



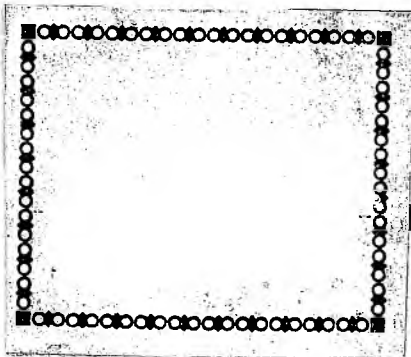


*Odbitka z „Wiadomości matematycznych“ T. X.*

H. A. LORENTZ.

TERMODYNAMIKA I TEORYE KINETYCZNE.

---



WARSZAWA.  
korskiego, Warecka № 14

—  
1906.

GŁÓWNY W KSIEGARNI  
ETHNERA I WOLFFA

Дозволено Цензурою.  
Варшава 25 Апрѣля 1906 года.

H. A. LORENTZ.

## TERMODYNAMIKA I TEORYE KINETYCZNE.

---

W Fizyce matematycznej posługujemy się teoryami dwojakiego rodzaju; jedne i drugie dają nam możność zrozumienia w pewnej mierze tego, co zachodzi w świecie materyalnym, mimo to różnią się one wielce co do istoty swej, jako też i celu.

W teoriach pierwszej kategorii staramy się przeniknąć mechanizm wewnętrzny zjawisk; usiłujemy przedstawić sobie ruch cząsteczek, atomów i — jak należy dodać w naszych czasach—jonów i elektronów; wyznaczamy prędkości, wymiary, masy i ładunki elektryczne tych cząsteczek niezmiernie małych.

Wszystko to jest obce teoriom drugiej kategorii. Fizycy, dający pierwszeństwo tym teoriom, zajmują się tylko wielkościami, bezpośrednio dostępnymi naszemu dostrzeganiu: temperaturami, ilościami ciepła, prądami elektrycznymi i t. d. Po wymierzeniu tych wielkości, ustanawiają oni wzajemne ich związki i stwierdzają, że związki te są w zgodzie z pewnymi zasadami ogólnymi, pomiędzy którymi do najważniejszych należą zachowanie energii i drugie prawo Termodynamiki.

Pozwólcie mi w tym wykładzie przedstawić niektóre uwagi o tych dwóch metodach i rzucić okiem na sposób, w jaki one stosowane bywają do pewnej liczby przypadków szczególnych. Przykłady wezmę z Teorii ciepła; będę więc mówił z jednej strony o Termodynamice, w szczególności zaś o drugim prawie, o zasadzie Carnota-Clau-siusa, z drugiej zaś strony o teoriach kinetycznych, t. j. o teoriach

---

<sup>1)</sup> Wykład w Towarzystwie fizycznym francuskim d. 27 kwietnia 1905, przełożony za upoważnieniem Autora.

opartych na pojęciu ruchu cząsteczkowego. Proszę, abyście to wyrażenie pojmowali w znaczeniu nieco ogólniejszem, bo nie tylko atomy, lecz i elektrony uważać będziemy jako ożywione pewną prędkością, tem większą, im temperatura jest wyższa.

Wszyscy wiemy o ważnej roli, jaką odegrała tak Termodynamika, jak i Teorya kinetyczna w rozwoju wiedzy naszej. Przytaczanie na to licznych przykładów byłoby tu zbyteczne; pozwólcie wszakże, bym przypomniał niektóre wyniki. Termodynamika pozwoliła nam przewidzieć wpływ ciśnienia na punkt zamarzania wody, dostarczyła nam prawideł, dotyczących zmian temperatury, towarzyszących odmianom adiabatycznym, np. przy wydłużaniu lub kurczeniu się drutu metalicznego, i stała się podstawą nauki nowej o równowagach cząsteczkowych i chemicznych.

Prawie w całej tej dziedzinie teorye kinetyczne w chwili obecnej muszą uznać się za bezsilne. Natomiast Teorya kinetyczna gazów odsłoniła nam związek, istniejący pomiędzy współczynnikiem tarcia wewnętrzznego a współczynnikiem przewodnictwa cieplnego; wykazała, wyprzedzając obserwację, że współczynniki te są niezależne od gęstości, i stąd opierając się na zasadzie Dopplera, mógł Michelson wy dobyć wyjaśnienie szerokości pasm widmowych nawet dla gazów najbardziej rozrzedzonych.

Wyniki te wykazują — jak mniemano — że te teorye są obie zarówno uzasadnione i upoważniają nas do przeświadczenia, że — należyście rzecz biorąc — nie powinny one być w żadnym przypadku istotnie przeciwnymi lub nieprzejednanymi. Wolno więc przypuścić, że wszystkie wyniki, wyprowadzone z Termodynamiki, powinny dać się otrzymać przy pomocy teoryj kinetycznych. Gdybyśmy potrafili wytworzyć sobie wyobrażenie dostatecznie dokładne o ruchach i siłach cząsteczkowych w masie wody, kawałku lodu lub drutu miedzianego, moglibyśmy z nich obliczyć punkt topliwości pod ciśnieniem danem, oraz ogrzanie, sprawione w drucie przez nagłe ściśnienie. Można nawet domniemywać się, że aby to spełnić, nie potrzeba wcale zgłębiać, we wszystkich szczegółach, niewidzialnych ruchów we wnętrzu ciała. Zasada Carnota-Clausiusa powinna odpowiadać pewnej własności ogólnej tych ruchów; dość więc znać te własności, albo — co na jedno wychodzi — podać wywód drugiego prawa Termodynamiki, oparty na Mechanice układów cząsteczkowych.

Niestety, ważne to zagadnienie, o którym traktuje ostatni rozdział „Termodynamiki“ Poincarégo, dalekie jest od całkowicie zadowalającego rozwiązania. Dla okazania tkwiącej w niem trudności, pozwolę sobie kwestyę przedstawić nieco szczegółowiej, ograniczając się dla prostoty do rozważenia stanów równowagi.

Określając stan równowagi jakiegokolwiek układu zapomocą pewnej liczby parametrów  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , zmianę zaś nieskończenie małą tego stanu za pomocą różniczek  $d\alpha, d\beta, d\gamma, \dots$ , będzie można przedstawić ilość ciepła, jakiej należy udzielić układom, by ta zmiana zastąpiła za pomocą wyrażenia postaci:

$$(1) \quad A d\alpha + B d\beta + C d\gamma + \dots,$$

w którym współczynniki  $A, B, C, \dots$  są funkcyami parametrów. Otóż prawo, o którym mowa, orzeka, że dzieląc to wyrażenie przez temperaturę bezwzględną  $T$ , otrzymujemy różniczkę zupełną; innemi słowy, że temperatura jest dzielnikiem całkowującym wyrażenia, które otrzymano na ilość ciepła. Jest rzeczą jasną, iż przed podjęciem dowodzenia tego twierdzenia trzeba będzie sprawdzić, że pojęcie temperatury stosuje się do układu. Trzeba będzie tedy zdać sobie sprawę z faktów doświadczalnych, na których pojęcie to gruntuje się. Z faktów tych dość przypomnieć następujący: Jeżeli trzy ciała znajdują się w stanach takich, że nie zachodzi żadna wymiana ciepła, gdy pierwsze z nich z nich wprowadzimy w zetknięcie, drugim czy z trzecim, wtedy te dwa drugie ciała można również wprowadzić w zetknięcie bez jakiegokolwiek wymiany ciepła pomiędzy nimi.

Oto jest prawidło bardzo proste, którego wywód ogólny przede wszystkim dać winniśmy, posilkując się, oczywiście, tylko hipotezami stosowalnemi do wszystkich ciał stałych, ciekłych i gazów. Lecz, niestety, zachodzą tu wielkie trudności niepokonalne po dzień dzisiejszy. Tylko dla niektórych bardzo prostych przypadków teorya mogła doprowadzić do tego prawa równowagi temperatury.

Nie należy wszakże sądzić, że nie uczyniono żadnego postępu w sprawie ugruntowania Termodynamiki na zasadach Mechaniki. Z wdzięcznami Helmholtzowi<sup>1)</sup> ważne badania nad klasą układów,

<sup>1)</sup> Helmholtz, „Studien zur Statik monocyklischer Systeme“ (Sitzungsber d Akad. d. Wiss. Berlin, str. 159, 311; 1884).

których ruch przedstawia ściśle analogię ze zjawiskami ciepła. Układy te, zwane, monocyklicznemi, charakteryzuje to, że ruch ich może być całkowicie określony przez jedną wielkość, odgrywającą rolę prędkości: nadto w ciągu ruchu własności układu nie podlegają żadnej zmianie. Aby mieć przykład, pomyślmy sobie rurę pierścieniową  $R$  (fig. 1), napełnioną całkowicie płynem nieściśliwym, a której ścianki mogą przybierać rozmiary i formy bardzo różne pod wpływem ciśnień płynu wewnętrznego oraz stosowanego doń układu sił zewnętrznych  $F$ . Dajmy, że nie zachodzi żadne tarcie ani w płynie, ani pomiędzy płynem a ściankami rury; wtedy płyn, raz wprawiony w ruch w zwrocie strzałek, krążyć nie przestanie.

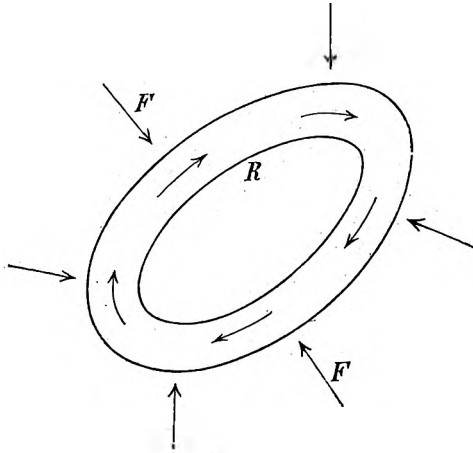


Fig. 1.

Wskażę wam teraz podobieństwo tego układu do układów, badanych w Teorii ciepła, np. do masy gazowej, zamkniętej w walcu pod tłokiem ruchowym. Dla prostoty nadaję rurze formę kołową, taką, jaką widzimy na fig. 2. Aby nie psuć tej symetrii, siły wewnętrzne powinny mieć kierunek, wskazany przez strzałki  $F$ , lub kierunek przeciwny; powinny nadto być rozmieszczone jednostajnie na całym okręgu. To mając, możemy porównać krążenie płynu z ruchami cząsteczkowymi w gazach, a siły, o których mowa, z ciśnieniem zewnętrznym, którem działamy na tłok. Powiększając ciśnienie, możemy sprawić opadanie tłoka, co powiększy natężenie ruchu cząsteczkowego. Po-



dobnie, jeżeli przez zwiększenie sił  $F$  nadamy naszemu pierścieniowi mniejszą średnicę, płyn nabierze większej prędkości.

Dla zupełności analogii trzeba jeszcze wyobrazić sobie, że w jakikolwiek sposób można oddziałać bezpośrednio na krążenie płynu, przyspieszając je lub zwalniając za pomocą sił w kierunku prądu lub w kierunku odwrotnym. Praca dodatnia lub ujemna tych sił — nazwijmy ją „pracą cykliczną“ — odpowiadać będzie ilości ciepła, udzielonego lub zabranego masie gazowej.

Pomyślmy teraz jakąkolwiek nieskończenie małą zmianę pierścienia, polegającą na zmianach jednoczesnych promienia i prędkości ruchu wewnętrznego. Można wtedy obliczyć pracę cykliczną i udowodnić, że

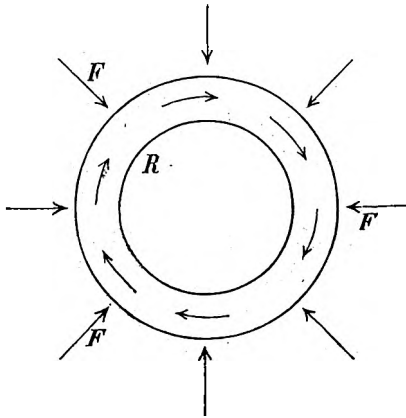


Fig. 2.

wyrażenie, do którego dochodzimy, staje się różniczką zupełną po podzieleniu go przez wartość energii kinetycznej płynu, przypadającą na jednostkę objętości. Wynik ten pozostaje prawdziwym i w przypadku rury jakiegokolwiek formy, dla której określenie stanu wymaga większej liczby parametrów niż dla rury kołowej.

Jesteśmy już dość bliżej prawa termodynamicznego; trzeba tylko tak rzecz urządzić, aby energia kinetyczna na jednostkę objętości odgrywała rolę temperatury. Można to uczynić bez trudności. Przypuśćmy, że mamy pewną liczbę tych rur pierścieniowych i że za pomocą pewnego dającego się obmyśleć mechanizmu możemy ustanowić związek pomiędzy ruchem płynu w dwóch rurach, oraz że ten związek jest

taki, iż wymaga równości pomiędzy prędkościami w dwóch układach. Wtedy, jeżeli zazębimy—że tak powiem—o siebie dwie rury, dla których energia kinetyczna na jednostkę objętości ma tę samą wartość, stan ich nie zmieni się; energia kinetyczna odpowiada tedy temperaturze.

Uwydatniona tu analogia jest zapewne bardzo ciekawa i zdaje mi się niewątpliwem, że przez tę teorię układów monocyklicznych Helmholtz wskazał punkt istotny dedukcyi mechanicznej prawa termodynamicznego. W samej rzeczy, ruch cząsteczkowy ma mianowicie dwie własności, które napotkaliśmy w ruchu układu monocyklicznego. Napełnienie tego ruchu może być w każdej chwili określone przez jedną tylko wielkość, np. przez energię kinetyczną całkowitą ciała, ruch zaś sam może trwać nieoznaczenie, nie wytwarzając najmniejszej zmiany w stanie układu.

Lecz—należy to zaznaczyć—istnieje mimo to głęboką różnica. Gdy w naszym pierścieniu płyn porusza się—że tak powiem—w jednej sztuce, to cząsteczki ciała mają ruchy nadzwyczajnie różne nie tylko co do kierunku, ale i co do prędkości. Nie wolno do tego ruchu nieregularnego stosować bezpośrednio wyników, które otrzymano dla przypadku o wiele mniej zawiłego pierścieni napełnionych płynem. Zagadnienia, do których prowadzi układ, złożony z niezliczonych cząsteczek, wymagają osobnego badania metodą właściwą tego rodzaju pytaniom. Maxwell nakreślił już był drogę postępowania <sup>1)</sup>, stwarzając swoją metodę statystyczną, która zresztą jest bardzo naturalna i nasuwa się prawie sama przez się. Ponieważ niepodobna śledzić myślą pojedynczych cząsteczek, połączono je w grupy takie, że cząsteczki, należące do tej samej grupy, mogą być uważane jako posiadające ten sam stan ruchu. Wtedy zwraca się uwagę na liczbę cząsteczek, znajdujących się w grupie określonej i na zmiany tej liczby od jednej chwili do drugiej, i bada się udział różnych grup we własnościach całego układu i w zjawiskach, które można obserwować.

Widzicie, że przypomina to bardzo statystykę ludności i rozumiecie, że obawiać się należy tego tylko, by liczba indywidualów, t. j. cząsteczek nie była zbyt mała dla stosowania metody statystyki; otóż

---

<sup>1)</sup> Maxwell, Phil. Mag. (4) 19, str. 19, 1860; 20, str. 21, 1860; 35., str. 729, 185; 1868.

liczba cząsteczek zawartych w jednym milimetrze sześciennym gazu jest tak wielka, że żadna ludność nie mogłaby jej osiągnąć.

Metodę statystyczną jako gałąź Mechaniki, rozwija ostatnie dzieło Gibbsa „Zasady elementarne Mechaniki statystycznej“ Boltzmann zaś („Wykłady o teorii gazów“) posługiwał się nią w swych badaniach nad teorią cząsteczkową. Wymienię tu bardzo ważne twierdzenie, które zostało w ten sposób, jeżeli nie ściśle udowodnione, to przynajmniej uczynione bardzo prawdopodobnem; mianowicie, że dla danej temperatury każda cząsteczka indywidualna, czy nią będzie molekula, atom czy jon, uczestnicząca w ruchu cząsteczkowym, posiada przeciętnie w każdym ciele tą samą energię kinetyczną i że energia ta jest proporcjonalna do tem-

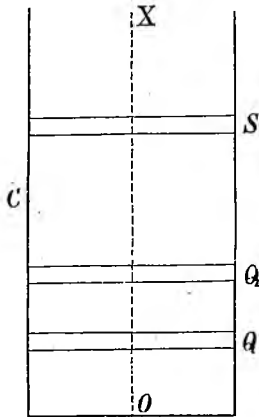


Fig. 3.

peratury bezwzględnej  $T$ , tak że można ją wyrazić przez  $aT$ , gdzie  $a$  jest stałą powszechną.

Jest to wynik lub — jeżeli chcecie — hipoteza, którą będziemy tu posługiwali się; stałą  $a$  znajdziemy w wielu z naszych równań.

Co się tyczy wyvodu drugiego prawa Termodynamiki, to pozostaje on jeszcze do zrobienia, jakkolwiek w teorii układów monocyklicznych posiadamy już model oraz odpowiednie narzędzie, konieczne w metodzie statystycznej. Nie będę tedy zatrzymywał się nad tym przedmiotem, a przejdę do zagadnień specjalnych, które chciałem wam

przedstawić. Zagadnienia te są nieco luźne i proszę wybaczyć mi, że rozważając je, zбочę niekiedy od mojego przedmiotu głównego, którym jest związek pomiędzy Termodynamiką a teoryami kinetycznymi.

Rozważmy najprzód masę gazową, zamkniętą w walcu pionowym  $C$  (Fig. 3) i poddaną działaniu ciężkości. Jaki stan stateczny (umiejęscowiony) powstanie w tym układzie?

Termodynamika ma na to odpowiedź gotową. Wymaga ona, aby temperatura była stała na wszystkich wysokościach; bo gdyby było inaczej, moglibyśmy łatwo pomyśleć doświadczenie, w którym ciepło przenosiłoby się od ciała zimnego do ciała ciepłego, wbrew zasadzie Carnota-Clausiusa.

Oto wynik, który — zdaje się — trudno pogodzić z Teorią kinetyczną. W samej rzeczy, na pierwsze wejrzenie zdawałoby się, że można rozumować w sposób taki: Cząsteczka spadająca będzie miała pod działaniem siły ciężkości ruch przyspieszony, cząsteczka wnosząca się tracić będzie na prędkości; stąd w niższej części kolumny będziemy prędkości większe niż w części wyższej, t. j. temperatura będzie wyższa u podstawy, niż u szczytu kolumny, gdyż siła żywa średnia określa temperaturę.

Na szczęście, ta pierwsza trudność może być pokonana. Maxwell wykazał<sup>1)</sup>, prawie czterdzieści lat temu, że jeżeli to rozumowanie powierzchowne zastąpimy rozumowaniem ściślejszem, opartem na metodzie statystycznej, powinniśmy w istocie wywnioskować z niego równość temperatury w całej kolumnie.

Wskażę wam rozwiązanie Maxwella i sprawdzę je. W tym celu wprowadzamy trzy osi spólrzędnych, wzajemnie prostopadłe, z których jedna  $OX$  jest skierowana ku górze; oznaczmy przez  $\xi, \eta, \zeta$ , składowe prędkości cząsteczki według tych osi; przez  $g$  zaś oznaczmy przyspieszenie ciężkości. Niechaj  $dx$  będzie grubością warstwy poziomej — nazwijmy ją  $Q$  — położonej na wysokości  $x$ ; warstwę tę możemy uważać jako nieskończenie ciekłą dla naszych obserwacji, co nie przeszkadza temu, by zawierała w sobie niezmiernie wiele cząsteczek. Pomiędzy temi cząsteczkami jest pewna liczba takich, dla których pierwsza składowa prędkości zawiera się pomiędzy  $\xi$  i  $\xi + d\xi$ , składowa druga pomiędzy  $\eta$  i  $\eta + d\eta$ , składowa trzecia pomiędzy  $\zeta$  i  $\zeta + d\zeta$ , gdzie  $d\xi,$

<sup>1)</sup> Maxwell, Phil. Mag. (4), 35, str. 215 (1868)

$d\eta$ ,  $d\xi$  są nadzwyczajnie małe w stosunku do samych prędkości, lecz, mimo to, dość wielkie jeszcze, aby grupa cząsteczek, którą one określają, była bardzo liczna. To mając, można powiedzieć z *Maxwelle*m, że liczba cząsteczek tej grupy, znajdującej się w pewnej chwili w warstwie  $dx$ , może być przedstawiona przez:

$$(2) \quad A e^{-2ghx} e^{-h[\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2]} d\xi d\eta d\zeta dx,$$

gdzie  $A$  i  $h$  są wielkości stałe. Wyrażenie to wyda wam się, być może, zbyt zawiłe, lecz jeżeli pomyślicie, iż zawiera ono w sobie całą statystykę ruchów cząsteczkowych i że pozwala wskazać dokładnie stan gazu na wszelkiej wysokości, uznacie je za prawdziwie proste.

Przechodzę teraz do sprawdzenia. Dzięki czynnikowi

$$e^{-h[\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2]},$$

stan, przedstawiony przez wyrażenie (2), ma tę własność, iż nie ulega zmianie wskutek wzajemnych uderzeń cząsteczek. *Maxwell* podał na to dowodzenie, którego nie powtarzam; wspominam zaś o tem twierdzeniu dlatego, aby mieć prawo odwrócić uwagę od uderzeń. Winienem zatem pokazać, że gdy założymy, iż każda cząsteczka może swobodnie odbywać swą drogę, stan gazu nie ulega zaburzeniu przez działanie ciężkości.

Stan gazu będzie oczywiście statecznym wtedy, gdy w jakiegokolwiek warstwie znajdziemy w danej chwili tę samą liczbę cząsteczek, ożywionych prędkością daną; wtedy bowiem jakkolwiek coraz nowe cząsteczki znajdować się będą w warstwie, mnogość ich nie zmieni swych własności, które jedynie obserwować można.

Niechaj  $t$  oznacza jakikolwiek przedział czasu. Na początku tego przedziału warstwa  $dx$  zawiera daną przez wyrażenie (2) liczbę cząsteczek, których składowe prędkości są zawarte w granicach wyżej wskazanych. Lecz cząsteczki te opuszczą rozważaną warstwę. Na końcu czasu  $t$  znajdziemy je w warstwie  $Q'$ , położonej na wysokości  $x'$  i z prędkościami  $\xi'$ ,  $\eta'$ ,  $\zeta'$ , z których druga i trzecia nie uległy zmianie. Można dowieść, że grubość nowej warstwy wolno przyjąć jako równą grubości  $dx$  i że odchylenia krańcowych wartości składowych prędkości będą również  $d\xi$ ,  $d\eta$ ,  $d\zeta$ . Widzimy tedy, że liczba cząsteczek, które po upływie czasu  $t$  znajdują się w warstwie  $Q'$  i których prędkości są

zawarte pomiędzy  $\xi'$  a  $\xi' + d\xi$ ,  $\eta$  a  $\eta + d\eta$ ,  $\zeta$  a  $\zeta + d\zeta$ , jest dana również przez wyrażenie (2). Z drugiej strony, jeżeli stan jest umiejscowiony, jeżeli przeto wzór (2) stosuje się do wszystkich chwil, powinniśmy otrzymać tę samą liczbę, zastępując w nim  $x$  przez  $x'$ ,  $\xi$  przez  $\xi'$ . Trzeba tedy, aby było:

$$A e^{-2ghx - h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = A e^{-2ghx' - h(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}.$$

Widzimy wprost, że tak jest rzeczywiście, gdyż dla cząsteczki, poddanej działaniu ciężkości prędkości, pionowe  $\xi$  i  $\xi'$  na wysokościach  $x$  i  $x'$  czynią zadość związkowi:

$$2gx + \xi^2 = 2gx' + \xi'^2.$$

Przypatrzmy się teraz nieco bliżej wyrażeniu (2). Zawiera ono dwa wyrazy, z których jeden zależy tylko od  $x$ , drugi zaś od  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Stąd, gdy  $x$  się zmienia, liczby cząsteczek, zawartych w różnych grupach różniących się prędkościami, zmieniać się będą wszystkie w tym samym stosunku. Jeżeli tedy sporządzimy statystykę cząsteczek, położonych w warstwie  $Q$ , a następnie statystykę cząsteczek w innej warstwie znajdziemy dla grup różnych liczby, różniące się czynnikiem stałym. Jest to tak samo, jak gdyby miało się do czynienia z dwiema ludnościami i gdyby każdej liczbie mieszkańców pewnego wieku w pierwszej odpowiadała w drugiej liczba dwa razy większa mieszkańców tego samego wieku. Wiek średni byłby jednakowy w obu przypadkach. W tenże sam sposób możecie wniesć, że prędkość średnia i energia kinetyczna są te same na wszystkich wysokościach; temperatura nie zmienia się tedy od jednej warstwy do drugiej.

Co się tyczy gęstości, to jest ona oczywiście proporcjonalna do czynnika  $e^{-2ghx}$ . Można dowieść, że zgadza się to z prawem zwykłej teorii równowagi masy gazowej; jest to prawo, którem posługujemy się w pomiarach wysokości gór za pomocą barometru.

Moglibyśmy przejść teraz do układów coraz więcej skomplikowanych, usiłując zawsze tworzyć sobie ich obrazy, odpowiadające dedukcyom termodynamicznym. By dać na to przykład, nie pozbawiony interesu, możemy przyjąć, że gaz, o którym mówię i który oznaczę dla skrócenia przez literę  $M$ , daje się rozłożyć na dwa inne gazy  $M_1$  i  $M_2$  za pomocą dy-

socjacji, zmierzającej ku stanowi równowagi. Będziemy tedy mieli mieszaninę trzech gazów  $M$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  i stopień dysocjacji, który zależy od gęstości, nie będzie jednakowy w całej rozciągłości naszej kolumny pionowej.

Termodynamika atoli wymaga, aby, mimo różnic w gęstościach, równowaga utrzymywała się, równocześnie we wszystkich warstwach poziomych. Jest to znowu wynik, który powinna wyjaśnić Teoria kinetyczna.

Wystarczy przypomnieć sobie—czego łatwo dowieść—że stała  $h$  w naszym wzorze (2) jest proporcjonalna do ciężaru cząsteczkowego gazu i wprowadzić znane prawo dysocjacji Guldberga i Waagego.

Oznaczywszy gęstości trzech gazów przez  $\Delta$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ , możemy prawo to wyrazić wzorem:

$$(3) \quad \Delta = k \Delta_1 \Delta_2,$$

gdzie  $k$  jest stałą, i gdzie założono, że cząsteczka gazu  $M$  rozkłada się na cząsteczkę gazu  $M_1$  i na cząsteczkę gazu  $M_2$ . Z drugiej strony oznaczymy przez  $h$ ,  $h_1$ ,  $h_2$  stałe, zachodzące we wzorze Maxwella, gdy wzór ten zastosujemy do trzech ciał. Równowaga każdego z gazów rozważanego osobno wymaga wtedy, aby gęstości zmieniały się od warstwy w tym samym stosunku jak wielkości:

$$e^{-2ghx}, e^{-2gh_1x}, e^{-2gh_2x};$$

innemi słowy, aby dały się wyrazić w ten sposób:

$$\Delta = C e^{-2ghx}, \quad \Delta_1 = C_1 e^{-2gh_1x}, \quad \Delta_2 = C_2 e^{-2gh_2x}.$$

Ponieważ współczynniki  $h$ ,  $h_1$ ,  $h_2$  są proporcjonalne do ciężarów cząsteczkowych, a ciężar cząsteczkowy gazu  $M$  jest sumą ciężarów cząsteczkowych gazów  $M_1$ ,  $M_2$ , będzie:

$$h = h_1 + h_2.$$

Wprowadźmy wartości na  $\Delta$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  do równania (3); można podzielić to równanie przez czynnik  $e^{-2ghx}$  równy iloczynowi wielkości  $e^{-2gh_1x}$ ,  $e^{-2gh_2x}$  i równość nasza będzie:

$$C = k C_1 C_2.$$

Ponieważ zniknęła spólrzędna  $x$ , przeto równowaga może istnieć równocześnie we wszystkich wartościach <sup>1)</sup>.

Do tej pory mówiłem tylko o ciałach gazowych, mających gęstość tak małą, że ulegają prawom Boyle'go i Gay-Lussaca. Zagadnienie staje się o wiele trudniejszym, gdy przechodzimy do stanów gęstszych materji. Wzór tak płodny, przy pomocy którego van der Waals wyjaśnił ciągłość stanów ciekłego i gazowego, jest przecież tylko przybliżony, a w swojej pięknej teorii mieszanin fizyk ten musiał posługiwać się jednocześnie rozumowaniami, opartymi na teorii cząsteczkowej, oraz innemi, należącemi do Termodynamiki.

Aby wam dać przykład zagadnienia, którego Teorya kinetyczna nie mogła dotąd rozwiązać, jakkolwiek nie wiele jeszcze braknie do tego, powiem kilka słów o równowadze roztworu poddanego działaniu ciężkości.

Wiecie, że wiele własności takiego roztworu można związać z pojęciem ciśnienia osmotycznego. Posługując się tem pojęciem, znajdziemy łatwo prawidło, kierujące zmianami koncentracji w kierunku pionowym,

W samej rzeczy, wyobraźcie sobie, że roztwór zawarty jest w walcu pionowym, zanurzonym w płynie rozpuszczającym—dajmy na to—w wodzie, i którego ścianki niższe i wyższe są napółprzepuszczalne. Według Termodynamiki, będziemy mieli z pewnością stan równowagi.

Nazwijmy w tym stanie przez  $p_1$  i  $p_2$  ciśnienia, zachodzące w roztworze na podstawach górnej i dolnej walca, przez  $p'_1$  i  $p'_2$  ciśnienia

<sup>1)</sup> Łatwo uogólnić powyższe rozumowanie dla przypadku, w którym reakcyę pomiędzy trzema gazami przedstawia według znanego znakowania wzór

$$nM \rightleftharpoons n_1 M_1 + n_2 M_2,$$

gdzie  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  są jakiegokolwiek liczby całkowite. Na zasadzie proporcjonalności spólczynników  $h$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ , i ciężarów cząsteczkowych, będzie:

$$nh = n_1 h_1 + n_2 h_2;$$

prawo zaś Guldberga i Waagego przybierze postać:

$$\Delta^n = k \Delta_1^{n_1} \Delta_2^{n_2}.$$

Warunek równowagi:

$$C^n = k C_1^{n_1} C_2^{n_2},$$

będzie znów niezależny od wysokości.



w wodzie, będącej w zetknięciu z temi ściankami, przez  $O_1$  i  $O_3$  ciśnienie osmotyczne u podstawy i w wierzchołku kolumny. Będzie według definicyi:

$$p_1 - p'_1 = O_1, \quad p_2 - p'_1 = O_2.$$

Przyjmijmy, że przecięcie poziome walca równa się jednostce powierzchni i że można pominąć grubość ścianek. Jeżeli  $Q$  jest wagą roztworu, zawartego w walcu,  $Q'$  — wagą równej objętości wody, będzie:

$$p_1 - p_2 = Q, \quad p'_1 - p'_2 = Q',$$

stąd:

$$(4) \quad O_1 - O_2 = Q - Q'.$$

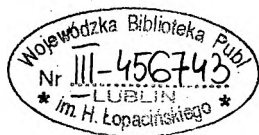
Jest to prawidło szukane, albowiem dozwala nam poznać różnice wartości ciśnienia osmotycznego na różnych wysokościach, a wartości te są ściśle związane z koncentracją.

Gdybyśmy chcieli otrzymać ten sam wynik, posługując się metodą cząsteczkową, znaleźlibyśmy, że jest to w samej rzeczy możliwe, jeżeli przyjąć jedno, czego do tej pory nie można było ściśle udowodnić <sup>1)</sup>. Jeżeli rozpuścicie nieco soli w jednym litrze wody i jeżeli chcecie, aby mieszanina zajmowała także objętość jednego litra, musicie zabrać pewną małą ilość wody. Można powiedzieć, że tę małą ilość wody zastąpiono solą. Otóż, by dojść do wzoru (4), trzeba przyjąć, że w roztworze, podległym działaniu większości, cząsteczki soli doznają razem wzięte ze strony cząsteczek wody działania siły równej i przeciwnej ciężarowi wody przesuniętej.

Twierdzenie to, przypominające zasadę Archimedesesa, jest tak proste, iż można spodziewać się, że da się uzasadnić za pomocą rozumowania bezpośredniego. Jeżeli to się uda, ustanowi się znowu zgoda z Termodynamiką.

Wniosek, wysnuwający się z tych przykładów, jest taki. Jakkolwiek Termodynamika powinna pozostać na długo naszym najpewniejszym przewodnikiem w labiryncie zjawisk, mamy wszelako słuszne powody, by coraz bardziej rozwijać teorye kinetyczne. Nie zastą-

<sup>1)</sup> Lorentz. Sur la théorie moléculaire des dissolutions diluées. (Archives néerlandaises 25, str. 107, (1892).



pią one od razu zasady Carnot-Clausiusa, lecz mogą być bardzo użyteczne w celu rozjaśnienia wyników z wzorów Termodynamiki, które same w sobie nie przemawiają wcale do wyobraźni.

Prowadzić będę dalej nasze porównanie z tych dwóch punktów widzenia, przeniósłszy się do innej dziedziny Fizyki.

Zbadajmy najprzód zjawiska termoelektryczne, t. j. 1-o, siłę elektromotoryczną, wytworzoną w obwodzie, złożonym z dwóch metali przez różnicę temperatur miejsc zetknięcia; 2-o, wywiązywanie się lub pochłanianie ciepła w tych miejscach zetknięcia, znane pod nazwą zjawiska Peltiera, i 3-o, zjawisko ciepne w metalu niejednostajnie ogrzanym, po którym przebiega prąd elektryczny.

Te różne zjawiska są związane ze sobą za pomocą wzorów termodynamicznych, które pierwsi podali Clausius<sup>1</sup> i Kelvin<sup>2</sup>. Lord Kelvin mógł nawet przewidzieć ostatnie z powyższych trzech zjawisk. Z równań swych wywnioskował on, że prąd elektryczny, skierowany od części ciepłych do części zimnych metalu, powinien w niektórych metalach sprawić wywiązywanie się, w innych pochłanianie ciepła i że te zjawiska odwracają się, gdy odwrócimy kierunek prądu. Doświadczenie w sposób świetny stwierdziło to przewidywanie.

Teoria kinetyczna przez długi czas nie posuwała się naprzód i dopiero w ostatnich czasach Riecke<sup>3</sup> i Drude<sup>4</sup> zastosowali ją z powodzeniem do teorii elektronów. Przedstawię wam ją z pewnem uproszczeniem, które chcę najprzód usprawiedliwić.

Liczne poszukiwania stwierdziły, że masa elektronów ujemnych, stanowiących promienie katodálne i promienie  $\beta$  radu, jest znacznie mniejsza od masy atomu wodoru; stanowi ona zaledwie tysięczną lub dwutysięczną część tegoż, tak, iż można powiedzieć, że cząsteczki te, wyrzucane przez rad z niezmiernymi prędkościami, są najmniejsze z po-

<sup>1</sup>) Clausius. Pogg. Ann. **90**, str. 513, (1853); „Die mechanische Wärmetheorie“. Wyd. 2-gie, t. II, str. 170 (1879).

<sup>2</sup>) W. Thomson. Edinb. Roy. Soc. Trans. **21**, 1854.

<sup>3</sup>) Riecke. Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme (Ann. der Physik und Chemie, **66**, str. 353, 545, 1199; 1898).

<sup>4</sup>) Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. (Ann. der Physik. **1**, str. 565; 1900; **3**, str. 369; 1900).

między wszystkich znanych. Przeciwnie, dla elektronów dodatnich, wyrzucanych przez rad w promieniach  $\alpha$  i napotykanych w pewnych zjawiskach wyładowania elektrycznego, znaleziono, że wielkość ich masy jest tego samego rzędu, co wielkość samych atomów.

Te wyniki prowadzą do przyjęcia, że ładunki elektryczne są zawsze związane z atomami ważkami; przyjmiemy, że jest to prawdą także dla metali i że elektrony ujemne, przesuając się w przestrzeniach międzycząsteczkowych, przenoszą elektryczność z jednego punktu do drugiego.

Koncepcja ta nasuwa—co prawda—trudności, gdy idzie o wyjaśnienie wpływu pola magnetycznego na ruch elektryczności w metalach; lecz nie będę zatrzymywał się nad tem. Zresztą, mniej jest ważnem to, że hipoteza ta nie jest zupełnie zgodna z rzeczywistością; dla naszego celu wystarczyłoby rozważanie metalu fikcyjnego; będziemy tedy ograniczyć się na jednym gatunku elektronów wolnych.

Wyobraźmy sobie teraz, że te cząsteczki uczestniczą w ruchu cieplnym, ożywiający atomy ważkie; wtedy układ elektronów pomiędzy atomami metalu daje się przybliżyć porównać z gazem zamkniętym w ciele porowatym. Co się tyczy prędkości średniej elektronów, to ta powinna być bardzo znaczna, jeżeli chcemy, aby energia czynna średnia miała tę samą wartość  $\alpha T$ , jaką ma dla cząsteczki gazowej. Ponieważ masę takiego elektronu można ocenić jako równą jednej 2000-iej masy atomu wodoru, t. j. jednej 4000-iej masy cząsteczki tego gazu, przeto i jego prędkość powinny być więcej niż 60 razy większa od prędkości cząsteczek wodoru w tej samej temperaturze. Daje to dla temperatury  $0^{\circ}\text{C}$  prędkość większą niż 100 kilometrów na sekundę.

Nie należy wszakże sądzić, że z tą niezmierną prędkością elektrony mogą przebywać wielkie odległości po linii prostej. W istocie, podobnie, jak cząsteczki gazu, z którymi je porównujemy, będą miały ruch po linii zygzagowatej. Po bardzo krótkim przebiegu znajdą drogę zatamowaną przez atom metalu i doznawać będą niezliczonych uderzeń, które odrzucać je będą to w jednym, to w drugim kierunku.

Można przyjąć, że liczba elektronów wolnych na jednostkę objętości dla danego metalu i danej temperatury ma wartość oznaczoną; że ta wartość zmienia się od metalu do metalu, będąc dla każdego ciała funkcją temperatury. Hipoteza ta jest bardzo naturalna, jeżeli wyobraźmy sobie, że elektrony ruchome zostały wyzwolone przez pe-

wien gatunek dysocjacji. W samej rzeczy, stopień tej dysocjacji zależy będzie niewątpliwie od temperatury.

Mając te dane, nie trudno zbudować teorię termoelektryczności<sup>1)</sup>. Można najprzód wyjaśnić różnicę potencjału, istniejącą pomiędzy dwoma kawałkami różnych metali  $A$  i  $B$ , będących w zetknięciu, i to w sposób bardzo interesujący. Dajmy, dla oparcia myśli, że metal  $B$  zawiera większą liczbę elektronów wolnych niż metal  $A$ . Wtedy, dzięki ruchowi cieplnemu, pewna liczba tych elektronów przeniesie się, poprzez powierzchnię oddzielającą, z metalu  $B$  ku metalowi  $A$ . Można będzie prawie powiedzieć, że nastąpi ulatnianie się elektryczności ujemnej w pierwszym ciele i zagęszczanie tejże w drugim. Rzecz ma się podobnie, jak gdybyśmy w jednej połowie umieścili dwie sole z wodą kryształizacyi o różnych prężnościach pary.

Tymczasem w przypadku dwóch metali istnieje przyczyna, która, po upływie bardzo krótkiego czasu, kładzie tamę procesowi dystylacji. Rozumiemy, że od chwili, gdy niektóre elektrony wolne przeniosły się ku metalowi  $A$ , ciało to otrzymało przez to pewien ładunek ujemny, któremu naturalnie towarzyszy ładunek dodatni ciała  $B$ . Siły elektryczne, pochodzące od tych ładunków, sprzeciwiają się przenoszeniu nowych elektronów i wreszcie powstrzymują je całkowicie. Nastąpi więc prędko stan równowagi, i można dowieść, że stan ten charakteryzuje różnica potencjału, całkowicie określona przez liczby  $N_a$  i  $N_b$  elektronów, zawartych w jednostce objętości każdego z dwóch metali.

Należy dodać, że różnica potencjału mogłaby powstać też przez siły cząsteczkowe, działające na bardzo małych odległościach pomiędzy atomami wazkami a elektronami. Gdyby np. te ostatnie były silniej przyciągane przez metal  $A$  aniżeli przez metal  $B$ , wynikłoby stąd także podniesienie potencjału na metalu  $B$  i obniżenie potencjału na metalu  $A$ . Lecz ponieważ te siły cząsteczkowe nie mogłyby nigdy wytworzyć prądu w obwodzie zamkniętym, możemy przeto pominąć to rozważanie.

Oto w jaki sposób obliczyć można siłę elektromotoryczną, ujawniającą się w obwodzie termoelektrycznym.

Należy w tym celu mieć na uwadze to, że liczby  $N_a$  i  $N_b$  są funkcjami temperatury. Wynika stąd nietylko, że różnica potencjału nie

---

<sup>1)</sup> L o r e n t z. The motion of electrons in metallic bodies (Proceedings Acad. of. sc. Amsterdam, str. 438, 585, 684: 1904—1905).

jest ta sama w dwóch miejscach zetknięcia dla tego, że mają one temperatury różne, ale i dla tego jeszcze, że w częściach jednorodnych obwodu ruch cieplny dąży do nadania elektronom ruchu w kierunku oznaczonym. Kombinując te różne skutki, dochodzimy do wzoru, który pozwolę sobie napisać. Jeżeli  $T'$  i  $T''$  oznaczają temperatury dwóch zetknięć i jeżeli siłę elektromotoryczną  $F$  uważamy za dodatnią, gdy wytwarza prąd, idący po przez pierwsze zetknięcie od  $A$  ku  $B$ , będzie:

$$F = \frac{2\alpha}{3e} \int_{T'}^{T''} \log \frac{N_b}{N_a} dT.$$

Tu  $N_a$  i  $N_b$  mają znaczenie wskazane,  $\alpha$  jest stałą powszechną, o której już mówiliśmy,  $e$  zaś jest ładunkiem elektrycznym elektronu. Jeżeli przyjmiemy wraz z wieloma fizykami, że ten ładunek jest równy ładunkowi atomu wodoru w elektrolitach, będzie można obliczyć stosunek  $\frac{\alpha}{e}$ ,

Znajdujemy tym sposobem, że współczynnik całki powyższej ma wartość 8700, jeżeli wszystko jest wyrażone w jednostkach elektromagnetycznych. Gdy więc  $F$  zmierzono w jednostkach bezwzględnych, można będzie stąd wyznaczyć wartość stosunku  $N_b/N_a$ . Dla dwóch metali, znajdujących się na krańcach szeregu termoelektrycznego, jak bizmut i antymon, otrzymujemy na ten stosunek wartość bliską 4; kierunek prądu wskazuje, że bizmut powinien być mniej bogaty w elektrony wolne.

Mamy już teraz zupełnie wytkniętą drogę do wyjaśnienia skutków cieplnych prądu. Obliczymy dla elementu obwodu pracę sił, działających na elektrony wskutek różnic potencjału, i uwzględnimy zarazem energię cząsteczek, wchodzących do tego elementu i z niego wychodzących. Tym sposobem znajdziemy wzory dość proste na zjawisko Peltiera i zjawisko Thomsona. Wzorów tych nie podaję; nadmieniam tylko—co nas najbardziej obecnie obchodzi—że zgadzają się one najzupełniej z rezultatami, otrzymanymi przez Clausiusa i lorda Kelvina.

Oto znowu zgodność wielce znamienita pomiędzy dwiema teoriami, których porównaniem się zajmujemy. Jest ona tem godniejsza uwagi, że na prawdę nie mieliśmy prawa oczekiwać tego. W samej rzeczy, według teorii elektronów, zjawiska termoelektryczne są ściśle zwią-

zane z przewodzeniem ciepła w obwodzie, gdy w teorii termodynamicznej należy właśnie odwrócić uwagę od przewodzenia, które jest zjawiskiem nieodwracalnym. Jeżeli, opierając się na Mechanice cząsteczkowej, usiłujemy uzasadnić drugie prawo Clausiusa, powinniśmy wykazać, dlaczego w stosowaniu tego prawa do termoelektryczności wolno pominąć przewodzenie ciepła, jakkolwiek należy je poczytywać za zjawisko zasadnicze.

Ostatni problemat, o którym chcę mówić z wami, należy również do dziedziny, w której spotykają się Teorya elektronów i Termodynamika. Mam tu na myśli Teoryę promieniowania ciepła. Wicie, że teoryę tę zapoczątkowały sławne badania Kirchhoffa i że posiadamy obecnie w niej trzy bardzo ważne prawa: Kirchhoffa, Boltzmannna i Wiena.

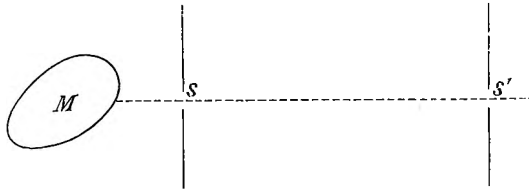


Fig. 4.

W prawach tych idzie o stosunek zdolności emisyjnej  $E$  jakiegokolwiek ciała do jego zdolności absorbcyjnej. Dla przypomnienia sobie znaczenia, w jakim Kirchhoff używa tych terminów, wyobraźmy sobie, że przed ciałem  $M$  (Fig. 4) ustawiliśmy dwa ekrany z porobionymi w nich bardzo wązkimi otworami  $s$  i  $s'$ . Pewna część całkowitego promieniowania ciała  $M$  odbywać się będzie przez te otwory i można tę część rozłożyć na promienie o różnych długościach fali.

Rozważmy natężenie promieniowania, t. j. ilość energii wysyłanej w jednostce czasu, mianowicie energii należącej do promieni, których długość fali zawicra się pomiędzy wartościami  $\lambda$  i  $\lambda + d\lambda$ . Łatwo widzieć, że jest ona proporcjonalna do pól  $s$  i  $s'$  otworów i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu ich odległości  $r$ ; nadto jest proporcjonalne do  $d\lambda$ . Może tedy być wyrażone przez:

$$\frac{E s s'}{r^2} d\lambda.$$

gdzie czynnik  $E$  będzie dla danego ciała funkcją oznaczoną temperaturą i długości fali  $\lambda$ .

Dla zdefiniowania zdolności pochłaniania ciała  $A$  przyjmujemy, że wiązka promieni o długości fali, znów równej  $\lambda$ , została skierowana na ciało  $M$  poprzez otwory  $s$  i  $s'$ . Przez  $A$  rozumiemy będziemy ułamek wskazujący, jaka część energii padającej jest zatrzymywana przez ciało, i mówić będziemy teraz o stosunku  $\frac{E}{A}$ .

Pierwsze z trzech praw, t. j. prawo Kirchhoffa<sup>1)</sup> orzeka, że wielkość tego stosunku jest niezależna od natury ciała  $M$ . Wynika stąd, że zdolność emisyjna będzie tem większa, im pochłanianie jest większe. Największą wartość na  $\frac{E}{A}$  powinny posiadać ciała, pochłaniające całość promieni padających; są to ciała doskonale czarne, albo mówiąc prościej, ciała czarne. Dla tych ciał będzie  $E=1$ ; jeżeli więc oznaczymy ich zdolność emisyjną przez  $E_n$ , będzie dla wszystkich innych ciał:

$$\frac{E}{A} = E_n.$$

Można więc powiedzieć, że należy zbadać wysyłanie promieni przez ciało czarne w zależności od temperatury i długości fali.

Zresztą ta wielkość  $E_n$  lub  $\frac{E}{A}$  pozwala nam jeszcze na trzecią bardzo ciekawą interpretację. Pomyślmy powłokę ze wszech stron zamkniętą o ściankach doskonale czarnych, utrzymywaną w temperaturze  $T$ ; przestrzeń wewnątrzna niechaj będzie pusta, t. j. zajęta przez eter. Przez przestrzeń tę przechodzą niezliczone promienie, krzyżujące się we wszystkich kierunkach, a stąd jest ona siedliskiem pewnej energii. Niechaj  $D$  będzie energia na jednostkę objętości, inaczej mówiąc, gęstość energii, pochodzącej od promieni, których długość fali zawiera się pomiędzy  $\lambda$  i  $\lambda + d\lambda$ . Można dowiedzieć, że wartość liczebna

<sup>1)</sup> Kirchhoff. Ueber das Verhältniss zwischen den Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht, (Pogg. Ann. 109, str. 375; 1860).

tej wielkości różni się tylko czynnikiem stałym od  $E_n$ ; w samej rzeczy jest:

$$D = \frac{4\pi}{c} E_n d\lambda,$$

gdzie  $c$  jest prędkością światła.

Zanim pójdziemy dalej, zauważmy co następuje: Stan promieniowania wewnątrz naszej powłoki mógłby być pobudzony zarazem przez to, że promienie pochodziłyby nie od ścian  $L$  (Fig. 5), lecz od ciała czarnego  $M$ , umieszczonego gdziekolwiek w przestrzeni wewnątrz powłoki; lecz w takim razie należałoby przypuścić, że ścianki powłoki są doskonale odbijające. Wtedy, nie dorzucając nic do energii, słu-

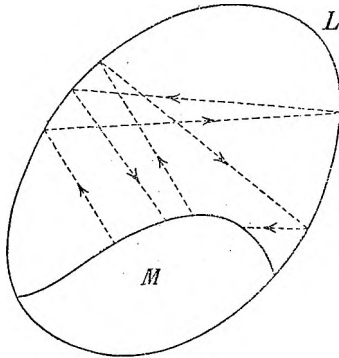


Fig. 5.

żyłyby one do roznoszenia promieniowania w całej przestrzeni wewnętrznej. Każdy promień przebiegać będzie tę przestrzeń, póki nie napotka ciała  $M$ , które go pochłonie.

Nakoniec najbardziej godnem uwagi jest to, że ten sam stan promieniowania, charakteryzujący się gęstością  $D$  energii, istnieć będzie wtedy, gdy ciało  $M$  nie jest czarne, lecz jakiegokolwiek, byleby dla wszystkich długości fali istniała pewna zdolność emisyjna, jakkolwiek mała. Jest to wniosek, który sam Kirchhoff wyprowadził już był ze swego prawą.

Dla każdej temperatury  $T$  można nakreślić krzywą, przedstawiającą wielkość  $E_n$  w funkcji długości fali, lub, jak powiedzieć też można,



dające nam rozmieszczenie energii w widmie ciała czarnego. Ponieważ energia powinna być bardzo mała dla dwóch widm, przeto przewidzieć można, że linia będzie miała postać, którą widzimy na fig. 6-ej. Zresztą formę jej znaleziono na drodze doświadczalnej. Dodam jeszcze, że z punktu widzenia doświadczalnego zagadnienie zostało zupełnie rozwiązane.

Po tym wstępie możemy teraz przejść do praw Boltzmann'a i Wiena. Za pomocą subtelnego rozumowania termodynamicznego, pierwszy z tych fizyków<sup>1)</sup> przekonał się, że pole całkowite, zawarte pomiędzy krzywą a osią  $\lambda$ , t. j. energia całkowita, wysyłana przez ciało czarne, jest proporcjonalna do czwartej potęgi temperatury.

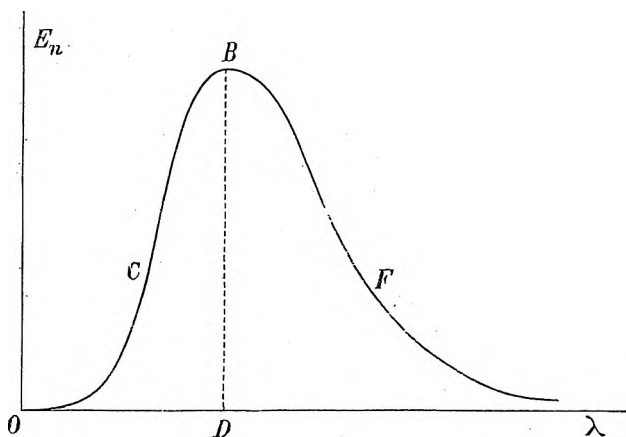


Fig. 6.

Później Wien<sup>2)</sup>, przy pomocy niemniej bystrych rozważań wykazał, że gdy znamy krzywą dla pewnej temperatury  $T$ , możemy przez proste przekształcenie otrzymać z niej krzywą, odpowiadającą innej temperaturze  $T'$ . Dość w tym celu zmienić wszystkie odcięte w stosunku  $T'$  do  $T$  i wszystkie rzędne w stosunku  $T^5$  do  $T'^5$ . Wi-

<sup>1)</sup> Boltzmann. Ableitung des Stefan'schen Gesetzes betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie. (Ann. d. Physik u. Chemie 22. str. 291; 1884).

<sup>2)</sup> W. Wien. Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss. Berlin, str. 55; 1873.

dzimy, że ten wynik obejmuje w sobie prawo Boltzmann'a. Zauważmy jeszcze, że według tego wyniku, otrzymanego przez Wiena, długość fali, dla której energia jest największa i którą oznaczę przez  $\lambda_m$  (t. j. odcinek  $OD$  na naszej figurze), powinna być, jak wszystkie odcięte, odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Im bardziej podniesiemy temperaturę, tem mniejsze długości fali ukażą się w promieniowaniu.

Nie przytaczam wam sprawdzenia dwóch praw, które zresztą zostały stwierdzone zupełnie przez doświadczenia. Mogę tylko powiedzieć, że sprawdzenie to jest wolne od jakiegokolwiek zarzutu i że wszystkie rozumowania, w niem zachodzące, są należycie uzasadnione.

Spożytkowano naprzykład w tem dowodzeniu twierdzenie, które wyprowadzamy z teorii elektromagnetycznej światła, mianowicie, że promienie wywierają pewne ciśnienie na ciała, na które uderzają. Nadto w rozumowaniach Wiena jest mowa o zmianie, której doznaje długość fali, gdy promienie zostają odbite przez zwierciadło, będące w ruchu. Tę zmianę określa zasada dobrze znana Dopplera. Otóż nikt nie zechce podać w wątpliwość ani tej zasady, ani istnienia ciśnienia, sprawianego przez promieniowanie, stwierdzonego zresztą doświadczalnie przez Lebedewa oraz przez Nicholisa i Hulla.

Jakiem w obec tych wyników jest stanowisko Teorii kinetycznej? Nic dla niej łatwiejszego, jak wyjaśnić zarysach ogólnych wysyłanie i pochłanianie światła i ciepła. W samej rzeczy dynamika elektronów uczy nas, że cząsteczka naładowana staje się środkiem promieniowania od chwili, gdy doznaje zmiany prędkości. Powinno to oczywiście zachodzić w każdym ciele ważkiem, zawierającym elektrony ruchome, gdy te cząsteczki już to wykonywają drgania mniej lub więcej regularne, już to, gdy są we wzburzeniu nieregularnem, dającym się porównać ze wzburzeniem cząsteczek ciała ciepłego. Z drugiej strony elektrony mogą być wprowadzone w ruch, lub ruch ich może być zmodyfikowany przez siły elektryczne, istniejące w wiązce promieni, które na nie uderzają; wiązka ta ustąpi im pewnej ilości energii i ta będzie mogła przybrać postać, którą nazywamy ciepłem. Oto jest pochłanianie.

Rozumiecie wszakże, że nie można się na tem zatrzymać, i że Teorya kinetyczna powinna postawić sobie pytanie trudniejsze. Nie wystarcza to, że nam pokaże mechanizm, stanowiący podstawę praw

Boltzmana i Wiena; powinna ona dać nam także poznać formę funkcji, którą przedstawia rysunek nasz, i znaczenie fizyczne dwóch parametrów, określających wymiary krzywej dla temperatury danej. Za te parametry można przyjąć, z jednej strony, pole całkowite, t. j. całkowitą emisję ciała czarnego, z drugiej strony długość fali  $\lambda_m$ , przedstawioną przez odcinek  $OD$ , dla którego emisja jest najmocniejsza.

Pytanie to czyni szczególnie interesującym ta okoliczność, że oba parametry powinny być niezależne od specjalnych własności ciał. Weźmy ciało jakiegokolwiek: kawałek metalu lub kryształ kwarcu. Gdybyśmy znali jego budowę i umieli poradzić sobie ze wszystkimi trudnościami matematycznymi, byłibyśmy w stanie obliczyć emisję  $E$  i absorbcję  $A$  dla długości fali i temperatury, dowolnie obranych. Wyniki zależałyby od własności rozważanego ciała: nie byłyby jednakowe dla metalu i dla kwarcu. Tymczasem wartość stosunku  $\frac{E}{A}$ , który znaleźliśmy dla obu ciał, byłyby te same, o czem wątpić nie można.

Otóż, ponieważ jedna z tych wartości jest określona przez własności metalu, druga przez własności kwarcu, obie substancje różne muszą mieć koniecznie coś wspólnego. Należy do Teorii kinetycznej wykrycie tego, na czem ta wspólność polega.

Winienem wspomnieć tu o bardzo ważnej teorii promieniowania, podanej przez Plancka<sup>1)</sup>. Ten uczony znalazł wzór na rozmieszczenie energii w widmie ciała czarnego, zgadzający się zadanawajaco ze spostrzeżeniami. Lecz ta teoria zbyt odbiega od zakresu naszego wykładu, abym się mógł nad nią zatrzymać.

Teoria kinetyczna uczyniła dopiero pierwszy krok ku rozwiązaniu naszego zagadnienia. Opierając się<sup>2)</sup> na pojęciach podstawowych teorii elektronów i na zasadach, któremi już się posługiwaliśmy, gdy była mowa o termoelektryczności, obliczyłem zdolność emisyjną i zdol-

---

<sup>1)</sup> Planck. Ueber irreversible Strahlungsvorgänge Ann. d. Physik 1 s. 63; 1900;; Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum (tamże 4, s. 553; 1901); Ueber die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität (tamże 4, s. 564; 1901).

<sup>2)</sup> Lorentz. On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wave-lengths (Proceedings Acad. of Sc. Amsterdam, s. 666; 1902-3)

absorbcyjną cienkiej płytki metalowej, zakładając, że kierunek promieni jest do płytki prostopadły, lecz mogłem wykonać te rachunki tylko dla bardzo wielkich długości fali. Znalazłem następujące wyrażenia: na zdolność emisyjną.

$$E = \frac{4\pi c^2}{3\lambda^4} N e^2 l \Delta,$$

na zdolność pochłaniania ;

$$A = \frac{\pi c}{\alpha T} N e^2 u l \Delta.$$

We wzorach tych  $e$  jest ładunkiem elektronów, wyrażonym w jednostkach elektromagnetycznych,  $N$  liczbą elektronów na jednostkę objętości,  $l$  długością średnią odległości, na której przesuwiają się one pomiędzy dwoma kolejnymi spotkaniami z atomami metalu,  $u$  — prędkością średnią ich ruchu cieplnego,  $c$  — prędkością światła w eterze,  $\Delta$  — grubością płytki. Podobnie jak we wzorach poprzednich,  $T$  oznacza temperaturę bezwzględną,  $\alpha$  — stałą powszechną, którą już napotykaliliśmy.

Otóż, jeżeli pierwsze wyrażenie podzielimy przez drugie, wielkości  $N$ ,  $l$  i  $\Delta$ , zmieniające się od jednej płytki metalu do drugiej, znikną i na stosunek  $\frac{E}{A}$ , mający być równy zdolności emisyjnej ciała czarnego, otrzymamy wartość:

$$E_n = \frac{E}{A} = \frac{4}{3} \frac{c \alpha T}{\lambda^4}.$$

Jest ona niezależna od własności specjalnych ciał, jak tego wymaga prawo Kirchhoffa. Równocześnie znaleźliśmy formę funkcji  $E_n$ , lecz nie należy zapomnieć o tem, że w ten sposób można wyznaczyć tylko część krańcową po prawej stronie krzywej.

Szczęśliwym zbiegiem okoliczności, wynik ten zgadza się z wzorem Plancka i — co szczególnie zasługuje na uwagę — z prawem Wien'a. Jeżeli zastąpicie  $T$  przez  $T'$  i pomnożycie równocześnie  $\lambda$  przez  $\frac{T}{T'}$ , znajdziecie  $E_n$  pomnożone przez  $\frac{T'^5}{T^5}$ .

Inny dowód na to, że ta teorya i teorya Plancka są na dobrej drodze, daje nam wartość wielkości  $\alpha$ , którą można stąd otrzymać, porównawszy ją z pomiarami emisji ciał czarnych, albo raczej z tem, co z tej wartości wyprowadzamy. Po wyznaczeniu współczynnika  $\alpha$  znamy wartość bezwzględną energii kinetycznej średniej, jaka posiada cząsteczka gazowa w danej temperaturze. Następnie, ponieważ energia całkowita cząsteczek gazu daje się wyprowadzić z ciśnienia, można będzie obliczyć kolejno liczbę cząsteczek i masę każdej z nich, i wreszcie, kombinując wyniki z równoważnikiem elektrochemicznym wodoru, ładunek jonu tego ciała w jednostkach bezwzględnych. Według nowych poglądów, wartość tego ładunku jest równocześnie wartością ładunku elektronu.

Nie będę przytaczał tych rachunków, wykonanych przez Plancka. Wystarczy wspomnieć, że na masę atomu wodoru znajdujemy:

$$1,3 \times 10^{-24} \text{ gramów,}$$

a na ładunek jonu tego ciała:

$$1,3 \times 10^{-20} \text{ jednostek elektromagnetycznych.}$$

Pierwszy wynik można porównać z liczbą  $10^{-24}$ , podaną przez van der Waalsa w r. 1873, drugi z wartością, wynikającą z badań J. J. Thomsona nad ładunkiem jonu gazowego. W ostatnich swych pomiarach z r. 1903 fizyk ten znalazł, że ładunek ten wyraża się liczbą  $3,4 \times 10^{-10}$  w jednostkach elektrostatycznych, lub liczbą  $1,1 \times 10^{-20}$  w jednostkach elektromagnetycznych. Zgodność, jak widzicie, jest zupełnie zadawalająca.

Nie można niestety powiedzieć o tej teoryi promieniowania, że tylko początek jest trudny. To, co pozostaje do zrobienia, jest o wiele trudniejsze. Wypływa z poprzedzającego, że energia cząsteczek przedstawiona w naszych wzorach przez stałą powszechną  $\alpha$ , określa jeden z dwóch parametrów naszej krzywej; lecz było dla mnie nie możliwem wynalezienie wielkości, wyznaczającej drugi parametr, t. j. wartość długości fali  $\lambda_m$ . Prawdopodobnie zależy ona od własności elektronów i te to mianowicie własności stanowią podstawę jedności ciał najróżnorodniejszych w tych pytaniach o promieniowaniu. Lecz należy

wyznać, że nie prawie o nich nie wiemy; jest nawet niemożliwym dziś wyjaśnić należyście, dlaczego ogrzewając ciało, przesuamy promieniowanie ku stronie małych długości fali, albo—mówiąc prościej—dlaczego ciała stają się świecącymi w pewnej temperaturze.

Zakończę wykład pewną dedukcją teoretyczną, która zdaje mi się zasługiwać na uwagę. W pewnych przypadkach—a jest ich bardzo wiele—gdy niepodobna zbadać całkowicie mechanizmu zjawiska, można często, dla wykrycia przynajmniej czegośkolwiek, korzystać ze środka sztucznego, polegającego na porównaniu dwóch układów podobnych. Rozumiem przez to, że wartości wielkości geometrycznych lub fizycznych w pierwszym układzie różnią się od odpowiednich wartości w drugim tylko czynnikiem, jednakowym dla wszystkich wielkości tego samego gatunku, np. dla wszystkich długości, dla wszystkich prędkości, dla wszystkich mas i t. d., lecz który może zmieniać się od jednego gatunku do drugiego.

Posługując się tą metodą, można dowieść twierdzenia następującego: jeżeli ciało ważkie  $M$  o temperaturze  $T$ , otoczone ze wszystkich stron ścianami doskonale odbijającymi, wytwarza w eterze wewnątrz tych ścian promieniowanie, dla którego gęstość energii ma pewną wartość  $A$ , można zawsze pomyśleć drugie ciało  $M'$ , którego cząsteczki mają tę samą siłę żywą średnią i które mimo to wytwarza w eterze gęstość energii, będącą jedną ósmą gęstości  $A$ . Dość w tym celu podwoić wszystkie wymiary liniowe, średnice cząsteczek, atomów i elektronów, oraz ich odległości wzajemne, nie zmieniając mas i zwiększając równocześnie ładunki elektryczne w stosunku  $1:\sqrt{2}$ .

Jeżeli nie obchodzą nas elektrony i promienie przez nie wysyłane, t. j. gdy nie przekraczamy zwykłych teoryj cząsteczkowych, nie ma żadnego powodu przypuszczać, że drugie ciało  $M'$  mogłoby nie istnieć. Lecz w teorii, która nas obecnie zajmuje, tak nie jest; niepodobna, aby oba ciała miały równocześnie istnienie realne.

W rzeczy samej, te dwa ciała miałyby tę samą temperaturę, ponieważ energia ich cząsteczek jest jednakowa. Zachodziłaby zatem sprzeczność pomiędzy prawem, tak gruntownie uzasadnionem przez

---

<sup>1)</sup> L o r e n t z. The theory of radiation and the second law of Thermodynamics (Proceedings Acad. of Sc. Amsterdam. s. 435; 1900—1901).

Kirchhoffa, a tym faktem, że gęstość energii w eterze byłaby różna w obu przypadkach. Prawdopodobnie, powodu, dla którego ciała  $M$  i  $M'$  nie mogą istnieć oba jednocześnie, należy szukać w tożsamości elektronów, istniejących we wszelkiej materii ważkiej, znajdującej się w naturze; jeżeli zniesiemy tę tożsamość, zbudujemy ciała fikcyjne, nie znajdujące się w naturze i nie dające się nigdy zrealizować.

Wniosek, który wydobyliśmy z rozważania układów podobnych, wywołuje ostatnią uwagę o drugim prawie Termodynamiki. Rozważając teorye cząsteczkowe zwykle, mieliśmy wrażenie, że to prawo stosuje się do wszelkich układów bez żadnego wyjątku. Potem w dyskusyi zjawisk termoelektrycznych znaleźliśmy, że może być ono stosowane nawet w przypadku, kiedy nie mieliśmy prawa tego oczekiwać. Teraz, przeciwnie, zjawiska promieniowania wykazały, że zasada Carnota-Clausiusa nie może być prawdziwa dla wszystkich, dających się pomyśleć, układów; mogła ona utrzymać się tylko wtedy, gdyby dwa ciała, które nazwałem  $M$  i  $M'$ , istniały równocześnie.

Widzicie tedy z wszystkiego, że nieco ważniejsze badanie teoryj nasuwa nam pytania, mające dla nas wielką wagę, jeżeli chcemy poznać istotę praw, które stosujemy, i granice ich stosowności. Miejmy nadzieję, że matematyk, który odpowie na te pytania, nie da zbyt długo czekać na siebie.







