

## XII. PRZYCZYNEK DO KINETYCZNEJ TEORJI TRANSPIRACJI, DYFUZJI I PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO W GAZACH ROZRZEDZONYCH.

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Polskiej Akademii Umiejętności w Krakowie, tom L, Serja A, 1910, str. 209—214.

### I.

Zjawiska lepkości i transpiracji cieplnej w gazach rozrzedzonych wzbudzały temu trzydzieści lat powszechną uwagę i odegrały nawet dość ważną rolę w uzasadnieniu podstaw teorii kinetycznej, ale od tego czasu przestano się nimi zajmować, mimo, że dużo jeszcze na tem polu pozostawało do zbadania; dopiero w ostatnich latach ukazały się ważne przyczynki do tego przedmiotu, mianowicie prace Knudsen<sup>1)</sup>, rozszerzające zakres naszych wiadomości przez użycie znacznie większych rozrzedzeń niż te, które w dawniejszych badaniach bywały stosowane. Nie wchodząc w dyskusję części doświadczałnej tych badań, pragnąłbym dodać do nich kilka uwag teoretycznych, gdyż wywody teoretyczne Knudsen<sup>a</sup> wydają mi się niejasne i pod wielu względami wadliwe. Wady te pochodzą głównie stąd, że autor posługuje się wyłącznie dawną metodą rozumowania, pochodzącą od Maxwella (w pierwszych jego pracach), dalej od Clausiusa i O. E. Meyera, a polegającą na hipotezie „kul sprężystych“, na pojęciu średniej drogi swobodnej i na przypuszczeniu normalnego prawa rozkładu prędkości cząsteczek według Maxwella. Tymczasem wiadomo, dzięki pracom późniejszym Maxwella i Boltzmanna, że wszystkie owe obliczenia, o ile dotyczą się lepkości, dyfuzji i przewodnictwa cieplnego, są w zasadzie błędne, gdyż w tych zjawiskach prawo rozdzielu

<sup>1)</sup> Knudsen, Ann. d. Phys. 28, 75, 1909; 31, 205, 633, 1910.

prędkości zmienia się i pominięcie tego czynnika pociąga za sobą błędy tego samego rzędu jak końcowy rezultat. Błędy te ujawniają się zwłaszcza w pewnych sprzecznościach, na które np. Kirchhoff w swych wykładach o cieple (str. 210) i Boltzmann w Gastheorie (I, str. 93—96) zwracają uwagę, mianowicie: wychodząc z założenia, że w gazie istnieje jednostajny spadek temperatury, dochodzi się do wyniku, że: albo ciśnienie musi być nierówne w różnych jego częściach, albo musi istnieć wspólny ruch postępowy całego gazu. Na takich samych właśnie wywodach Knudsen oparł swoją argumentację, tytoczącą się transpiracji cieplnej.

Poprawna metoda Maxwella i Boltzmanna<sup>1)</sup> wskazuje, że w powyższym przypadku funkcja, określająca prawdopodobieństwo prędkości  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  przybiera postać:

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-M(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} [1 + a\xi + b\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)]$$

gdzie współczynnik  $b$  jest zależny od wartości spadku temperatury, gdzie dalej współczynnik  $a$  może być tak oznaczony, że gaz jest w spoczynku; dla ciśnienia gazu otrzymuje się wartość wszędzie jednakową.

Maxwell udowodnił, że nierówności w ciśnieniu oraz natężenia styczne wewnątrz gazu muszą powstać, ale tylko wówczas, jeżeli spadek temperatury nie jest linjowy. Oprócz tego muszą też wystąpić napięcia styczne na powierzchni ścian zamykających gaz, które spowodują powstanie prądu skierowanego wzdłuż ścian, z miejsc zimniejszych ku cieplejszym, ale przyczyna tego zjawiska jest zupełnie inna niż u Knudsen<sup>a</sup>. Powierzchnia ciała stałego według Maxwella działa mianowicie tak, że tylko pewien ułamek  $(1 - f)$  spadających na nią cząsteczek zostaje regularnie odbity, pozostałe zaś zostają zaabsorbowane i na nowo wyrzucone z prędkościami, stosującemi się do normalnego prawa rozkładu. Częściowe przywracanie, w warstwie powierzchniowej, normalnego rozkładu prędkości zamiast zmienionego, panującego we wnętrzu gazu, jest właśnie powodem nierówności ciśnienia i prądów, które rozumiemy przez transpirację termiczną.

Dotychczas jedynie na podstawie Maxwella teorii „piątych

<sup>1)</sup> Maxwell, Papers tom II, p. 681; Phil. Trans. 170, 231, 1879. Boltzmann, Gastheorie I, p. 185.

potęg<sup>4</sup> udało się wykonać te obliczenia w racjonalny (choć naturalnie także uproszczony) sposób; jedyny dotychczas racjonalny wzór, obejmujący normalną transpirację gazu przez rurki włoskowate, zjawisko ślizgania się i zjawisko transpiracji termicznej, jest wzór (77) powyżej cytowanej rozprawy Maxwella (której Knudsen widocznie nie znał, gdy pisał swe pierwsze dwie prace).

Zauważę przy tej sposobności, że prądy cząsteczkowe, powodujące transpirację termiczną, muszą ujawniać się w inny jeszcze sposób: przez pozorne powiększenie przewodnictwa cieplnego gazu. Wykonanie przybliżonego obliczenia (patrz Bulletin de l'Acad. d. Sc. de Cracovie za m. Lipiec 1910 A<sup>1</sup>) dowodzi, że wpływ ten jest czynny, zwłaszcza przy wyższych ciśnieniach i w szerokich naczyniach, lecz że wogóle musi być tak nieznaczny, że trudno będzie wykazać go doświadczalnie.

Obliczenia Maxwella, o których była mowa dotychczas, mają jednak ograniczony zakres ważności. Nie można ich stosować do wielkich rozrzedzeń, w których średnia długość drogi swobodnej cząsteczek jest wielkością porównywalną z rozmiarami naczynia (np. średnicą rurki włoskowatej). Stopień przybliżenia tych rachunków jest wówczas niewystarczający i trzeba było uczynić w nich znaczne zmiany, utrudniające przeprowadzenie całej analizy, żeby i ten przypadek został objęty.

## II.

zupełnie łatwo jednak można rozwinąć teorię tych zjawisk w razie jeszcze większych rozrzedzeń, t. j. jeżeli droga swobodna jest znaczna w porównaniu do rozmiarów naczynia. Wówczas wolno pominąć zupełnie wpływ spotkań wzajemnych między cząsteczkami i rozdział prędkości można łatwo wyznaczyć na podstawie założenia Maxwella co do działalności, emisyjnej lub odbijającej, ścian naczynia. Wskutek tego istnieje tu ściśła analogia do zjawisk promieniowania, tak że odnajdziemy tu nawet prawo Lamberta, jeżeli w niem podstawimy za zdolność emisyjną liczbę cząsteczek „wysyłanych” w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni, oraz podobnie, jeśli uznamy za promieniowanie, padające na daną powierzchnię, odpowiednią liczbę spadających cząsteczek. Na tej pod-

<sup>1</sup>) [str. 134 niniejszego tomu *przyp. wyd.*].

stawie można rozwinąć teorię transpiracji gazu bardzo rozrzedzonego przez rurkę włoskowatą w sposób zupełnie ściśły i przejrzysty — w przeciwstawieniu do zawyżonych, a częściowo wadliwych obliczeń Reynoldsa i Knudsen a.

Wynik, dotyczący się transpiracji przez rurkę o przekroju kołowym (o promieniu  $a$ , długości  $L$ ) jest identyczny z wzorem podanym przez Knudsen a, według którego masa gazu przepływającego jest dana przez wzór:

$$Q = \frac{4\sqrt{2}\pi}{3} \sqrt{\frac{\rho_0 p_2 - p_1}{p_0}} \frac{a^3}{L}$$

Ale zgodność ta jest raczej przypadkowa, gdyż np. dla przekroju prostokątnego wspomniane dwa sposoby rachowania dają wyniki, różniące się co do współczynnika liczbowego.

Można łatwo uogólnić te rozumowania, na mocy zasady podobieństwa dynamicznego, do przypadku naczynia jakiegobądź kształtu; pokazuje się, że, w razie, jeżeli rozmiary jego są małe w porównaniu do długości drogi swobodnej, objętość gazu przepływającego wskutek danej różnicy ciśnień nie zależy wcale od lepkości gazu, lecz jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z jego ciężaru cząsteczkowego. Odnajdujemy w tym wyniku prawo, które wyznacza przepływ gazu przez wąski otwór, t. j. prawo Grahama i Bunsena; rozumiemy także z tego punktu widzenia dawne doświadczenia Grahama i Reynoldsa, które stwierdziły taką właśnie zależność co do dyfuzji gazów przez pewne ciała porowate.

Jeżeli gaz przepływający jest mieszaniną, każdy ze składników przechodzi bez względu na obecność innych a zatem skład mieszaniny zmienia się; zjawisko to odkryte przez Grahama zostało nazwane *atmolizą*. Zjawiska dyfuzji odbywają się zatem przy takich rozrzedzeniach według zupełnie odmiennych praw aniżeli normalnie. Przy wyższych ciśnieniach tarcie prądu cząsteczkowego o ścianę musi także przeciwdziałać dyfuzji w warstwie, do ściany przylegającej, musi przeto wywołać zjawisko poniekąd analogiczne do „skoku temperatury”, który spostrzegamy w przypadku przewodzenia ciepła w gazach rozrzedzonych.

Analogicznie do omawianej teorii „transpiracji wskutek różnicy ciśnień” można rozwinąć teorię transpiracji wskutek różnic temperatury; warunek równowagi gazu w naczyniu zamkniętym wynika bezpośrednio z analogji do promieniowania, mianowicie jest nastę-

pujący: częstość uderzeń cząsteczkowych o powierzchnię ścian musi być wszędzie jednakowa, co pociąga za sobą konsekwencję, że ciśnienie gazu wzrasta w kierunku ku miejscom cieplejszym w stosunku pierwiastka z temperatury.

### III.

Przewodnictwo cieplne gazów bardzo rozrzedzonych podlega również odmiennym prawom niż przy wyższych ciśnieniach, przy których długość drogi swobodnej może być jeszcze uważana za małą w porównaniu do rozmiarów naczynia. Zwróciłem na to uwagę <sup>1)</sup> przy sposobności badań nad „skokiem temperatury“, występującym przy owych wyższych ciśnieniach. Na podstawie rozumowania uproszczonego podałem rząd wielkości przewodnictwa, którego oczekiwać należy w gazie bardzo rozrzedzonym. Ilość ciepła traconego przez każdy  $\text{cm}^2$  powierzchni, na jeden stopień różnicy temperatury, wynosiłaby mianowicie według tego rachunku, bez względu na grubość warstwy gazu:

$$Q = \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \frac{\rho s c}{6}$$

gdzie  $s$  jest ciepło właściwe,  $c$  prędkość cząsteczek, a ułamek  $\beta$  wyznacza stopień wyrównywania się temperatury przy jednym uderzeniu cząsteczki gazu o ścianę.

Dokładne badania doświadczalne nad temi zjawiskami, występującymi przy największych rozrzedzeniach, wykonali w ostatnich czasach pp. Soddy i Berry <sup>2)</sup>. Stwierdziły one przewidzianą proporcjonalność do gęstości oraz rząd wielkości  $Q$ . Dla czynnika  $\frac{1 - \beta}{1 + \beta}$  w powyższym wzorze wynikałyby dla jedenastu gazów liczby, zawarte między 1.09 (dla argonu) i 0.25 (dla wodoru). Jednakże, gdy chodzi o takie porównanie liczbowe, nie można używać wzoru przybliżonego, lecz powinno się wykonać obliczenie ścisłe. Przy pomocy takiego obliczenia otrzymuję obecnie wynik następujący: liczbę 6 w powyższym wzorze należy zastąpić przez wielkość  $\sqrt{6\pi}$ ; zatem wartości podane przez cytowanych autorów, będące miarą dla

$\frac{1 - \beta}{1 + \beta}$  należy pomnożyć przez ułamek  $\sqrt{\frac{\pi}{6}} = 0.7236$ . Tym sposobem znika trudność, polegająca na tem, że znaleziono liczby większe od jedności. Nawet dla argonu liczba ta wynosi tylko 0.79, co dowodzi, że wyrównywanie ciepła cząsteczek przez uderzenie o ścianę bywa zawsze niezupełne. Zależność tej liczby od ciężaru i składu cząsteczek zgadza się z tem, co można a priori powiedzieć o współczynniku  $\beta$ .

<sup>1)</sup> Smoluchowski, Wien. Sitzgsber. 107, 327, 1898, [tom I, str. 113 przyp. wyd].

<sup>2)</sup> Soddy and Berry, Proc. Roy. Soc. 83 A, 254, 1910.