12.2	6.4	5.5
In	193	8.6	6.3	5.1
Pi	195	9.0	6.3	5.4
Pb	207	13.2	6.5	6.0

Zdaje się, że jedyna próba zastosowania pojęć kinetycznych do ciał stałych została podjęta przez Sutherlanda 1) — oczywiście znów w założeniu cząsteczek jak u van der Waalsa. Poprawiając kilka błędów w jego rozumowaniach, otrzymujemy z równania silnika:

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

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

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

1) *Phil. Mag.*, 32, str. 31.

gdzie  $v_0$  równa się objętości w temperaturze bezwzględnego zera.

Różniczkując to równanie względem  $p$  i  $\theta$ , otrzymuje się związek między współczynnikiem rozszerzalności termicznej  $\alpha$  i ściśliwością  $\beta$ :

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

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

Uderzającym może się wydawać fakt, o którym wspominałem, że Jäger<sup>1)</sup>, wychodząc z takich samych założeń, otrzymuje równanie dla cieczy. Jest niem  $p + \frac{a}{v^2} = \frac{3R\theta b^2}{(v-b)^3}$ , a różni się ono od równania powyższego tylko innym, nie całkiem prawidłowym sposobem przybliżenia.

Jeżeli to rozumowanie równocześnie ma być ważne dla cieczy, jak Sutherland może wytlómaczyć sprężystość postaciową?

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

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

<sup>1)</sup> Winkelmann, Hand., II—2, str. 54.

Np. dla rtęci            alkoholu            benzolu            pentanu

$\beta$ obliczone	$2.4 \cdot 10^{-11}$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	$4.3 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
$\beta$ znalezione	$3.9 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$8.3 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-10}$

Dochodzimy zatem do tego samego wyniku co dawniej: do porzucenia założeń van der Waalsa.

Dla wytłómaczenia sprężystości ciał stałych jest niezbędnie potrzebne założenie, że siły są znacznie zmienne w obrębie odległości dwóch cząsteczek. Zdaje mi się więc, że postąpimy najracjonalniej, porzucając hipotezę kul sztywnych i zastępując ją sferą sił odpychających, a przyciągających w odległości większej. Tym sposobem zbliżymy się znów do dawnych historycznych teorii molekularnych sprężystości Naviera i Poissona. Wiadomo, że odrzucono te teorie, ponieważ wynikały z nich specjalne warunki dla stosunku współczynników sprężystości, które nie sprawdzają się w rzeczywistości i że dopiero Voigt<sup>1)</sup>, porzucając założenie, iż siły zależą tylko od odstepu cząsteczek  $d$  i wprowadzając pewną biegunowość sił, t. j. ich zależność od orientacji promienia  $d$ , zdołał otrzymać zwykłe równania sprężystości z dwiema stałymi niezależnymi dla ciał bezpostaciowych, z trzema dla kryształów układu regularnego i t. d.

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

Należy bowiem podnieść, że sam fakt krystalizacji nie zmusza nas jeszcze do przyjęcia biegunowości sił, wywieranych wzajemnie na siebie przez cząsteczki. Średnie położenia, które zajmują pod działaniem silnego ciśnienia wewnętrznego, będą oznaczone przez układ możliwie najgęstszy, „the closest possible package“. Takimi układami zajmuje się Kelvin w nadzwyczaj interesujących i dużego cennego materiału zawierających rozprawach<sup>2)</sup>. Jeżeli cząsteczki są

<sup>1)</sup> Gött. Nachr., 34, str. 6; Theor. Physik, I.

<sup>2)</sup> Streszczenie: Kelvin, On molecular tactics of crystals, Oxford, 1894.

kulami, to powstaje t. zw. „equilateral homogeneous assemblage“, składający się z warstw równoległych, w których każda kula jest w styczności z 12-ma sąsiednimi. Taki układ posiada trzy kierunki prostopadle równouprawnione, t. j. osi symetrii; może więc przedstawiać kryształ układu regularnego, bez przyjęcia asymetrii w samych cząsteczkach tworzących kryształ.

Z drugiej strony przyznać należy, że oprócz krystalizacji, dużo innych zjawisk skłania nas do przyjęcia sił biegunowych, przedewszystkiem zjawiska chemiczne. Chémicy, mówiąc o różnej wartościowości pierwiastków, którą widać czasem schematycznie, najwinnie przedstawioną zapomocą haczyków, przyjmują w rzeczywistości istnienie takich sił przyciągających biegunowych. Boltzmann ujął te pojęcia w formę matematyczną w swej teorii dysocjacji gazów<sup>1)</sup>; wyobraża on sobie pewne obszary wykreślone na powierzchni atomu kulistego (empfindliche Bezirke), które wywierają na siebie zwykle siły nieznaczne, ale przy zupełnym zbliżeniu nadzwyczajnie wielkie, tak że dwa atomy łączą się i tworzą stosunkowo dłużej trwający kompleks stały, jeżeli się przetrną w owych obrębach.

Stosując ogólny podział teoryj dysocjacji według Natansona<sup>2)</sup> na dwa rodzaje takie, które:  $\alpha$ ) przyjmują jednorazowe tworzenie i rozkładanie się cząsteczek wieloatomowych wskutek przyczyn zewnętrznych i takie, które:  $\beta$ ) uważają różnicę między układami skupionemi a rozłożonemi tylko za ilościową, nie za jakościową, ponieważ pierwsze wyróżniają się tylko stosunkowo dłuższem trwaniem skupienia, musimy zaliczyć teoryję Boltzmann'a do rodzaju  $\beta$ .

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

Jeżeli nie przyjmuje się sił biegunowych w atomach, trudno także sobie wogóle wytłumaczyć, co właściwie powoduje nagłe

przejście ze stanu ciekłego do stanu krystalizacji w punkcie krzepnięcia. Za hipotezą takich sił przemawia także fakt, że istnieją t. zw. kryształy ciekłe<sup>1)</sup> (cholesteryl benzoat, p azoxyanisol, p-azoxyphenetol], t. j. kryształy, których tarcie wewnętrzne z podwyższeniem temperatury tak się zmniejsza, że przedstawiają wreszcie miękką masę bezpostaciową, nakształt cieczy, lepka, która zachowuje jednak jeszcze wszelkie właściwości optyczne struktury krystalicznej np. podwójne załamanie. Dopiero przy pewnej oznaczonej temperaturze nagła następuje przemiana: podwójne załamanie ustaje, a pewna ilość ciepła utajonego zostaje pochłonięta.

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

Według trafnego wyrażenia Tammana należy je sobie wyobrazić jako cieczy bardzo podchłodzone (unterkühlte Flüssigkeiten). Nie różnią się zasadniczo od cieczy, nie mają żadnej struktury ani biegunowości, choć w tych samych warunkach układ krystaliczny byłby trwalszy; tarcie wewnętrzne stało się już tak wielkie, swoboda ruchu tak mała, że cząsteczki nie mogą już nabrać orientacji regularnej. Takie ciała miękną stopniowo przy ogrzaniu, nie mają one wcale oznaczonego punktu topliwości: to znaczy, że niema żadnej temperatury, gdzieby nastąpiło nagłe pochłonięcie albo wydzielenie ciepła utajonego.

Tamman, któremu zawdzięczamy wiele nadzwyczajnie cennego materiału<sup>2)</sup> o zjawisku przejścia ciał ze stanu ciekłego do stałego, podtrzymuje hipotezę biegunowości sił i wnioskuje z niej, że nie może istnieć żaden punkt krytyczny dla przemiany ze stanu ciekłego w stały, ponieważ w takim punkcie równocześnie ciepło utajone i różnica objętości lub gęstości musiałoby być = 0, a są

<sup>1)</sup> Gasth., II, str. 177.

<sup>2)</sup> Wied. Ann., 38, str. 288.

<sup>1)</sup> Lehmann: Wied. Ann., 40, str. 401; 41, str. 525; 2, str. 649.

<sup>2)</sup> Wied. Ann., 62, str. 280; 66, str. 473; 67, str. 871; 68, str. 553, 629.

to zjawiska do pewnego stopnia niezależne, jeżeli się przyjmuje, że pierwsze zależy także od orientacji cząsteczek.

Rzeczywiście doświadczenia, które wykonał np. nad dwumetylotylokarbinolem, bardzo przemawiają za jego hipotezą. Jak najbardziej trzeba by się starać o dalszy materiał doświadczalny w tym kierunku.

Mówiąc o teorii kinetycznej ciał stałych, nie chciałbym pominąć doświadczeń nadzwyczajnie ważnych i interesujących Sir R. Austena <sup>1)</sup> i Springa <sup>2)</sup> nad dyfuzją stałych metali. Niema zjawiska, któreby wyraźniej przemawiało za kinetyczną naturą ciał stałych, jak fakt, że one przenikają w siebie z prędkością, którą nawet dokładnie można zmierzyć.

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

Przytaczam kilka wartości współczynnika dyfuzji:

Sól w wodzie 1·04,

Złoto w ołowiu w temperaturze

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

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

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

Jeżeli rzucimy okiem na wyniki pozytywne tutaj omawiane, zdobycz będzie się nam wydawała skromną, tak że możnaby twierdzić, iż referat niniejszy raczej zasługiwałby na tytuł: „O braku postępów na...”. Tem więcej mieliśmy, co prawda, rezultatów ujemnych i znaków zapytania. Zdaje mi się istotnie, że dawniejsza droga badania, mianowicie mierzenie zbroczeń gazów rzeczywistych od gazów

idealnych, wprowadzanie założeń różnego rodzaju co do istoty cząsteczek, polepszanie lub czasem pogarszanie (Clausius) wzoru van der Waalsa nie przedstawiają wielkich widoków na przyszłość. Sądzę, że kinetyczna teoria postąpi właściwą racjonalną metodą, rozpoczynając teraz badanie od drugiego końca, t. j. od ciał stałych, bo tu w pierwszym rzędzie pozna się istotę sił działających, a z tego już w dalszym ciągu rozwinię się także teoria cieczy.

<sup>1)</sup> Proc. R. Soc., 59, str. 281, 846.

<sup>2)</sup> Streszczenie Naturw. Rdsch., 15, str. 285.