

M. SMOLUCHOWSKI

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



KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1910.

M. SMOLUCHOWSKI

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



KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1910.

Osobne odbicie z T. L. Ser. A. Rozpraw Wydziału mat.-przyr.
Akademii Umiejętności w Krakowie.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

Przyczynek do kinetycznej teorii transpiracji, dyfuzji i przewodnictwa cieplnego w gazach rozrzedzonych

przez

M. Smoluchowskiego.

Rzecz przedstawiona na posiedz. Wydz. mat.-przyr. w dniu 4-ym Lipca 1910 r.

I.

Zjawiska lepkości w gazach rozrzedzonych i transpiracji termicznej wzbudzały trzydzieści lat temu powszechną uwagę i nawet odegrały dość ważną rolę w uzasadnieniu podstaw teorii kinetycznej, ale od tego czasu przestano zupełnie się nimi zajmować, mimo że dużo jeszcze na tem polu pozostawało do zbadania; dopiero w ostatnich latach okazały się ważne przyczynki do tego przedmiotu, mianowicie prace Knudsen a ¹⁾, rozszerzające zakres naszych wiadomości przez użycie znacznie większych rozrzedzeń niż te, które w dawniejszych badaniach bywały stosowane.

Nie wchodząc w dyskusję części doświadczalnej tych badań, pragnąłbym jednak dodać do nich kilka uwag teoretycznych, gdyż wywody teoretyczne Knudsen a wydają mi się niejasne i pod wielu względami wadliwe.

Wady te pochodzą głównie stąd, że autor ten posługuje się wyłącznie dawną metodą rozumowania, pochodzącą od Maxwella (w pierwszych jego pracach), dalej od Clausiusa i Meyera, a polegającą na hipotezie „kul sprężystych“, na pojęciu średniej drogi swobodnej i na przypuszczeniu normalnego prawa rozkładu prędkości cząsteczek według Maxwella. Tymczasem wiadomo,

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

dzięki pracom późniejszym Maxwella i Boltzmann'a, że wszystkie owe obliczenia, o ile tyczą się lepkości, dyfuzji i przewodnictwa cieplnego, są w zasadzie błędne, gdyż w tych zjawiskach prawo rozdziału 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 n. p. Kirchhoff w swych wykładach o cieple (str. 210) i Boltzmann w swojej 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. Właśnie na takich samych wywodach Knudsen oparł całą swoją argumentację, tyczącą się transpiracji termicznej.

W rzeczywistości poprawna metoda Maxwella i Boltzmann'a¹⁾ dowodzi, że w powyższym przypadku funkcyja, określająca prawdopodobieństwo prędkości ξ , η , ζ przybiera formę:

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

gdzie współczynnik b jest zależny od wielkości spadku temperatury, gdzie dalej współczynnik a tak może być oznaczony, że gaz będzie w spoczynku; dla ciśnienia gazu zaś 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 liniowy. 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'a.

Mianowicie powierzchnia ciała stałego według Maxwella działa tak, że tylko pewien ułamek $(1-f)$ spadających na nią cząsteczek zostaje regularnie odbity, pozostałe zaś zostają zaabsorbowane i na nowo wyrzucone z prędkościami, stosującymi się do normalnego prawa rozkładu. Częściowe przywrócenie, w warstwie powierzchniowej, normalnego rozkładu prędkości zamiast zmienionego,

¹⁾ Maxwell, Papers II p. 681; Phil. Trans. 170, 231, 1879. Boltzmann, Gastheorie I p. 185.

panującego we wnętrzu gazu, jest właśnie powodem owych nierówności ciśnienia i owych prądów, które rozumiemy przez transpiracyą termiczną.

Dotychczas jedynie na podstawie Maxwella teorii „piętych potęg“ udało się wykonać te obliczenia w racjonalny (choć naturalnie także uproszczony) sposób; jedyny dotychczas racjonalny wzór, obejmujący normalną transpiracyę gazu przez rurki włoskowate, zjawisko ślizgania się i zjawisko transpiracyi termicznej, jest wzór (77) powyżej cytowanej rozprawy Maxwella (której Knudsen widocznie nie znał, gdy pisał swe pierwsze dwie prace).

Zauważę przy tej sposobności, że owe prądy cząsteczkowe, powodujące transpiracyę termiczną, muszą się też ujawniać w inny sposób: przez pozorne powiększenie przewodnictwa cieplnego gazu. Wykonanie przybliżonego obliczenia (patrz Bulletin de l'Acad. d. Sc. de Cracovie za m. Lipiec 1910 A) dowodzi, że wpływ ten będzie czynny, zwłaszcza przy wyższych ciśnieniach i w szerokich naczyniach, lecz że wogóle musi on 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 (średnicą rurki włoskowatej). Stopień przybliżenia tych rachunków jest wówczas niewystarczający i trzeba by w nich uczynić znaczne zmiany, utrudniające przeprowadzenie całej analizy, żeby i ten przypadek został objęty.

II.

Zupełnie łatwo jednak można rozwinać 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 obliczyć na podstawie założenia Maxwella co do działalności, emisyjnej lub odbijającej, ścian naczynia. Wskutek tego będzie tu istniała ścisła 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 podstawie można rozwinąć teorię transpiracji gazu bardzo rozrzedzonego przez rurkę włoskowatą w sposób zupełnie ścisły i przejrzysty — w przeciwstawieniu do zawyłych, a częściowo wadliwych obliczeń Reynoldsa i Knudsen'a.

Wynik, tyżący 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:

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

Ale zgodność ta jest raczej przypadkowa, gdyż n. p. dla przekroju prostokątnego wspomniane dwa sposoby rachowania dają wyniki, różniące się zupełnie pod względem współczynnika liczbowego.

Można te rozumowania łatwo uogólnić, 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 to samo prawo, które wyznacza przepływ gazu przez wązki otwór, t. j. prawo Grahama-Bunse'na; rozumiemy także z tego punktu widzenia dawne doświadczenia Grahama i Reynolds'a, które stwierdziły taką właśnie zależność dla dyfuzji gazów przez pewne ciała porowate.

Jeżeli gaz przepływający jest mieszaniną, wtedy każdy ze składników będzie przechodził bez względu na obecność innych; a zatem skład mieszaniny zmieni się; zjawisko to odkryte przez Grahama zostało nazwane atmolizą. To znaczy, że zjawiska dyfuzji odbywają się 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 analogiczne poniekąd do „skoku temperatury“, który spostrzegamy w przypadku przewodzenia ciepła w gazach rozrzedzonych.

Analogicznie do omawianej teoryi „transpiracyi wskutek różnicy ciśnień“ można rozwinąć teoryę transpiracyi wskutek różnic temperatury; warunek równowagi gazu w naczyniu zamkniętem wynika bezpośrednio z analogii do promieniowania, mianowicie jest następujący: częstość uderzeń cząsteczkowych o powierzchnię ścian musi być wszędzie jednakowa, co pociąga za sobą konsekwencyę, że ciśnienie gazu będzie wzrastało w kierunku ku miejscom cieplejszym w stosunku pierwiastka z temperatury.

III.

Przewodnictwo cieplne gazów bardzo rozrzedzonych będzie również podlegało 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 uwagę¹⁾ 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. Mianowicie ilość ciepła traconego przez każdy cm^2 powierzchni, na jeden stopień różnicy temperatury, wynosiłaby według tego rachunku, bez względu na grubość warstwy gazu:

$$Q = \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \frac{qsc}{6}$$

gdzie s jest ciepło właściwe, c prędkość cząsteczek, a ułamek β 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 Berry²⁾. Stwierdziły one przewidzianą proporcjonalność do gęstości oraz rząd wielkości Q . Dla czynnika $\frac{1 - \beta}{1 + \beta}$ zaś 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

¹⁾ Smoluchowski, Wien. Sitzgsber. 107, 327, 1898.

²⁾ Soddy and Berry, Proc. Roy. Soc. 83 A, 254, 1910.

wzoru przybliżonego, lecz powinno się wykonać obliczenie zupełnie ścisłe. Przy pomocy takiego obliczenia (szczegóły patrz w Bulletin, Lipiec 1910 A) otrzymuję obecnie wynik następujący: liczbę 6 w owym wzorze należy zastąpić przez wielkość $\sqrt{6\pi}$; zatem wartości podane przez owych autorów, będące miarą dla $\frac{1-\beta}{1+\beta}$ należy pomnożyć przez ułamek $\sqrt{\frac{\pi}{6}} = 0.7236$. Tym sposobem znika zatem trudność, polegająca na tem, że znaleziono liczby większe od jedności. Nawet dla argonu ta liczba 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 o współczynniku β powiedzieć.

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III. Tom 6. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 46 A.

M. Sabat: Wpływ promieni radu na przewodnictwo elektryczne elektrolitów (str. 1—6). — G. Gittelmacher-Wilenko: O hippokoprosterynach (str. 7—10). — E. Romer: Epoka lodowa na Świdowcu (3 tabl., i 8 ryc., str. 11—82). — S. Niementowski: Oksychinakrydyna i florochinyl (str. 83—98). — S. Niementowski: O azoacetanilidzie (str. 99—102). — W. Friedberg: Zagłębie miocenne Rzeszowa Część II (1 mapa orientacyjna, str. 103—124). — M. Smoluchowski: O drodze średniej cząsteczek gazu i o związku jej z teorią dyfuzji (str. 129—140). — K. Ciesielski: O kilku pochodnych cyanku p-ksylylu (str. 141—146). — E. Blumenfeld: O orto-tolyletylaminie (str. 147—152). — J. Łatkowski: O wpływie łożania surowicy krwi na jej punkt marznięcia (str. 153—164). — W. Arnold: O nowej reakcyi nitroprusydkowej moczu (str. 165—170). — A. Ehrenpreis: O działaniu żelazocyanu potasowego na sole dwuazoniowe (str. 171—184). — W. Arnold: biciki: Pomiar napięcia powierzchniowego metodą małych baniek (21 ryc., str. 181—232). — J. Kozak: O niektórych pochodnych orto- i parabutylotoluoli trzeciorzędnych (str. 232—242). — T. Nowosielski: O kondensacyi piperylu z aldehydem benzoosowym i amoniakiem (str. 243—250). — Z. Weyberg: Kryształy klasy bisfenoidu tetragonalnego (1 tabl., str. 251—256). — M. Smoluchowski: Zarys teoryi kinetycznej ruchów Browna i roztworów mętnych (str. 257—281). — L. Bruner: Przyczynek do teoryi działania starkowodoru na sole metali ciężkich (str. 283—290). — J. Merunowicz i J. Zaleski: Redukcyja pochodnych barwika krwi zapomocą Zn i HCl (str. 291—294). — J. Morozewicz: O metodzie oddzielenia potasu i sodu w postaci chloroplatynianów (str. 295—302). — Errata (str. 303).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III. Tom 7. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 47 A.

M. Smoluchowski: Przyczynek do teoryi ruchów cieczy lepkich, zwłaszcza zagadnię dwuwymiarowych (5 ryc., str. 1—16). — W. Humnicki: O kondensacyi acetoguanaminy z aldehydam aromatycznymi (str. 17—20). — A. Bolland: O gwałtownej reakcyi oksyhemoglobiny (str. 21—42). — H. Merczyng: Bieg cieczy w rurciągach przy znacznem przecięciu żyły ciekłej i znacznej chylności (str. 43—62). — L. Grabowski: O błętlach fizyologicznych przy pomiarach astronomicznych zapomocą mikrometrów okultacyjnych (str. 63—84). — A. Bolland: O albinowej reakcyi oksyhemoglobiny (str. 87—90). — K. Kling: O aldehydzie para-tolyletoowym i jego pochodnych (str. 91—98). — S. Thullie: Zjawiska diamagnetyzmu a teorya elektronów (str. 99—116). — S. Niementowski: Kondensacya kwasu antranilowego z benzoyloctanem etylowym (str. 117—134). — L. Bruner i St. Tołłoczko: O szybkosi rozpuszczania ciał stałych (część druga z 2 tablicami w tekście) (str. 135—152). — Władysław Złobicki: Wpływ radu na przewodnictwo elektryczne roztworów kolonowych (z ryciną w tekście) (str. 153—166). — K. Zakrzewski: O analizatorze elptycznym półcieniowym (z 2 rycinami w tekście), (str. 167—178). — M. Smoluchowski: Teorya kinetyczna opalescencyi gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych (str. 179—198). — Henryk Merczyng: Podręcznik matematyczny szkół polskich za Zygmunta III-go (z 3 rysunkami), (str. 199—218). — Jan Lewiński: Utwory jurajskie t. zw. «pasma Sulejowskiego» (z jedną ryciną), (str. 219—244).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III. Tom 8. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 48 A.

J. Lewiński: Pasma przedborskie (z tablicą I) (str. 1—28). — Z. Motylewski: Dwuhydrooksyhinoksalin i jego pochodne (str. 29—42). — J. Bielecki: O trójaldehydzie mezytylenowym (1. 3. o-trójmetylalbenzenie) (str. 43—46). — J. Bielecki i A. Koleniew: O wpływie grup metylowych na własności farbiarskie barwników zasadowych trójfenylmetanowych (str. 47—60). — J. Browiński: O obecności

kwasów proteinowych we krwi (str. 61—74). — K. Jabłczyński: Kataliza w układzie niejednorodnym; rozkład chlorku chromawego przy blaszce platynowej (str. 75—106). — M. Dziurzyński: O międzycząsteczkowej przemianie dwufenylhydrazofenyli pod wpływem chlorowodoru w roztynie benzolowym (str. 107—118). — K. Olaszewski: Skraplanie gazów. Szkic historyczny (z tablicami II, III i IV) (str. 119—142). — Z. Klemensiewicz: Chlorek antymonawy jako roztwórnik jonizujący (z 5 rys.) (str. 143—164). — K. Jabłczyński: Kinetyka reakcji następujących; redukcya kwasu chromowego przez kwas szczawiowy (str. 165—168). — F. Kamiński: Nowe ułatwienie w badaniach mikroskopowych i mikrografii stereoskopowej (stolik wahający się) (z 2 rys.) (str. 169—180). — A. Korczyński: O solach anormalnych (z 1 rys.) (str. 181—194). — J. Buraczewski i T. Koźniewski: Jodowe pochodne strychniny i brucyny (str. 195—200). — K. Kling: O alkoholach tolyloetylowych (str. 201—206). — K. Jabłczyński: Zależność pomiędzy szybkością mieszania a szybkością reakcyi w układach niejednorodnych (str. 207—210). — St. Bądzynski i W. Humnicki: Badania ilościowe nad zachowaniem się w ustroju salutu oraz glicerydu dwustearylb-salicylowego (str. 211—224). — G. G. Wilenko i Z. Motylewski: O działaniu sodu na cholesterynę w wysoko amylowym (str. 225—229).

**Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności.
Serya III. Tom 9. Dział A.**

Ogólnego zbioru tom 49 A.

W. Łczyński: O mechanicznem wietrzeniu piaskowców w umiarkowanym klimacie (z 5 ryc. w tekście) (str. 1—16). — Br. Radziszewski: O glikosalinach (str. 17—24). — Z. Jakubowski i S. Niementowski: O kwasach 8,8'-dwuchinolylu (str. 25—60). — L. Sawicki: Causses, szkic krasu zgrzybiałego (z 18 ryc. w tekście) (str. 61—86). — A. Korczyński: O solach anormalnych. (Część druga) (str. 87—110). — J. Buraczewski i M. Dziurzyński: Bromowanie strychniny, brucyny i innych alkaloidów. (Część pierwsza) (str. 111—120). — J. Kozak: O działaniu wodorotlenku potasowego na dwuosym acetyloizatynę (str. 121—126). — S. Mostowski: Zachowanie glukozy-fenetydydu i cztero-acetylo-glukozy-fenetydydu w ustroju zwierzęcia (str. 127—136). — St. Kreutz: Krystalizacya salmiaku (z tab. I i II) (str. 137—206). — M. Strzelecka: O siarkoorganianach ksylolowych (str. 207—210). — T. Koźniewski: Jodowe pochodne alkaloidów chinowych (str. 211—222). — M. Smoluchowski: O pewnem zagadnieniu z teoryi sprężystości i o związku jego z wytworzeniem się gór fałdowych (str. 223—226). — J. Krassowski: Zastosowanie metody A. Schustera do zagadnienia zmienności szerokości geograficznej (z tab. III) (str. 227—282). — J. Buraczewski i M. Dziurzyński: Bromowanie strychniny, brucyny i innych alkaloidów. (Część druga) (str. 283—291). — Z. Rozen: Dawneawy W. Ks. Krakowskiego. Studium petrograficzno-chemiczne (z tab. IV—IX i 8-miu rys. w tekście) (str. 293—368). — L. Bruner i J. Zawadzki: O równowagach między siarkowodorem a solami metali ciężkich (str. 369—380). — St. Kreutz: O alstonicie (z tab. X) (str. 381—414). — Z. Motylewski: O metoksyfenilokumaronach (str. 415—432). — W. Sierpiński: Pewne twierdzenie o liczbach niewymiernych (str. 433—444). — St. Loria: O dyspersyi światła w parach metali (z tab. XI) (str. 445—474).

**Rozprawy Wydziału mat.-przyrod. wychodzą od r. 1901 w dwóch działach:
A. (nauki matematyczno-fizyczne), B. (nauki biologiczne).**

Każdy dział będzie wychodził w zeszytach, obejmujących o ile możności cały materiał posiadzenia miesięcznego Wydziału (których jest 10 do roku) w całych arkuszach druku z ciągłą paginacją. Z końcem roku dołączona zostanie do ostatniego zeszytu każdego działu karta tytułowa i spis prac w tomie zawartych. Bez względu na możliwą ilość materiału, zawartego w tomie, ilość rycin lub tablic, cena tomu z działu A. wynosić będzie 8 kor., a z działu B. 10 kor. rocznie — w Królestwie Polskiem dział A. 3 rs., a dział B. 4 rs. rocznie.

**Skład główny; na Galicyę: — Księgarnia Spółki wydawniczej w Krakowie;
na Królestwo Polskie: Księgarnia Gebethnera i Wolffa w Warszawie.**