

XXXIII. TEORIA KINETYCZNA OPALESCENCJI GAZÓW W STANIE KRYTYCZNYM ORAZ INNYCH ZJAWISK PO- KREWNYCH.

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności w Kra-
kowie T. XLVII. Serja A. 1907; str. 179—199.

§ 1. Zasadnicza różnica dwóch metod używanych w fizyce materji, termodynamicznej i molekularno-kinetycznej, okazuje się przede wszystkim w tem, że termodynamika posługuje się pojęciami (gęstość, prężność, temperatura i t. p.) pochodzącymi z obserwacji makroskopijnej i wyidealizowanymi przez przypuszczenie zupełnej ciągłości w przestrzeni i w czasie, podczas gdy rozważania molekularne, polegające na założeniu strukturalnej różnorodności materji, zamiast powyższych pojęć wprowadzają pojęcia statystyczne, wiążące się ściśle z pojęciami z dziedziny prawdopodobieństwa.

Z długoletniej dyskusji tych kwestyj wynika, jak się zdaje, że obie metody nie okazywałyby sprzeczności w rezultatach, gdyby rzeczywisty stan ciała był zawsze identyczny ze stanem najprawdopodobniejszym, a więc gdyby liczba drobin, zawartych w najmniejszym, dostępnym obserwacji fizycznej elemencie substancji, była nieskończenie wielka. Zazwyczaj też, wobec wielkości tej liczby, metoda molekularno-kinetyczna daje wynik równoważny wynikom termodynamicznej, przynajmniej wobec doświadczeń, dających się w praktyce urzeczywistnić.

Ciekawem jednak zagadnieniem wydaje się obliczenie właściwo-
wych chwilowych, przypadkowych zbroceń, których należy się spodziewać, według teorii kinetycznej, od stanu przeciętnego naj-
prawdopodobniejszego. zgodnego z termodynamiką; oraz rozważenie, czy one mogą ujawnić się w pewnych przypadkach jako zjawisko dostrzegalne. Znaczenie teoretyczne tego przedmiotu jest tembardziej doniosłe, że takie zjawiska dałyby możność wykonania *experimentum crucis*, rozstrzygającego stanowczo spór między termodynamiką a ki-

netyką. Praca niniejsza jest poświęcona rozpatrzeniu pewnych przy-
kładów tego rodzaju.

§ 2. Do tej kategorii należą przede wszystkim zjawiska ruchu samodzielnego, które powinny występować, jako objawy ruchów drobinowych, w ciałach, unoszących się w cieczech lub gazach. Według zapatrywań tradycyjnych takie ciało powinno być nierucho-
me w razie zupełnej równowagi termodynamicznej; teoria kine-
tyczna zaś twierdzi, że środek ciężkości ciała porusza się przeciętnie z taką prędkością, że jego energia kinetyczna równa się średniej energii ruchu postępowego cząsteczek. Nie można oczekiwać skon-
statowania tych ruchów w ciałach większych z powodu nadzwyczajnie małej długości drogi swobodnej, ale inaczej rzeczy mają się z mikroscopijnie małymi cząstkami, ponieważ wielkość przesunięć jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z rozmiarów.

W jednej z poprzednich rozpraw¹⁾ przytoczyłem poważne argu-
menty za przypuszczeniem, że taki jest mechanizm ruchu Browna, który oddawna był znany w nauce i wykazałem zgodność jego rzędu wielkości z pomiarami F. Exnera. Zapatrywanie to zostało w dal-
szym ciągu poparte przez prace doświadczalne Th. Svedberga²⁾, który sprawdził niektóre wnioski teorii (rząd wielkości przesunięć, zależność od lepkości) w warunkach doświadczenia całkiem innych niż u Exnera, oraz przez pracę F. Ehrenhaffta³⁾, stwierdzającą wnioski, wyprowadzone loc. cit. co do odbywania się tych ruchów w gazach.

Uważamy więc ruch Browna za zjawisko, stwierdzające na-
ocnie wnioski teorii kinetycznej i dowodzące, że już w obrębie mikroscopijnie widzialnych obszarów przestrzennych termodyna-
miczny pogląd na ruch molarny okazuje się nieściśle. Sprzeczność ta jaskrawo okazuje się w tem, że takie ciało, które zostało sztucznie wstrzymane, nabywa energii kinetycznej kosztem ciepła otoczenia o temperaturze wszędzie jednakowej.

§ 3. Rozważmy obecnie bardziej szczegółowo inną kwestję tego rodzaju, mianowicie nierównomierności gęstości, które według teorii

¹⁾ Rozpr. Akad. Um. w Krak., 46, str. 257 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, 12, p. 853, p. 909 (1906); Zeitschr. phys. Chemie, 59, p. 451 (1907) oraz systematyczne zestawienie w monografii: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, Upsala 1907.

³⁾ Wien. Akad. Ber., 116, p. 1175 (1907). Patrz także: Zsigmoudy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, p. 152.

kinetycznej muszą występować w gazach czy cieczach. Powołuję się tu na pracę o tym przedmiocie przed kilku laty ogłoszoną¹⁾. Udowodniono tam, że drobiny gazu nie układają się tak, żeby gęstość ich wszędzie była ściśle jednakowa, lecz grupując się według reguł przypadku, miejscami będą nieco gęściej, miejscami rzadziej rozsiane.

Dla gazu idealnego wyprowadzono wzór określający prawdopodobieństwo przypadkowego zgęszczenia (na który później będziemy się jeszcze powoływać). Jeżeli n drobin znajdzie się w przedziale przestrzennym, który przy całkiem równomiernym rozdzieleniu powinien zawierać ν drobin, to stosunek $\frac{n}{\nu} - 1 = \delta$ nazywamy przypadkowym zgęszczeniem. Prawdopodobieństwo zgęszczenia zawartego między granicami δ , $\delta + d\delta$ wynosi (w założeniu dużej liczby ν):

$$(1) \quad W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} d\delta$$

a średnie dodatnie lub ujemne zgęszczenie wynosi

$$(2) \quad \bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}}$$

W obrębie mikroskopijnych obszarów, w których liczba ν nie jest zbyt wielka, występuje tu oczywiście znowu sprzeczność z idealną termodynamiką, żądającą zupełnej równomierności gęstości w razie równowagi; możnaby zatem zbudować perpetuum mobile drugiego rodzaju, gdybyśmy byli w stanie sporządzić jednostronne wentyle o rozmiarach rzędu jednego mikronu i o masie znikomo małej.

Skończoność rozmiarów drobin oraz międzydrobinowe siły przyciągające, które przyjmuje van der Waals, muszą zmienić kształt owych wyrazów matematycznych. Wykazałem loc. cit., że te nierównomierności muszą także wpłynąć na formę równania charakterystycznego i że zwykły wywód równania van der Waalsa jest wadliwy z powodu założenia gęstości całkiem równomiernej.

§ 4. Nie wchodząc obecnie w kwestię dotyczące się równania charakterystycznego, rozważmy prawdopodobieństwo przypadkowych zgęszczeń substancji gazowej lub ciekłej z ogólniejszego punktu widzenia, przy pomocy znanego twierdzenia Boltzmanna, ujętego przez Einsteina w postać, która tutaj okaże się przydatną²⁾.

Wyobraźmy sobie naczynie walcowate, o przekroju q , na jednym końcu zamknięte, na drugim łączące się z wielkim zbiornikiem gazu, w którym panuje ciśnienie p_0 i temperatura T_0 . Niech pewna ilość gazu, mianowicie q gramów, znajdująca się w tym naczyniu, będzie oddzielona od reszty zapomocą tłoka ruchomego (i przepuszczalnego dla ciepła). W stanie normalnym, t. j. jeżeli temperatura, ciśnienie i odpowiednia gęstość z obu stron są jednakowe, tłok znajduje się w odległości $x = v_0$ od dna naczynia (oznaczamy przez v_0 objętość właściwą, odpowiadającą temperaturze T_0 i ciśnieniu p_0). Wychyleniu z tej pozycji normalnej, np. zmniejszeniu odległości x , będzie przeciwdziałał przyrost prężności p gazu oddzielonego. Jeżeli jednak od owego tłoka przyłożymy zewnętrzną siłę: $F = q(p - p_0)$, równoważącą z jednej strony ciśnienie p_0 gazu w zbiorniku, a z drugiej strony ciśnienie p gazu w naczyniu, ściśniętego izotermicznie do objętości właściwej $x = v$, tłok w jakimkolwiek położeniu będzie w równowadze; a zatem wskutek przypadkowych impulsów drobinowych przyjąć może każdą możliwą pozycję w obrębie naczynia z równym prawdopodobieństwem. Prawdopodobieństwo objętości $v \dots v + dv$ będzie zatem, jeśli oznaczymy przez a współczynnik stały:

$$(3) \quad W(v) dv = a dv.$$

Porównajmy z tem 'pierwotny układ, który nie zawierał siły F . Ponieważ zniszczenie siły F jest równoważne wprowadzeniu do-

datkowej siły — F , posiadającej potencjał $\Phi = q \int_{v_0}^v (p - p_0) dv$, przeto

mamy w tym razie według wzoru Boltzmanna-Einsteina:

$$(4) \quad W(v) dv = b e^{-h\Phi} dv;$$

h jest skróceniem dla stosunku $\frac{N}{pRT}$, gdzie R oznacza stałą gazową (dla powietrza $2 \cdot 87 \cdot 10^6$), N liczbę drobin normalnie przypadającą na 1 cm^3 gazu ($= 2 \cdot 7 \cdot 10^{19}$). Ponieważ $\frac{Nq}{p}$ równa się całkowitej liczbie drobin ν gazu oddzielonego, wzór ten przybiera postać:

$$(5) \quad W(v) dv = b e^{-\frac{\nu}{RT} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv} dv.$$

¹⁾ Boltzmann-Festschrift p. 626 (1904).

²⁾ Ann. d. Phys. 19, p. 378 (1906), równanie (I).

Ten wzór określa zatem prawdopodobieństwo, że część gazu składająca się z v drobin zajmie objętość odpowiadającą objętości właściwej v , jeżeli normalna objętość właściwa jest v_0 , ciśnienie normalne p_0 . Całka zawarta w wykładniku oznacza oczywiście pracę, odpowiadającą zgęszczeniu gazu czyli powierzchnię zawartą między izotermą T_0 , odciętą v i rzędną p_0 w diagramie p, v .

§ 5. Jeżeli ograniczamy się do rozważania stosunkowo drobnych zbieżeń od stanu normalnego, możemy wykładnik rozwinąć w szereg Taylora:

$$(6) \quad \int_0^v (p - p_0) dv = \frac{(v - v_0)^2}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 + \frac{(v - v_0)^3}{2 \cdot 3} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_0 + \frac{(v - v_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_0 + \dots$$

i otrzymujemy wzór przybliżony na prawdopodobieństwo zgęszczenia zawartego w obszarze $\delta \dots \delta + d\delta$:

$$(7) \quad W(\delta) d\delta = b e^{-\alpha \delta^2}$$

$$\text{gdzie} \quad \alpha = - \frac{v v_0^2}{2 R T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = \frac{v}{2 R T_0 \rho_0 \beta} = 2 \omega p \beta$$

Spółczynnik β oznacza ściśłość $-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$; V objętość normalną zajęta przez daną ilość substancji, ω objętość cząsteczkową gazu doskonałego pod odpowiednim ciśnieniem p . Podstawiając tutaj prawo Boyle-Charlesa, otrzymujemy znów wzór (1) dawniej wyprowadzony sposobem bezpośrednim. Stała b jest określona przez warunek:

$$(8) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\delta) d\delta = 1;$$

jako wielkość przeciętnego zbieżenia gęstości od gęstości stanu normalnego otrzymujemy

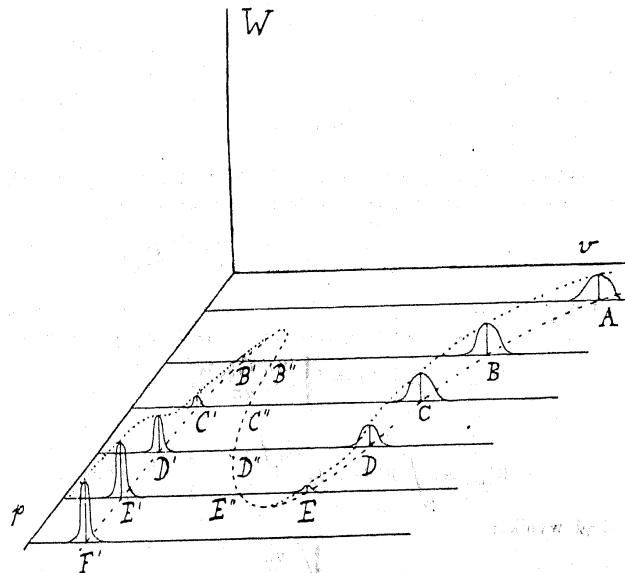
$$(9) \quad \bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{2 R T_0 \rho_0 \beta}{v \pi}} = \sqrt{\frac{2 \omega p_0 \beta}{V \pi}}$$

Zgęszczenia i rozrzedzenia są oczywiście tem mniejsze, im większa jest liczba drobin v , których przypadkowe objętości porównujemy, a caeteris paribus także tem mniejsze, im większe jest nachylenie

izoterm $\frac{\partial p}{\partial v}$. W punkcie największego lub najmniejszego p , gdzie

$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, stan gazu przekracza granicę stałej równowagi. Są to zatem ostateczne granice możliwego przesyecenia lub przegrzania.

§ 6. Rozważmy obecnie możliwość znaczniejszych zbieżeń od stanu normalnego. Przy danych p_0, v_0 (i odpowiedniej temperaturze)



Ryc. 1.

otrzymamy objętości najprawdopodobniejsze i najmniej prawdopodobne na mocy warunku, żeby wykładnik we wzorze (5) był minimum lub maximum, to jest: $\frac{\partial}{\partial v} \int_0^v (p - p_0) dv = 0$, czyli $p = p_0$.

W obszarze temperatur, gdzie równanie charakterystyczne dla danego ciśnienia p_0 podaje trzy objętości możliwe, dwie z nich v_0, v' od-

powiadają stanom największego, pośrednia v'' stanowi najmniejszego prawdopodobieństwa.

Można sobie najłatwiej zdać sprawę z rozkładu gęstości w różnych częściach takiego gazu, wykreślając graficznie prawdopodobieństwo $W(v)$ według (5) jako funkcję prężności gazu p_0 oraz objętości v dla danej temperatury T_0 . Punkty wzniesienia W_{\max} i depresji W_{\min} tworzą krzywą, odpowiadającą izotermie normalnej.

Wydźmy ze stanu gazowego A . Z rosnącą wartością ciśnienia normalnego p_0 dochodzimy do stanu B , gdzie substancja oprócz w stanie gazowym może już istnieć także w stanie ciekłym B' ; jakkolwiek prawdopodobieństwo takiego stanu jest początkowo jeszcze bardzo małe. Z rosnącym p_0 prawdopodobieństwo stanu gazowego, określone przez powierzchnię B , maleje, a prawdopodobieństwo stanu ciekłego B' wzrasta.

Ażeby te powierzchnie zbudować, zauważymy, że z powodu drugorzędnej największości w punkcie B' możemy założyć:

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \int_{v_0}^v (p - p_0) dv + \frac{(v - v')^2}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)' + \dots$$

zatem nie tylko w punkcie B , ale także w punkcie B' krzywa ma oczywiście charakter krzywej Laplace'a. Mamy zatem według (9):

$$W_{\text{gaz}} = \int_B W dv = b \sqrt{\frac{2RT_0 p_0 \beta_0}{v\pi}},$$

$$W_{\text{ciecz}} = \int_{B'} W dv = b e^{-\frac{v}{RT_0} \int_{v_0}^v (p-p_0) dv} \sqrt{\frac{2RT_0 p' \beta'}{v\pi}},$$

skąd wynika:

$$(10) \quad b = \frac{\sqrt{\frac{v\pi}{2RT_0}}}{\sqrt{p_0 \beta_0} + \sqrt{p' \beta'} e^{-\frac{v}{RT_0} \int_{v_0}^v (p-p_0) dv}},$$

ponieważ suma owych powierzchni musi być równa jedności.

Względne prawdopodobieństwo stanu gazowego lub ciekłego jest:

$$(11) \quad \frac{W_{\text{gaz}}}{W_{\text{ciecz}}} = \frac{p_0 \beta_0}{p' \beta'} e^{-\frac{v}{RT_0} \int_{v_0}^v (p-p_0) dv}$$

Ścisłe biorąc, punkt normalnego skroplenia D , w którym W_{gaz} i W_{ciecz} stają się równe sobie, zależy zatem od liczby cząsteczek v , czyli od ilości substancji. Ponieważ jednak liczba cząsteczek w nawet najmniejszej, optycznie dostrzegalnej ilości substancji jest nadzwyczajnie znaczna, przeto W_{gaz} będzie nadzwyczajnie wielkie w równaniu z W_{ciecz} , dopóki $\int_{v_0}^v (p - p_0) dv$ ma skończoną wartość ujemną;

przeciwnie stan ciekły będzie nadzwyczajnie prawdopodobny, gdy ta całka otrzyma skończoną wartość dodatnią, a przejście ze stanu gazowego do ciekłego będzie z ogromnem przybliżeniem określone przez warunek zniknięcia tej całki, czyli przez

$$(12) \quad \int_{v_0}^v p dv = p_0 (v' - v_0),$$

zgodnie ze znanym warunkiem ustanowionym przez Maxwella.

Chcąc uzmysłwić sobie stan substancji zawierającej znaczniejszą liczbę cząsteczek, musimy zatem wyobrazić sobie, że pagórki $ABCD$, $D'E'F'$ są bezporównania węższe i ostrzejsze, niż to w diagramie można było uwydatnić, a za to wzniesienie w części DE i $B'C'$ jest ledwie dostrzegalne. Tak n. p. jest rzeczą 10^{40} razy prawdopodobniejszą, żeby $[0.2 \mu]^3$ pary wodnej w temperaturze 100.01° i pod ciśnieniem 760 mm znajdowało się w stanie gazowym, aniżeli w stanie ciekłym.

Diagram prawdopodobieństwa objaśnia zatem zjawiska parowania, w szczególności znaczenie reguły Maxwella, z nowego punktu widzenia, choć i tutaj jaskrawo występuje wada wspólna wszystkim wywodom tego rodzaju: że operujemy zapomocą części izoterm $B''C''D''E''$, o której udowodniliśmy, że przedstawia stany najmniej prawdopodobne!).

Rozumiemy także tendencję gazu do przesycańia w punkcie D , oraz tendencję do opóźniania wrzenia w punkcie D' , zważywszy, że zmiana stanu skupienia wymaga przejścia przez obręb stanów najnieprawdopodobniejszych. Wzory te nie mogą jednak wytlumaczyć mechanizmu zjawisk przesycańia, ponieważ nie uwzględni-

) Boltzmann w Gastheorie, II p. 167 (1898), wyprowadza wzór. wynikający z warunku Maxwella, sposobem również bezpośrednim, opartym na teorii kinetycznej.

liśmy właściwej ich przyczyny: zjawisk włoskowatości, które utrudniają tworzenie się drobnych kropelek w parze przesyconej oraz powstawanie drobnych baniek pary w cieczy przegrzanej. W razie uwzględnienia tych zjawisk musiałyby się okazać, że w bardzo drobnych ilościach substancji również i kształt ich wchodzi w rachubę; wprowadzanie poprawek tego rodzaju wydaje się jednak przedwczesne wobec naszych niewystarczających wiadomości co do sił, wywołujących zjawiska włoskowatości, zwłaszcza, iż wpływ ich musi być zwykle całkiem nieznaczny, z jednym wyjątkiem właśnie wspomnianych zjawisk przesyconia, w których siły włoskowatości, występujące na granicy ośrodków o tak różnej gęstości jak ciecz i para, mogą odgrywać rolę znaczniejszą.

§ 7. Przejdźmy do rozpatrywania zjawisk występujących w bliskości punktu krytycznego. Tam tendencja do zgęszczeń i rozrzedzeń miejscowych musi nadzwyczajnie wzrastać, jak to wynika nacośnie z diagramu prawdopodobieństwa dla temperatury krytycznej. W samym punkcie krytycznym mamy w rozwinięciu (6):

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \text{ i równanie (5) sprowadza się do}$$

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} W(\delta) d\delta = b e^{-\gamma \delta} d\delta, \\ \gamma = -\frac{\gamma}{RT_c} \frac{v_k^4}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_k. \end{array} \right.$$

Przeciętna wartość zgęszczenia dodatniego lub ujemnego wynosi:

$$(14) \quad \delta = \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{\sqrt{\gamma} \Gamma(\frac{1}{2})} = \frac{0.489}{\sqrt{\gamma}}.$$

Obierzmy za przykład równanie van der Waalsa; w punkcie krytycznym mamy:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_k = -\frac{a}{81 b^3} = -\frac{27 R T_c}{8 v_k^4};$$

wskutek tego:

$$\beta = \frac{9v}{94},$$

przeciętna nierówność gęstości:

$$(15) \quad \delta = \frac{1.13}{\sqrt{\gamma}}$$

Uwagi godny jest wynik, że wartość tej nierówności jest całkiem niezależna od rodzaju gazu; że zależy tylko od liczby cząsteczek v , podobnie, jak to widzieliśmy w razie gazu doskonałego (równanie 2). Dla porównania rozważmy następujący przykład. Liczba cząsteczek gazu doskonałego, zawartych w kostce o rozmiarach równych długości fali światła $[0.6 \mu]^3$, wynosi według Jeansa¹⁾ $9 \cdot 10^6$; przeciętne względne zboczenie od normalnej gęstości, którego można oczekiwać w takim przedziale przestrzennym według (2), jest $\delta = 2.7 \cdot 10^{-4}$. Ta sama objętość zawierałaby w punkcie krytycznym eteru $5.4 \cdot 10^8$ drobin eteru, więc w tym razie mamy $\delta = 7.2 \cdot 10^{-3}$. Dla porównania dodamy jeszcze, że odpowiednia wielkość dla eteru w stanie normalnym w temp. 20° wynosi $\delta = 3.8 \cdot 10^{-5}$.

Liczby te ilustrują wyjątkowe właściwości punktu krytycznego, w którym różne elementy objętościowe okazują prawie półtoraprocentowe różnice gęstości.

§ 8. Taka ziarnistość struktury musiałaby uwydatnić się przez występowanie zjawisk charakterystycznych dla ośrodków mętnych, t. j. zjawisk opalescencji oraz t. zw. zjawiska Tyndalla. Według badań Rayleigha²⁾ ośrodek zawierający w zawieszeniu drobne ciała [N w jednostce objętości], z których każde posiada objętość T i współczynnik załamania w stosunku $(1 + \epsilon)$ większy od współczynnika załamania samego ośrodka, musi osłabiać promień padający w stosunku, zależnym od pozornego współczynnika absorpcji:

$$(16) \quad h = \frac{32 \pi^2 N T^2 \epsilon^2}{3 \lambda^4},$$

wysyłając równocześnie odpowiednią ilość energii jako światło rozproszone we wszystkie strony. Równocześnie pozorny współczynnik załamania takiej złożonej substancji będzie większy w stosunku $(1 + NT\epsilon)$ od współczynnika samego ośrodka.

Widzimy, że zgęszczenia gazu naprzemian dodatnie i ujemne oraz do nich proporcjonalne wielkości ϵ , nie zmieniają (przynajmniej w tem przybliżeniu) normalnego współczynnika załamania. Natomiast do wyrażenia h wchodzi one z jednakowym znakiem i muszą spowodować ogromny wzrost tego współczynnika, który jest miarodajny dla zjawiska absorpcji i opalescencji, w bliskości stanu

¹⁾ Phil. Mag., 8, p. 692 (1904).

²⁾ Phil. Mag., 41, p. 167 (1871); 47, p. 375 (1899); Papers, IV, p. 400.

krytycznego. Tak n. p., przyjmując dla pary eteru w punkcie krytycznym przybliżenie $\varepsilon = (n_c - 1)\delta = 0.1\delta$, oraz biorąc $T = \lambda^2$, $n = \frac{1}{T}$, otrzymalibyśmy dla właśnie przytoczonego przykładu $h \approx 2.7$,

to znaczy, że natężenie promienia już po przejściu warstwy pary eteru grubości 0.26 cm zmniejszyłoby się o połowę, podczas gdy poprzednie obliczenie, zastosowane n. p. do powietrza w warunkach normalnych, dałoby wartość $h = 3.10 \cdot 10^{-8}$, to znaczy, że przejście całej atmosfery ziemskiej wywołałoby tylko osłabienie światła o 2%. Obliczenie to wprawdzie nie jest dokładne, gdyż wzory Rayleigha tyczą się cząstek jednorodnych a małych w porównaniu z długością fal światła, ale możemy na niem polegać, jeżeli chodzi o wskazówki jakościowe co do tych zjawisk¹⁾.

§ 9. Istotnie opalescencja występuje jako charakterystyczne zjawisko w bezpośrednim pobliżu punktu krytycznego. Zdaje się, że pierwsi to zauważyli Altschul i Wesendonck, dokładne badania przedsięwzięli dopiero w ostatnich czasach M. Travers i F. Usher oraz Young²⁾. Pokazuje się, że to zjawisko jest nader czułym wskaźnikiem stanu krytycznego, gdyż występuje tylko w obrębie dziesiątych części stopnia około temperatury krytycznej. W odpowiednich warunkach okazuje się przed zniknięciem meniska tak w cieczy jak i w parze, a po zniknięciu meniska w całej substancji. W związku z niem możnaby także wytłumaczyć owe często przy takich doświadczeniach zauważane brunatnawe obłoczki jako barwy osrodków mętnych w świetle przepuszczonego.

W sprawie wytłumaczenia tej opalescencji niektórzy z wymienionych badaczy przychylają się do hipotezy Donnan³⁾, który

¹⁾ Podług Rayleigha powietrze jest samo przez się „osrodkiem mętnym“, gdyż cząsteczki powietrza są cząstkami T , unoszącymi się w eterze; to jest przyczyną barwy nieba oraz osłabiania światła przy przejściu przez atmosferę. Spółczynnik h obliczony według teorii Rayleigha w założeniu $N = 4 \cdot 10^{19}$ jest $7 \cdot 10^{-8}$. Z powyższego rachunku wynikałoby zatem, że wpływ miejscowych zgęszczeń powinien być również uwzględniony w tych zjawiskach. Pościślej obliczenie wymagałoby jednak zasadniczych zmian w wywodzie Rayleigha; łączy się z tem problemat obliczenia ścisłego zjawisk §§ 14, 15.

²⁾ Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 11, p. 578 (1898); Wesendonck, Natw. Rdsch., 22, p. 145 (1907); M. Travers, F. Usher, Zeitschr. phys. Chem. 57, p. 364 (1906); S. Young, Proc. Roy. Soc. 78, p. 262 (1906). Chem. News, 94, p. 149 (1906).

³⁾ Donnan, Chem. News 20, p. 139 (1904), Rep. Brit. Ass., 1904, p. 504.

przypuszcza, że w punkcie krytycznym napięcie włoskowate znika wprawdzie na powierzchniach płaskich, ale może zachować wartość skończoną dla bardzo małych promieni krzywości; wskutek tego takie drobne kropelki mogłyby trwale istnieć jeszcze powyżej temperatury krytycznej, dając powód do owych zjawisk opalescencji. Hipoteza wydaje się bardzo niejasna. Wszak nie chodzi tu o dwie różne substancje, lecz o tę samą substancję, której dwie fazy już w temperaturze krytycznej stają się identyczne. Jakież są zatem dwie fazy, których istnienie Donnan przypuszcza w jeszcze wyższych temperaturach? Oprócz tego, czemu opalescencja występuje również poniżej temperatury krytycznej? Według pojęć zwykle przyjmowanych o istocie sił włoskowatych, należałoby raczej założyć, że napięcie powierzchni o małych promieniach krzywości jest mniejsze a nie większe, niż na powierzchni płaskiej. Nie wchodzi zresztą w szczególową dyskusję tej hipotezy, gdyż okazuje się ona zbyt czarna wobec całkiem naturalnego wytłumaczenia, które wypływa w sposób powyżej podany z ogólnych zasad teorii molekularno-kinetycznej.

Wywody nasze zbliżają się do pewnego stopnia do Traube'go¹⁾ teorii o „liquidogene und gasogene Moleküle“, gdyż możnaby takimi nazwami określić części substancji $B' C' D' E'$ i $B C D E$ (ryc. 1), albo ogólnie części zgęszczone i rozrzedzone. Ale należy zauważyć przytem, że: 1. nie są to ani istotne drobiny ani kropelki, tylko niewyraźne skupienia cząsteczek o nieokreślonej wielkości, gdyż do jakiegobądź v należy odpowiednie δ ; 2. że w stanie równowagi cieplnej ich stan jest jednoznacznie określony przez wielkość ciśnienia p_0 i temperatury T_0 ; przyjęta teoria zjawisk krytycznych pozostaje więc ważna, przynajmniej o ile nie zachodzą jakieś zjawiska opóźnienia; pod tym względem autorowie nie zawsze zważają na to, że w punkcie krytycznym czas potrzebny do ustalenia się równowagi termodynamicznej musi być wyjątkowo długi.

Wywody nasze nie podają sposobu ocenienia trwałości takich indywidualnych skupień. W gazach doskonałych wielkość δ , należąca do pewnej części substancji, będzie się nadzwyczajnie szybko wahała między dodatniemi i ujemniemi wartościami. Ale nie jest rzeczą wykluczoną, ażeby trwałość tych układów w bliskości punktu krytycznego była stosunkowo większa. Przy obniżaniu temperatury

¹⁾ Ann. d. Phys. 8, p. 267 (1902); Zeitschr. phys. Chem. 58, p. 475 (1907).

poniżej krytycznej zgęszczenia zamieniają się w rzeczywiste kropelki, przez których połączenie powstaje faza ciekła¹⁾.

§ 10. Występowanie zjawisk opalescencji zupełnie analogicznych do poprzednio omawianych jest znane jako charakterystyczna oznaka innego rodzaju stanu krytycznego, t. zw. krytycznego punktu rozpuszczalności (kritischer Lösungspunkt) w podwójnych mieszaninach cieczy.

Wiadomo, że, mieszając niektóre cieczy, jak np. kwas izomasłowy i wodę, otrzymujemy w niższej temperaturze oprócz fazy gazowej dwie spójlistniejące warstwy ciekłe o różnych koncentracjach x . W miarę podnoszenia się temperatury różnica ich koncentracji zmniejsza się, aż dochodzimy do temperatury T_k („krytycznej“), gdzie skład obu warstw staje się identyczny (x_k), więc napięcie powierzchni granicznej znika²⁾ i obie fazy zlewają się w jedną. W wyższych temperaturach istnieje tylko jedna faza ciekła dla jakiegobądź koncentracji. Jeżeli oziębimy mieszaninę o składzie bliskim do koncentracji krytycznej, w temperaturze $T > T_k$, wówczas, gdy zbliżamy się do temperatury T_k , występuje niebieskawa opalescencja coraz wzrastająca i kończąca się białym zmętnieniem całej cieczy, poczem następuje rozdzielenie się jej na dwie warstwy. Te zjawiska opalescencji i zmętnienia znikają tem bardziej, im bardziej skład użytej mieszaniny różni się od składu krytycznego. Wyraźnie okazuje się to w liczbach otrzymanych przez Friedländera³⁾ dla spójczywnika ekstynkcji światła w mieszaninach o różnych wartościach koncentracji i temperatury.

§ 11. Tenże autor udowodnił niezmienną w czasie całego zjawiska. Wobec tego Friedländer, a przed nim także i Rothmund⁴⁾ wskazują trudność wytłumaczenia opalescencji obecnością drobnych kropelek o innym składzie, gdyż według reguły Kolvina większe krople musiałyby rosnąć kosztem mniejszych i zjawisko nie mogłoby być trwałe; obaj powstrzymują się jednak od podania określonej teorii.

Konow⁵⁾ upatruje przyczynę zjawiska w obecności pyłu

¹⁾ Por. doświadczenia Teichnera Ann. d. Phys., 13, p. 595 (1904).

²⁾ Udowodnił to zapomocą pomiarów napięcia powierzchniowego A n o n o w. Patrz Journ. chim. phys. 5, p. 363 (1907).

³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 38, p. 385 (1901).

⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 26, p. 433, (1898).

⁵⁾ Ann. d. phys. 10, p. 360 (1903).

w cieczy, którego cząstki miałyby tworzyć centra większej atrakcji dla jednej z użytych cieczy i wskutek tego miałyby się pokrywać warstwą o innej koncentracji i to tem grubszą warstwą, im mniejsza ilość pracy wymagana jest do zmiany koncentracji. Ponieważ zaś ta praca znika w punkcie krytycznym, jak Konow⁵⁾ wnosi z kształtu krzywych prężności pary (prawie poziomych w obrębie krytycznym), przeto tam zjawisko powinno występować najsilniej.

Przeciwno temu przypuszczeniu trzeba podnieść po pierwsze, że nie udowodniono, iżby cząstki pyłu istotnie działały w ten sposób; rola pyłków jako katalizatorów w parach i cieczach przesyconych jest czemś całkiem odmiennem. Nie może być mowy tutaj o zjawiskach prześcienienia. Powszechność tego zjawiska w roztworach podwójnych przemawia także przeciwko teorii, która opalescencję uważa za zjawisko przypadkowe i tylko pozornie trwałe; tak samo świadczą też doświadczenia Friedländera, wykazujące bezskuteczność użycia silnego napięcia elektrycznego, które natychmiastowo strąca n. p. koloidalne zawiesiny kalafonii.

§ 12. Przedewszystkiem zaś zarzucić jej trzeba, tak samo jak teorii Donnana (§ 8), którą również możnaby stosować i do tych zjawisk: że jest niepotrzebna. Pyłków nie potrzeba przypuszczać, albowiem zjawisko tłumaczy się zupełnie analogicznie, jak zjawiska §§ 7—9. Nie wdając się na tem miejscu w obliczenie ilościowe, zauważymy tylko, że w punkcie krytycznym dla prężności p pary unoszącej się nad roztworem, istnieją warunki: $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0$, za-

tem, podobnie jak w § 7 zbroczenia objętości właściwej v , tak tutaj zbroczenia koncentracji x od koncentracji normalnej będą wyjątkowo wielkie, tak że ta różnorodność może optycznie ujawnić się zjawiskiem opalescencji. Zupełne zmętnienie można uważać za oznakę chwili, gdy zaczynają się tworzyć wyraźne kropelki o rozmiarach porównywalnych z długością fal świetlnych, zatem gdy występuje skończone napięcie powierzchniowe, czyli występuje druga faza ciekła.

§ 13. Takie same zbroczenia od normalnej koncentracji, jak omawiane w ostatnim rozdziale, muszą także, choć w ilościowo słabszym stopniu, występować w jakimś roztworze. W razie roztworów rozrzedzonych możemy tu użyć zupełnie analogicznej argumentacji jak w § 4, zakładając, że tłok jest półprzepuszczalny, więc podlega ciśnieniu osmotycznemu p' według praw van't Hoffa.

Tak otrzymujemy dla procentowych zboczeń δ od koncentracji przeciętnej ten sam wynik, jak w § 4: $\delta = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}}$, rozumiejąc obciążenie przez ν liczbę cząsteczek substancji rozpuszczonej, zawartych w danej objętości. Miejscowe zboczenia gęstości muszą zatem uwidaczniać się szczególnie jaskrawo w roztworach koloidalnych, ze względu na wielkość ich cząsteczek.

Chcąc ocenić zdolność opalescencji, obliczymy znów h według wzoru (16), zważając, że zmiana koncentracji c roztworu w stosunku $1 : 1 + \delta$ spowoduje zmianę współczynnika załamania $dn = \frac{\partial n}{\partial c} c \delta$, więc:

$$\epsilon = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} c \delta. \text{ Wynika zatem:}$$

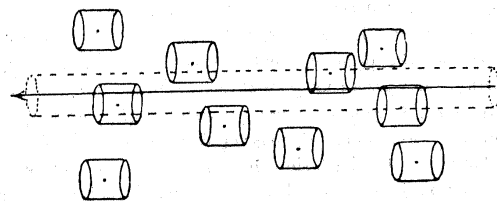
$$(17) \quad h = 1.8 \cdot 10^{-8} \frac{\mu c}{\rho} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2,$$

gdzie μ oznacza ciężar cząsteczkowy substancji, ρ gęstość roztworu, c jego koncentrację, t. j. stosunek liczby gramów substancji do liczby gramów roztworu. Stosując ten wzór do roztworów wodnych, obieramy $\rho = 1$, a dla $\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)$ liczby rzędu 0.2 (*NaCl*, mastyks), z czego istotnie wynikałoby wcale wyraźna opalescencja w roztworach koloidalnych substancji o ciężarze cząsteczkowym rzędu 10^4 , tem bardziej w t. zw. emulsjach i zawiesinach, gdzie ciężar pojedynczych cząstek jest wielkością bezporównanie większą.

Wiadomo, że istotnie charakterystyczna opalescencja występuje nie tylko w poprzednio omawianych przypadkach, lecz właśnie w takich roztworach koloidalnych i możnaby w tem upatrywać skutek owych nierównomierności. Sądzę jednak, że w tym razie uginanie światła, spowodowane przez cząsteczki same, wchodzi w grę w równej albo prawdopodobnie znaczniejszej mierze aniżeli uginanie spowodowane przez miejscowe ich skupienia (por. przypisek § 8). Albowiem wzór (16) ściślej się nadaje do obliczenia tego wpływu, niż do poprzednich obliczeń z powodu małych rozmiarów T , a wynika z niego współczynnik h tego samego rzędu jak liczba obliczona na podstawie wzoru (17). Dlatego zapatrywanie Konowałowa, że poprzednio omawiane zjawiska (§§ 10—12) i opalescencja roztworów koloidalnych są zupełnie analogiczne, jest — jak mi się wydaje — niezupełnie trafne. O ile jednak analogja istnieje, polega

ona pośrednio, tak w naszej teorii jak u Konowałowa, istotnie na tem, że praca potrzebna do wytworzenia różnic koncentracji w tych dwóch przypadkach jest wyjątkowo mała.

§ 14. Nasuwa się tu jeszcze pytanie, czy nie możnaby wykazać tych różnic gęstości i koncentracji (§§ 3—13) zapomocą bezpośrednich pomiarów długości drogi optycznej. Ponieważ nie znamy budowy cząsteczek i ponieważ chodzi tu tylko o przybliżone obliczenie, uprościmy rozważanie, zastępując każdą cząsteczkę przez wałek o wysokości i średnicy równej średnicy drobinowej σ , o osi skierowanej zgodnie z promieniem światła (ryc. 2). Wtedy promień



Ryc. 2.

przejdzie oczywiście przez tyle cząsteczek, ile środków O znajduje się w odstępie mniejszym niż $\frac{\sigma}{2}$ od jego drogi i w każdej z nich zakreśli drogę jednakową. Przy równomiernym rozkładzie byłoby takich cząsteczek:

$$(18) \quad \nu = \frac{\pi \sigma^2}{4} l N,$$

gdzie N oznacza liczbę ich przypadającą na 1 cm^3 , l grubość warstwy ośrodka. Z powodu zaś przypadkowych nierównomierności liczba ta będzie w stosunku $1 + \delta$ powiększona lub zmniejszona; ponieważ jest ona proporcjonalna do t. zw. siły załamującej gazu $(n - 1)$, długość drogi optycznej zmieni się o ułamek $\frac{n - 1}{n} \delta$, a przeciwna końcowa różnica fazy będzie $h = \frac{2\pi}{\lambda} (n - 1) l \delta$. Dla gazu doskonałego mamy zatem ¹⁾ według (2):

¹⁾ Por. Jeans, Phil. Mag., 8, p. 692 (1904).

$$(19) \quad k = (n-1) \frac{4\sqrt{2}}{\lambda\sigma} \sqrt{\frac{l}{N}}.$$

Biorąc n. p. dla powietrza $\sigma = 2.9 \cdot 10^{-8}$ cm, otrzymamy $k = 3 \cdot 10^{-2} l$, to znaczy, że już na długości 70 cm promienia w powietrzu musiałyby powstać przeciętna różnica fazy równa $\frac{\pi}{2}$. Ponieważ ta różnica fazy całkiem przypadkowo przybiera znak dodatni lub ujemny, możnaby przypuścić, że dwa promienie, poprowadzone różnymi drogami przez warstwy powietrza takiej grubości, musiałyby stracić zdolność interferencji.

Sądzę, że taki wniosek byłby mylny. Popierwsze, nie jesteśmy w stanie odosobnić „jednego promienia świetlnego”, a przeciętna różnica fazy wiązki promieni maleje szybko z rosnącym jej przekrojem, tak że dla przekroju jeszcze wyraźniej dostrzegalnego przez mikroskop $[0.2 \mu]^2$ wynosi tylko tysięczną część liczby przedtem obliczonej. Powtóre, nie mamy sposobu skonstruowania chwilowej różnicy fazy, gdyż zdaje się, że wszystkie sposoby mierzenia efektów świetlnych polegają właściwie na zjawiskach analogicznych do zjawisk rezonancji, w których występuje wypadkowy skutek szeregu fal a pojedyncze nierówności zacierają się. Takie same zarzuty podnieść trzeba także przeciw wnioskowi co do powstawania zjawisk w rodzaju scyntytacji, które mógłby nasunąć poprzedni rachunek. Widoki praktycznego urzeczywistnienia są wprawdzie o wiele lepsze w razie zjawisk §§ 7, 12, 13, ale nie śmiemy w tym względzie przepowiadać nic stanowczego.

§ 15. Pozwolę sobie jeszcze zwrócić uwagę na pewne pod względem teoretycznym interesujące konsekwencje, które powinny wystąpić, jeżeli używamy ciał skręcających płaszczyznę polaryzacji. Wyobraźmy sobie wiązkę linjowo spolaryzowanych promieni równoległych, przechodzącą przez taką substancję i następnie padającą na powierzchnię analizatora. Ścisłe biorąc, każdy promień przechodzi przez warstwę o nieco odmienną gęstość, a przeciętne zbroczenie od normalnej gęstości oblicza się znowu z wzorów (2) i (15) przy pomocy (18). Skutkiem tego kierunek drgań każdego promienia jest nieco inny. Analizator wprawdzie ustawimy odpowiednio do przeciętnego kierunku tych drgań, ale suma składowych, przypadająca w ów kierunek, musi być mniejsza od drgania pierwotnego a za to powstają jeszcze nieregularne składowe drgania w kierunku

poprzecznym. Skutek będzie taki, że światło zostanie częściowo zdepolaryzowane, t. zn. że część jego zmieni się w światło naturalne. Obliczenie dowodzi, co prawda, że efekt ten zazwyczaj musi być znikomo mały i że chyba w wyjątkowych warunkach, przy użyciu nadzwyczajnie silnie skręcających substancji lub w jednym z przypadków powiększonego δ (§§ 7, 12, 13) (gdzie jednak opalescencja komplikuje zjawiska) mógłby być wykazany. Ale z punktu widzenia teoretycznego jest to rzeczą zajmującą, że pomiary pozwoliłyby obliczyć rozmiary cząsteczek σ metodą odmienną od tych, których zwykle używamy, t. j. na mocy (19).

§ 16. W poprzednich rozdziałach uzasadniliśmy na podstawie poglądów kinetycznych szereg wniosków sprzecznych z konwencjonalną termodynamiką, co do pojęć ruchu, gęstości i koncentracji, wniosków, które dotychczasowe doświadczenia zdają się potwierdzać. W podobny sposób możnaby zanalizować prawie każde pojęcie odnoszące się do ciał materialnych i zbudować teoretyczne mechanizmy działające wbrew zasadzie Carnota¹⁾. Ponieważ tu jednak chcemy ograniczyć się do dyskusji wyników doświadczalnie sprawdzalnych, poruszymy obecnie tylko jeszcze jedną tego rodzaju kwestję, t. j. pojęcie powierzchni cieczy.

Bakker²⁾ dowodzi bardzo przekonująco, że nie ma ostrej granicy między cieczą i parą, lecz istnieje warstwa graniczna, zazwyczaj nader cienka, w której obrębie odbywa się przejście w sposób ciągły. Ale oprócz tego trzeba zauważyć, że powierzchnie poziomu nie mogą być całkiem płaskie, lecz muszą wyginać się w przypadkowy, ciągły zmienny sposób, wskutek przypadkowych nierówności ruchów cząsteczkowych a zwłaszcza wskutek miejscowych zmian gęstości i od niej zależnego napięcia powierzchniowego. Miejsce te wypukłości i wklęsłości będą tem większe, im mniejsza jest siła naprężająca powierzchnię, zatem im mniejsze napięcie powierzchniowe. Wskutek tego zjawiska te muszą występować coraz wyraźniej, w miarę zbliżania się do punktu krytycznego cieczy, lub analogicznie do punktu krytycznego rozpuszczalności, o ile chodzi o powierzchnię odgraniczającą dwie warstwy ciekłe, ponieważ w tych

¹⁾ Por. Lippmann: Rapports du Congrès Intern. de Physique Paris 1900, I, p. 546. Tenże autor wnioskuje z takich sprzeczności, że trzeba odrzucić hipotezę kinetyczną; my sądzimy, że przeciwnie istnieją zjawiska wykraczające poza granice termodynamiki.

²⁾ Ann. d. Phys. 15, p. 543 (1904).

punktach napięcie powierzchniowe znika zupełnie, a nierówności gęstości otrzymują największą wartość.

Ta wzrastająca chropowatość powierzchni powinna okazać się w ten sposób, że powierzchnia przy zbliżaniu się do punktu krytycznego przybiera do pewnego stopnia właściwość nieregularnego rozpraszania światła we wszystkie strony, czyli, jak powiadamy, staje się biała. Prawda, że zjawisko to mogłoby wystąpić tylko, dopóki grubość warstwy przejściowej, która wzrasta przy zbliżaniu się do punktu krytycznego, nie jest wyższego rzędu niż długość fal świetlnych, gdyż po przekroczeniu tej granicy wogóle nie nastąpiłoby żadne odbicie¹⁾.

Ograniczamy się do tych uwag, pozostawiając rzecz rozstrzygnięciu doświadczalnemu, ponieważ szczegółowe roztrząsanie tej kwestji wydaje się jeszcze zbyt hypotetyczne, wobec naszej niepewności w przedmiocie mechanizmu sił włoskowatości.

¹⁾ Por. Rayleigh, Proc. L. Math. Soc. 11, p. 51 (1880), Papers, I, p. 461.

XXXIV. MOLEKULAR-KINETISCHE THEORIE DER OPALISCHUNG VON GASEN IM KRITISCHEN ZUSTANDE, SOWIE EINIGER VERWANDTER ERSCHEINUNGEN.

(Annalen der Physik 25, p. 205, 1908).

§ 1. Der Gegensatz zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Methode beruht bekanntlich darauf, daß die erstere mit Begriffen (wie Dichte, Druck, Temperatur usw.) operiert, welche der makroskopischen Beobachtung entstammen und durch Annahme räumlicher und zeitlicher Homogenität idealisiert werden, während letztere dieselben durch statistische Begriffe ersetzt, welche die Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen erfordern.

Man kann es wohl als erwiesen betrachten, daß die kinetische Theorie mit den aus der Erfahrung abgeleiteten Grundsätzen der Thermodynamik insofern übereinstimmt, als Zustände größter Wahrscheinlichkeit oder normale Vorgänge (d. i. Übergänge aus unwahrscheinlichen Anfangszuständen in wahrscheinlichere) in Betracht kommen, indem diese den thermodynamischen Gleichgewichtszuständen und den mit Entropiezuwachs verbundenen Vorgängen entsprechen.

Nun folgt aber aus dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit, daß neben Zuständen größter Wahrscheinlichkeit auch minder wahrscheinliche vorkommen müßten, welche somit den Regeln der Thermodynamik widersprechen würden, und dies wurde von verschiedenen Seiten als gewichtiger Einwand gegen die Kinetik vorgebracht.

Demgegenüber wurde auf die ungeheure Anzahl von Molekülen hingewiesen, welche in den kleinsten der Beobachtung zugänglichen Teilen der Materie enthalten sind, infolge deren die experimentell