

In dieser Hinsicht möge insbesondere noch darauf hingewiesen werden, daß eine solche Wärme-Isolation den Vorteil gegenüber dem Dewarschen Verfahren bietet, daß man dieselbe durch Vergrößerung der Dicke der Zwischenschichte (welche in unseren Versuchen bloß 2·4 Millimeter betrug) beliebig verbessern kann, während in den Dewarschen Gefäßen die Dimensionen des evakuierten Zwischenraumes ohne Einfluß sind.

XI. VAN DER WAALSA TEORJA STANU CIEKŁEGO A ZJAWISKA LEPKOŚCI.

Kosmos, czasopismo Polskiego Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika,
tom 35, str. 543—549, 1910.

Wiadomo oddawna, że równanie van der Waalsa oddaje bardzo niedokładnie zachowanie się substancyj rzeczywistych; nic w tem dziwnego, gdyż wypływa ono z założeń jako wynik rachunku tylko grubo przybliżonego. Ze znacznie większem przybliżeniem spełnia się ogólne twierdzenie o istnieniu stanów odpowiednich, które jest prostą konsekwencją założeń teorii v. d. Waalsa, ale może też stanowić ogólniejszą, od owych założeń niezależną zasadę.

Wiadomo jednak od czasów badań Sydney Younga, że i ta zasada nie jest ściśle ważna, gdyż różne ciała w temperaturach i ciśnieniach odpowiednich okazują niezgodności swych właściwości termodynamicznych. Mimo ogromnej liczby prac wykonanych na tem polu, kwestja, pod jakim względem należy poprawić rachunek v. d. Waalsa i w jakim kierunku należy zmienić zasadnicze założenia tego autora co do istoty cieczy, nie jest dotychczas stanowczo wyjaśniona.

Nowego materiału do dyskusji nad tym przedmiotem dostarczyły pomiary Ramsaya i Traversa nad jednoatomowymi gazami atmosfery i liczbowe opracowanie ich przez Happela¹⁾. Wynikałoby z tych badań po pierwsze, że można podzielić ciała na trzy grupy, tak, że ciała każdej grupy w swych stanach sobie odpowiadają, ale zachowują się niezgodnie z ciałami innych grup. Do pierwszej należałyby jedno-atomowe ciała: A, Kr, Xe, Hg; do

¹⁾ Happel: Ann. d. Ph. 13, 340 (1904); 21, 342 (1906); 30, 175 (1909);
także Rudolf: Ann. d. Ph. 29, 751 (1909).

drugiej dwu-atomowe: O₂, N₂, CO, HCl; a do trzeciej trój- lub wielo-atomowe: CO₂, N₂O, C₆H₆, C₆H₅Fl, C₆H₅Cl, C₆H₅Br, CCl₄, SnCl₄, (C₂H₅)₂O, C₅H₁₂, C₆H₁₄ i t. d. Nadto istnieją jeszcze pewne substancje, które zachowują się zupełnie anormalnie, jak woda, dwusiarczek węgla, alkohole, kwas octowy i t. d.

Happel starał się równocześnie udowodnić, że ciała pierwszej grupy zachowują się zupełnie zgodnie wprawdzie nie z równaniem v. d. Waalsa w pierwszej formie, ale z dokładnym równaniem, na podstawie założeń v. d. Waalsa w poprawny sposób teoretycznie wyprowadzonym. Rozumiemy tutaj przez założenia v. d. Waalsa przypuszczenie, że cząsteczki zachowują się jak kule sprężyste, oraz, że istnieją przyciągające siły molekularne o stosunkowo dużej sferze działania, które wywołują powstawanie „ciśnienia wewnętrznego“ a/v^2 . Wtedy mianowicie rachunek, metodami teorii kinetycznej w ścisły sposób wykonany, daje wzór:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8} \left(\frac{b}{v}\right)^2 + 0.2869 \left(\frac{b}{v}\right)^3 + \dots \right],$$

który na miejsce zwykłego równania v. d. Waalsa należałoby postawić.

Możnaby zatem sądzić, że głównym brakiem dotychczasowego wzoru v. d. Waalsa była niedokładność obliczenia wyrazu $(v-b)$, oraz, że stosuje się to wszystko tylko do cząsteczek kulistych, t. j. jedno-atomowych. Możliwe zaś oczekiwać osiągnięcia pożądanego rezultatu w ogólnym przypadku, opierając teorię stanu ciekłego na założeniach v. d. Waalsa, ale z tą zmianą, że cząsteczki mają być uważane za ciała sztywne jakiegokolwiek bądź kształtu¹⁾, co w dalszym ciągu będziemy nazywali „uogólnioną“ teorią v. d. Waalsa.

Chciałbym zwrócić uwagę na to, że zjawiska lepkości dają nam kryteria o wiele czulsze co do prawdziwości podstawowych założeń o istocie cieczy niż obserwacja izoterm i innych właściwości termodynamicznych i że z tych zjawisk możemy wyprowadzić pewne wnioski co do uprawnienia tak zmodyfikowanej teorii.

Przedewszystkiem widać na pierwszy rzut oka, że w obrębie zjawisk lepkości zasada stanów odpowiednich nawet przybliżenie

¹⁾ Wprawdzie także przeciwko ogólniejszej formie równania, któreby się wówczas otrzymało: $p + \frac{a}{v^2} = RTf\left(\frac{v}{b}\right)$, można jeszcze pewne zarzuty podnieść (Happel: Ann. d. Ph. 13, 354, 1904).

spełniona nie jest, gdyż substancje należące do tych samych grup Happela zachowują się zupełnie ze sobą niezgodnie. Powołamy się na precyzyjne pomiary lepkości kilkunastu cieczy, wykonane przez angielskich badaczy Thorpe'a i Rodgera, które niedawno Brillouinowi¹⁾ posłużyły za materiał do dyskusji ogólnych wzorów dla zależności lepkości cieczy od temperatury. Brillouin dowodzi, że zależność ta daje się przedstawić w sposób zadawalniący (z wyjątkiem pewnych substancji anormalnych jak woda, alkohol i t. p.) za pomocą wzoru Graetza:

$$\mu = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}.$$

Wielkość t_0 można tu uważać za temperaturę, w której lepkość spadłaby do zera, a wielkość t_1 za temperaturę, w której lepkość byłaby nieskończona; te wielkości dla różnych ciał musiałyby być w stosunku temperatur krytycznych ϑ , jeżeli prawo o stanach odpowiednich, ma być ważne. Tworząc stosunki t_0/ϑ i t_1/ϑ (według liczb Brillouina i temperatur krytycznych podanych przez Younga) dla pentanu, oktanu, benzolu i czterochlorku węgla, otrzymujemy:

$$\frac{t_0}{\vartheta} = 1.42, 1.28, 1.29, 1.22; \quad \frac{t_1}{\vartheta} = 0.304, 0.339, 0.351, 0.602$$

zatem niezgodność jaskrawo występuje, zwłaszcza w niższych temperaturach.

Gdyby założenia teorii v. d. Waalsa były słuszne, bezwzględne wartości lepkości różnych substancji musiałyby spełniać pewien warunek, na który już w roku 1881 Kamerlingh Onnes zwrócił uwagę, mianowicie: lepkość różnych ciał w odpowiednich temperaturach powinna być proporcjonalna do $\sqrt{m\vartheta/\varphi^2}$, gdzie m oznacza ciężar cząsteczkowy, φ objętość cząsteczkową, ϑ temperaturę krytyczną; atoli już Heydweiller²⁾ zauważył niezgodność tego warunku z rzeczywistością.

Temu wszystkiemu nie możemy zresztą wcale się dziwić, gdyż z góry wydaje się prawdopodobne, że cząsteczki ciał złożonych nie mogą być kuliste i że kształt ich musi wybitnie wpływać na zja-

¹⁾ Ann. de Phys. et de Chimie 18, 197 (1909).

²⁾ Heydweiller: Ann. d. Phys. 59, 211 (1896).

wiska lepkości. Ale istnieje jeszcze prosty sposób skontrolowania słuszności założeń „uogólnionej” teorii v. d. Waals’a, uwzględniającej te różnice kształtu cząsteczek. Lepkość bowiem zmienia się z temperaturą z dwóch powodów: wskutek zmiany prędkości ruchu cząsteczek oraz z powodu zmian wzajemnych ich odległości, które pośrednio znów od temperatury zależą. Mamy zatem zupełnie ogólnie¹⁾:

$$\frac{d\mu}{dt} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\right) + \frac{\partial\mu}{\partial v} \frac{dv}{dt}$$

gdzie $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ oznacza zmianę lepkości cieczy występującą przy podnoszeniu się temperatury, ale niezmienniej objętości, a $\frac{\partial\mu}{\partial v}$ zmianę lepkości przy wzroście objętości a niezmienniej temperaturze. Ostatni wyraz można jeszcze w innej formie wyrazić, wprowadzając współczynnik rozszerzalności termicznej

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt},$$

spółczynnik ściśliwości

$$\beta = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$$

oraz powołując się na zależność lepkości od ciśnienia, wyrażoną wzorem

$$\mu = \mu_0(1 + \gamma p)$$

[gdzie γ jest nową stałą; *przyp. wyd.*]. Tym sposobem można ogólnie obliczyć procentową zmienność lepkości, która wystąpiłaby przy wzroście temperatury a stałej objętości, jeżeli znamy dane odnoszące się do zmian lepkości występujących wskutek ogrzania przy stałym ciśnieniu, oraz wskutek wzrostu ciśnienia przy stałej temperaturze [mamy mianowicie przybliżenie *przyp. wyd.*]:

$$\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\right) = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dt} + \frac{\alpha\gamma}{\beta}$$

Niestety tylko dla trzech cieczy (oprócz wody i roztworów wodnych) posiadamy obserwacje co do zmiany lepkości z ciśnie-

¹⁾ Z punktu widzenia teorii kul sprężystych zwróciłem na ten związek uwagę już w Pracach mat. fiz. 12, 126 (1901) [tom I, str. 279; *przyp. wyd.*].

niem, mianowicie dla benzolu i eteru¹⁾, oraz dla terpentyny²⁾, a tylko dla dwóch pierwszych inne wielkości są nam znane z dokładnością umożliwiającą wykonanie obliczenia. Otrzymujemy dla nich następujące wyniki (dla temperatury 20° C):

	α	β	γ	$-\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dt}$	$\frac{\alpha\gamma}{\beta}$	$\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\right)$
benzol:	0·00124	0·000091	0·000930	0·0150	0·0126	-0·0024
eter:	0·00165	0·000173	0·000730	0·0100	0·0070	-0·0030

Wielkość $\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\right)$ musiałyby jednak posiadać już z góry oznaczoną wartość, gdyby prawdziwe były założenia „uogólnione” v. d. Waals’a; w takim razie bowiem, jeśli objętość ciała nie zmienia się, w wyższej temperaturze wszystkie ruchy pozostają geometrycznie podobne, odbywają się tylko z prędkością powiększoną w stosunku pierwiastka z temperatury, więc lepkość w takich warunkach (przy niezmienniej objętości) powinna być proporcjonalna do pierwiastka temperatury, a zatem

$$\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\right) = \frac{1}{2t}$$

co w powyższym przypadku wynosi +0·0017. W rzeczywistości liczby ostatniej kolumny dowodzą, że lepkość w powyższych przypadkach nie wzrastałaby, lecz zmniejszałaby się ze wzrostem temperatury, przy stałej objętości. — Dane doświadczalne, które nam posłużyły do obliczenia, są wprawdzie dość niepewne, ale przecież przypuścić nie można błędów, które zmieniłyby wnioski nasze zasadniczo. Wynika więc, że także uogólnione założenia v. d. Waals’a nie mogą odpowiadać rzeczywistości i że wypracowywanie rachunków opartych na tych podstawach nie może mieć praktycznego znaczenia. Uwaga ta stosuje się np. do obliczeń Brillouina przedstawionych w książce tego autora: *Leçons sur la Viscosité des liquides et des gaz*, Vol. II. Paris 1907, str. 119—138. Brillouin przyjmuje założenia v. d. Waals’a dotyczące się istoty cieczy w pierwotnej ich formie (dla cząsteczek kulistych) i poprawiając nieco dawniejsze podobne rozumowania Jägera, rozwija teorię kinetyczną lepkości cieczy. Wiemy więc z góry, że jego wzory nie mogą zgadzać się z rzeczywistością, gdyż muszą stosować się do

¹⁾ Warburg i Sachs: *Wied. Ann.* 22, 518 (1884).

²⁾ Cohen: *Wied. Ann.* 45, 666 (1892).

zasady stanów odpowiednich i muszą dawać

$$\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \right) = \frac{1}{2t}$$

co jest sprzeczne z doświadczeniem.

W czym należy zmienić owe założenia zasadnicze? Dotychczasowe badania na polu teorii kinetycznej ciał stałych wskazują, że trzeba uzupełnić dawną, czysto kinetyczną teorię stanu ciekłego, uwzględniając siły, które cząsteczki w normalnych swych odległościach na siebie wywierają i które ujawniają się zwłaszcza w zjawiskach sprężystości postaci ciał stałych. Wpływ tych sił nie daje się zastąpić przez wprowadzenie pojęcia „ciśnienia wewnętrznego“ według v. d. Waalsa. Nie wchodząc na tem miejscu w te kwestje, zaznaczamy tylko jeszcze raz w krótkości nasze wyniki:

1) według dotychczasowych badań lepkości także „uogólnione“ założenia v. d. Waalsa o istocie stanu ciekłego nie są zgodne z rzeczywistością i wszelkie próby uzupełnienia teorii cieczy w tym kierunku musimy z góry uznać za próżne;

2) nadzwyczajnie pożądane dla teorii cieczy byłoby rozszerzenie badań nad zależnością lepkości od ciśnienia do większej liczby cieczy, zwłaszcza także do cieczy jedno-atomowych.

Zusammenfassung.

Mit Rücksicht auf die Arbeiten Happe's, in welchen die Gültigkeit der verbesserten v. d. Waals'schen Gleichung für einatomige Stoffe behauptet wird, wirft Verf. die Frage auf, ob sich eine Theorie des Flüssigkeitszustandes für mehratomige Stoffe auf die „verallgemeinerten v. d. Waals'schen“ Voraussetzungen aufbauen lasse: 1) daß die Wirkung der Molekularkräfte sich durch einen „inneren Druck“ ersetzen läßt (was eine große Wirkungssphäre voraussetzt); 2) daß die Moleküle starre Körper von unveränderlicher (nicht unbedingt kugelförmiger) Gestalt seien, und sucht aus den Erscheinungen der Zähigkeit hierüber Aufschluß zu gewinnen. Vor Allem wird bemerkt, daß das Gesetz der übereinstimmenden Zustände sich in Bezug auf die Zähigkeit gar nicht bewährt, was sich allerdings auf den Einfluß der Gestalt der Flüssigkeitsmoleküle zurückführen liesse. Verfasser bemerkt weiter, daß sich ein direktes Kriterium für die Gültigkeit jener verallgemeinerten

Theorie aus der mit steigender Temperatur, aber bei unveränderlichem Volum eintretenden Veränderlichkeit der Zähigkeit gewinnen läßt, welche mit Hilfe der von Warburg und Sachs beobachteten, bei Drucksteigerung eintretenden Zähigkeitszunahme berechnet werden kann. Für die zwei untersuchten Stoffe, Benzol und Ather, ergibt sich für dieselbe ein negativer Wert, während nach jener Theorie eine Zunahme (im Verhältnis der Wurzel der absoluten Temperatur) eintreten müßte. Somit ist jene verallgemeinerte Theorie nicht haltbar, und umso mehr gilt dies von der kinetischen Theorie der Zähigkeit der Flüssigkeiten, welche Brillouin (Leçons sur la Viscosité) auf Grund der ursprünglichen Theorie v. d. Waals's entwickelt hat.