

ROZDZIAŁ XXI.

MECHANIKA GAZÓW.

225. RÓWNIANIA RÓWNOWAGI. Zasady teorii sprężystości, z których wyprowadziliśmy równania równowagi cieczy nieściśliwych, dają się także zastosować do gazów, jeżeli uwzględnimy odpowiednio własności fizyczne tych ciał. Pojęcie ciśnienia w punkcie, niezależnego od kierunku, jest to samo dla gazów i cieczy; podobnie, jak dla cieczy, nie istnieje stan naturalny, w którymby ciśnienie było równe zeru w każdym punkcie. Gaz doskonały, pozbawiony lepkości, określamy podobnie jak ciecz doskonałą. Główna różnica tych rodzajów ciał polega na ściśliwości i rozszerzalności gazów, wskutek której gęstość gazu jest wielkością zmienną.

Gęstość gazu zależy od ciśnienia i temperatury, a wyraz analityczny tej zależności przedstawiają prawa Boyle'go (Mariotte'a) i Gay-Lussac'a. W następujących zagadnieniach przyjmować będziemy najczęściej temperaturę stałą, będziemy przeto uważali gęstość jako funkcję samego ciśnienia, wyrażoną przez prawo Boyle'go, przypuszczając, że to prawo jest zupełnie dokładne dla gazu doskonałego.

Z tego założenia wynikają równania równowagi gazu

$$(1) \quad X - \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad Y - \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \quad Z - \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} = 0,$$

w których $\sigma = F(p)$ wyraża związek między gęstością a ciśnieniem przy temperaturze wiadomej. Kładąc

$$(2) \quad V = \int \frac{dp}{\sigma},$$

gdzie całka nieokreślona może być obliczona z wiadomego związku między σ i p , i przedstawia funkcją jednowartościową spółrzędnych, możemy równania (1) napisać

$$(3) \quad X = \frac{\partial V}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial V}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial V}{\partial z},$$

skąd wynika, że równowaga zachodzić może tylko przy działaniu sił zewnętrznych, mających potencjał. Prawo Boyle'go wyraża się dla gazów w spoczynku przez równanie $p = a\sigma$, w którym współczynnik a zależy od temperatury. Mamy więc $V = a \log p$,

$$(4) \quad \log \frac{p}{p_0} = \frac{V}{a}, \quad p = p_0 e^{\frac{V}{a}},$$

gdzie p_0 jest wielkością stałą. Obliczywszy V według (3) z wiadomych sił zewnętrznych, i znając ciśnienie p_0 w jednym punkcie gazu, możemy wyznaczyć ciśnienie p , a zatem gęstość σ w każdym punkcie, jeżeli przy działaniu danych sił na cząstki gazu zachodzi równowaga. Gdyby temperatura nie była stałą, otrzymalibyśmy

$$(5) \quad \frac{dp}{p} = \frac{dV}{a}, \quad \text{z czego wynika w tym przypadku } p = p_0 e^{\int \frac{dV}{a}}.$$

Okręślenie powierzchni stałego ciśnienia stosuje się także do gazów. Z prawa Boyle'go wynika, że na takiej powierzchni gęstość gazu jest stała, a z (5) okazuje się nadto stałość temperatury. Czytelnik z łatwością zastosuje do gazów twierdzenia, podane dla cieczy w art. 194-ym i 195-ym.

Zastosujmy te równania do równowagi powietrza, otaczającego ziemię. Wydzielmy z powietrza słup pionowy o wysokości nieoznaczonej; obierzmy początek osi w środku ziemi, a pion z tego środka jako oś z . Jeżeli g oznacza przyspieszenie spadku na powierzchni ziemi, a g' przyspieszenie na tym samym pionie w wysokości z nad ziemią, to $g' : g = r^2 : (r + z)^2$, gdzie r oznacza promień ziemi. Mamy więc

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad Z = -\frac{gr^2}{(r+z)^2}, \quad \text{skąd}$$

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{\sigma gr^2}{(r+z)^2},$$

a wstawiając $\sigma = p : a$, otrzymamy

$$(6) \quad \frac{dp}{p} = -\frac{gr^2}{a} \cdot \frac{dz}{(r+z)^2}.$$

Całkujemy to równanie dla pewnego pionu między dwoma punktami w wysokościach z_0 i z ponad ziemią, w których p_0 i p oznaczają odpowiednie ciśnienia; biorąc $z > z_0$, otrzymamy

$$(7) \quad \log \frac{p_0}{p} = \frac{gr^2}{a} \cdot \frac{z - z_0}{(r + z_0)(r + z)}.$$

Gdy przyjmiemy $H = z - z_0$, to H oznaczać będzie odległość pionową obu-

dwu punktów; nadto przyjmijmy $R = r + z_0$; wtedy $R + H = r + z$. Otrzymamy więc

$$(8) \quad \log \frac{p_0}{p} = \frac{gr^2}{a} \cdot \frac{H}{R(R+H)}.$$

Jeżeli T oznacza temperaturę powietrza, α współczynnik rozszerzalności, to według prawa Gay-Lussac'a mamy $a = C(1 + \alpha T)$, gdzie C jest stałą bezwzględna, niezależną ani od p , ani od T . Niech T_0 będzie temperaturą w wysokości z_0 , a T w wysokości z ; wówczas możemy z dostatecznym przybliżeniem przyjąć dla a tę wartość, która odpowiada temperaturze średniej $\Theta = \frac{T_0 + T}{2}$, a zatem przyjąć $a = C(1 + \alpha \Theta)$. Z tego wynika

$$(9) \quad \log \frac{p_0}{p} = \frac{gr^2}{C(1 + \alpha \Theta)} \cdot \frac{H}{R(R+H)}.$$

Stosunek ciśnień $p_0 : p$ może być wyznaczony przez pomiar barometryczny w punktach z_0 i z . Oznaczmy przez s gęstość rtęci przy 0° , przez g_0 i g' odpowiednie przyspieszenia spadku w punktach uważanych, a przez h_0 i h wysokości barometryczne, zredukowane do 0° ; wtedy $p_0 = sg_0 h_0$, $p = sg'h$, a zatem $p_0 : p = g_0 h_0 : g'h$. Ponieważ zaś $g_0 : g' = (R + H)^2 : R^2$, przeto:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{h_0}{h} \left(1 + \frac{H}{R}\right)^2, \text{ a zatem}$$

$$\log \frac{h_0}{h} + 2 \log \left(1 + \frac{H}{R}\right) = \frac{gr^2}{C(1 + \alpha \Theta)} \cdot \frac{H}{R(R+H)}, \text{ skąd}$$

$$(10) \quad H = \frac{C}{gr^2} \cdot R^2 (1 + \alpha \Theta) \left(1 + \frac{H}{R}\right) \left\{ \log \frac{h_0}{h} + 2 \log \left(1 + \frac{H}{R}\right) \right\}.$$

Ten wzór jest podstawą mierzenia wysokości zapomocą barometrów. Uwzględniając rozszerzenie objętości rtęci przy wiadomej temperaturze, tudzież zależność przyspieszenia spadku od szerokości geograficznej, można wyprowadzić wzór przybliżony, który pozwala obliczyć wysokość H z pomiarów barometrycznych. Dalsze badanie tej kwestyi należy do geodezyi.

226. RÓWNANIA RUCHU. Z powodu, że gęstość gazu jest zmienna, wyrazi się warunek ciągłości inaczej, niż dla cieczy. W przestrzeni, w której zachodzi ruch gazu, rozważajmy element prostopadłościenny $abcdefg$ (fig. 65), i niech σ, p, u, v, w odnoszą się do punktu m . Wskutek prędkości u wchodzi do tego elementu w czasie dt masa gazu $\sigma u \cdot dy \cdot dz \cdot dt$, a jednocześnie wypływa masa gazu $\left[\sigma u + \frac{\partial}{\partial x} (\sigma u) dx \right] dy \cdot dz \cdot dt$; przyrost więc masy gazu w stosunku do czasu będzie $-\frac{\partial}{\partial x} (\sigma u) dx dy dz$. Podobnie przyrośnie masa wskutek prędkości v i w odpowiednio o $-\frac{\partial}{\partial y} (\sigma v) dx dy dz$ i o

— $\frac{\partial}{\partial z} (\sigma w) dx dy dz$. Całkowity więc przyrost masy w stosunku do czasu będzie w uważanym elemencie przestrzeni — $\left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma u) + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma v) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma w) \right] dx dy dz$, a ponieważ objętość elementu jest niezmienna, przeto dzieląc przez tę objętość, otrzymamy — $\left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma u) + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma v) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma w) \right]$ jako stosunek przyrostu gęstości do czasu w niezmiennym elemencie przestrzeni, czyli jako pochodną cząstkową gęstości względem czasu. Mamy więc, stosownie do przyjętego znakowania

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = - \left[\frac{\partial}{\partial x} (\sigma u) + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma v) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma w) \right], \text{ czyli}$$

$$(1) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\sigma u) + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma v) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma w) = 0$$

jako szukane równanie ciągłości, wyrażające, że σ, u, v, w odnoszą się ciągle do tego samego punktu (x, y, z) i są funkcjami współrzędnych i czasu. Biorąc σ niezależne od współrzędnych i czasu, otrzymamy z (1) wiadome równanie ciągłości dla cieczy. Ponieważ

$$(2) \quad \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\partial \sigma}{\partial t} + u \frac{\partial \sigma}{\partial x} + v \frac{\partial \sigma}{\partial y} + w \frac{\partial \sigma}{\partial z},$$

przeto możemy (1) napisać także

$$(3) \quad \frac{d\sigma}{dt} + \sigma \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0.$$

Można to równanie bezpośrednio otrzymać z wzorów, podanych w teorii sprężystości, co pozostawiamy czytelnikowi.

Równania ruchu, podane dla cieczy, stosują się także do gazów; jeżeli w nich uwzględnimy związek między σ i p . Używając funkcji V , określonej w art. poprzedzającym, możemy równania Euler'a napisać dla gazów doskonałych w postaci

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = X - \frac{\partial V}{\partial x}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = Y - \frac{\partial V}{\partial y}, \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} = Z - \frac{\partial V}{\partial z}; \end{cases}$$

jeżeli siły mają potencjał U , to równania powyższe przyjmą kształt

$$(5) \quad \frac{du}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} (U - V), \quad \frac{dv}{dt} = \frac{\partial}{\partial y} (U - V), \quad \frac{dw}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} (U - V).$$

Z tych równań, z równania ciągłości i z wiadomego związku między σ i p ,

można wyznaczyć pięć niewiadomych u, v, w, σ, p w funkcji współrzędnych i czasu.

Okręślenia ruchu wirowego i niewirowego stosują się także do gazów. Jeżeli φ oznacza potencjał prędkości, to otrzymamy według (3) art. 210-go następujące równanie w przypadku sił o potencyjale U :

$$(6) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] = U - V + F(t).$$

Ponieważ φ zawiera funkcję dowolną czasu, przeto możemy φ zawsze tak wyznaczyć, żeby $F(t) = 0$, a wtedy pozostanie jeszcze pewna stała dowolna. Równanie ciągłości dla ruchu niewirowego będzie

$$(7) \quad \frac{d\sigma}{dt} + \sigma \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) = 0, \text{ albo}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0.$$

227. DRGANIA GŁOSOWE POWIETRZA. W jednorodnej masie powietrza o gęstości s , będącej w równowadze, zostaje równowaga naruszona, wskutek czego cząstki otrzymują bardzo małe prędkości i zachodzą bardzo małe zmiany gęstości. Równania powyższe pozwalają rozpoznać drganie każdej cząstki i rozchodzenie się fali w powietrzu. Jeżeli σ jest gęstością w punkcie (x, y, z) podczas ruchu, to możemy przyjąć $\sigma = s(1 + \Theta)$, gdzie Θ oznacza bardzo małe zgęszczenie lub rozrzedzenie w tym punkcie. Opuśćmy wszelkie siły zewnętrzne, przyjmując $X=0, Y=0, Z=0$; opuśćmy nadto w równaniach ruchu iloczyny bardzo małych prędkości u, v, w i ich pochodnych; otrzymamy

$$(1) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\sigma} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\sigma} \frac{\partial p}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{1}{\sigma} \frac{\partial p}{\partial z}.$$

Niech podczas ruchu będzie $p = f(\sigma)$; wtedy mieć będziemy

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{1}{\sigma} \frac{dp}{d\sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{1}{\sigma} \cdot f'(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{f'[s(1 + \Theta)]}{1 + \Theta} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial x} = f'(s) \frac{\partial \Theta}{\partial x},$$

możemy bowiem w pierwszym czynniku opuścić wielkość Θ bardzo małą względem jedności. Ponieważ pochodna $f'(s)$ jest dodatnia, ciśnienie rośnie bowiem z rosnącą gęstością, przeto możemy przyjąć $f'(s) = a^2$, skąd $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial p}{\partial x} = a^2 \frac{\partial \Theta}{\partial x}$.

Postępując podobnie z pochodnymi względem y i z , otrzymamy z (1)

$$(2) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -a^2 \frac{\partial \Theta}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = -a^2 \frac{\partial \Theta}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = -a^2 \frac{\partial \Theta}{\partial z}$$

jako równania ruchu. Równanie ciągłości będzie w granicach dokładności rachunku

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \sigma \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0,$$

czyli, wstawivszy wartość σ

$$(3) \quad \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Różniczkujemy równania (2) odpowiednio względem x, y, z , a równanie (3) względem t ; otrzymamy

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial t \cdot \partial x} &= -a^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t \cdot \partial y} = -a^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2 w}{\partial t \cdot \partial z} = -a^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) &= 0; \end{aligned}$$

wstawmy w ostatnie równanie wartości pochodnych z trzech poprzednich równań; otrzymamy równanie rzędu 2-go o pochodnych cząstkowych

$$(4) \quad \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} = a^2 \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \right),$$

określając Θ jako funkcję x, y, z, t . Ta funkcja będzie dokładnie określona, jeżeli znamy Θ i $\frac{\partial \Theta}{\partial t}$ jako funkcje argumentów x, y, z dla pewnej wartości t np. dla $t=0$. Znając prędkości początkowe u_0, v_0, w_0 jako funkcje x, y, z , możemy z (3) obliczyć wartość pochodnej $\frac{\partial \Theta}{\partial t}$ dla $t=0$. Z równań (2) wynika wtedy

$$(5) \quad u = u_0 - a^2 \int_0^t \frac{\partial \Theta}{\partial x} dt, \quad v = v_0 - a^2 \int_0^t \frac{\partial \Theta}{\partial y} dt, \quad w = w_0 - a^2 \int_0^t \frac{\partial \Theta}{\partial z} dt,$$

i można zbadać ruch każdej cząstki powietrza. Czytelnik okaże przy pomocy równań (6) i (7) art. poprzedzającego, że potencjał prędkości jest określony przez takie samo równanie, jak zgęszczenie Θ .

Zastosujemy równanie (4) do ruchu powietrza w rurze prostej nieskończonej, której oś obieramy za oś x , przyjmując, że ruch cząstek zachodzi równolegle do tej osi. Wtedy będzie Θ tylko funkcją x i t , a nadto będzie $v=0, w=0$; otrzymamy więc

$$(6) \quad \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -a^2 \frac{\partial \Theta}{\partial x}, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Warunki początkowe będą $\Theta = f(x), u = F(x)$ dla $t=0$; warunki krańcowe tu nie zachodzą. Tym warunkom zadania odpowiada rozwiązanie ogólne

$$(7) \quad \Theta = \frac{1}{2} [f(x+at) + f(x-at)] - \frac{1}{2a} [F(x+at) - F(x-at)],$$

z którego wynika

$$(8) \quad u = -\frac{a}{2} [f(x+at) - f(x-at)] + \frac{1}{2} [F(x+at) + F(x-at)].$$

Przyjmijmy podobnie, jak w art. 191-ym, że popęd pierwotny zachodzi w punktach, dla których $x_2 > x > x_1$, gdzie $x_1 < x_2$; wtedy $f(x) = 0$ i $F(x) = 0$ dla $x_2 < x < x_1$. Dla punktów $x > x_2$ będzie ciągle $f(x + at) = 0$, $F(x + at) = 0$, dla nich więc otrzymamy

$$(9) \quad \Theta = \frac{1}{2} f(x - at) + \frac{1}{2a} F(x - at), \quad u = \frac{a}{2} f(x - at) + \frac{1}{2} F(x - at),$$

z czego wynika $u = a \Theta$. Podobnie jak w art. 191-ym, wnosimy stąd, że fala przybędzie do takiego punktu w czasie $(x - x_2) : a$, i minie go w czasie $(x - x_1) : a$, że przeto $x_2 - x_1$ jest długością, a zaś prędkością fali. Ponieważ u jest proporcjonalne względem Θ , przeto cząstki powietrza drgają w kierunku przewodnictwa fali, w tych punktach, w których zachodzi zgęszczenie; gdzie się zaś powietrze rozrzedza ($\Theta < 0$), tam ruch cząstek ma kierunek przeciwny przewodnictwu. Dla punktu $x < x_1$ będzie $f(x - at) = 0$, $F(x - at) = 0$,

$$(10) \quad \Theta = \frac{1}{2} f(x + at) - \frac{1}{2a} F(x + at), \quad u = -\frac{a}{2} f(x + at) + \frac{1}{2} F(x + at),$$

więc $u = -a \Theta$. Okazuje się więc, że z punktów, w których powietrze pobudzone zostało do drgań, wychodzą jednocześnie dwie fale w kierunkach przeciwnych, rozchodzące się z tą samą prędkością a , oraz, że kierunek ruchu cząstki zależy od tego, czy zachodzi zgęszczenie, czy rozrzedzenie w miejscu rozważanym.

Niech jeden koniec rury będzie zamknięty ścianą nieruchomą, na której przyjmijmy płaszczyznę yz . Ponieważ przy tej ścianie znajdują się ciągle te same cząstki powietrza, przeto mamy warunek krańcowy $u = 0$ dla $x = 0$ bez względu na t , a $f(x)$ i $F(x)$ są wiadome tylko dla dodatnich wartości x . Jeżeli więc $x - at > 0$, to otrzymamy rozwiązania (7) i (8), a dla $x - at < 0$ będzie

$$(11) \quad \Theta = \frac{1}{2} [f(x + at) + f(at - x)] - \frac{1}{2a} [F(x + at) + F(at - x)],$$

$$(12) \quad u = -\frac{a}{2} [f(x + at) - f(at - x)] + \frac{1}{2} [F(x + at) - F(at - x)].$$

Oznaczając argument przez ξ , możemy obadwa rozwiązania wyrazić za pomocą jednego układu równań (7) i (8), biorąc $f(\xi) = f(-\xi)$ i $F(\xi) = -F(-\xi)$, co można założyć, gdyż funkcje f i F są określone tylko dla argumentów dodatnich, a dla argumentów ujemnych są dowolne. Widzimy więc, że ściana stała daje się zastąpić popędem po stronie ujemnych wartości x , zachodzącym w tej samej odległości od ściany, co popęd rzeczywisty, i równym, lecz wprost przeciwnym temu popędowi. Otrzymamy więc dwie fale, z których jedna pierwotna, a druga odbita. Popęd pierwotny rozchodzi się w dwu kierunkach: fala dodatna postępuje podobnie, jak w poprzednim zadaniu; fala, postępująca ku ścianie, odbija się od niej, i wytwarza

po odbiciu falę nową, będącą odwróceniem pierwszej, która postępuje w kierunku dodatnim, niezależnie od fali pierwotnej.

228. TEORYJA KINETYCZNA GAZÓW. Wiadomo, że termodynamika wyrugowała dawne pojęcie ciepła materyjalnego, określając natomiast ciepło jako rodzaj ruchu cząstek ciała. W miarę postępu nauki wypadało bliżej określić ten ruch, aby uzyskać podstawę jednolitą dla wyjaśnienia zjawisk termicznych i innych zjawisk, zależnych od ciepła. Opierając się na dawniejszych teoriach składu cząsteczkowego ciał, rozwinęli fizycy nowsi, jak Krönig, Clausius, Maxwell i Boltzmann nową teorię gazów, której punktem wyjścia jest ruch cząstek, i która z tego powodu nazwaną została teorią kinetyczną gazów. Zasady tej teorii są bardzo proste, a chociaż trudności ich zastosowania do gazów o cząsteczkach wieloatomowych nie dały się dotąd całkowicie pokonać, to przecież można było głębiej wniknąć w istotę stanu lotnego materii, wywodząc najważniejsze prawa mechaniki gazów z ruchu ich cząstek. Podamy zarys tej teorii dla takich gazów, których cząsteczki uważamy za jednoatomowe.

Cząsteczki gazu przedstawiamy sobie w bardzo szybkim i niestającym ruchu. W pierwszym przybliżeniu możemy przyjąć, że na cząsteczki nie działa żadna siła zewnętrzna, a zatem pominąć siłę ciężkości, natenczas ruch każdej cząsteczki będzie prostoliniowym i jednostajnym. Każda cząsteczka gazu wywiera pewne działanie na inne cząsteczki, jeżeli one znajdują się w bardzo małej, chociaż skończonej odległości od niej. Oznaczywszy tę odległość przez ρ , zatoczmy około cząsteczki jako środka kulę o promieniu ρ ; działanie międzycząsteczkowe rozciąga się na punkty, znajdujące się wewnątrz tej kuli lub na jej powierzchni. Ta kula ogranicza obręb działania czyli sferę działania międzycząsteczkowego. Cząsteczka porusza się jednostajnie i prostoliniowo, dopóki nie wejdzie w sferę działania innej cząsteczki; wtedy nastąpi spotkanie się dwu cząstek, którego skutek będzie podobny do skutku uderzenia się dwu ciał sprężystych. Ponieważ prawdopodobnie dwie cząsteczki nie dotykają się wzajemnie przy spotkaniu się, przeto nie chcemy w tym przypadku używać wyrazu „uderzenie”. Przez spotkanie się zboczy cząsteczka w niezmiernie krótkim czasie z pierwotnego kierunku ruchu o kąt skończony, i z nową prędkością poruszać się będzie prostoliniowo, aż spotka nową cząsteczkę gazu lub uderzy o ciało stałe, jak np. o ścianę naczynia, wskutek czego dozna ponownego zboczenia.

Jeżeli taki stan ruchu trwa przez czas dłuższy w przestrzeni, zajętej przez niezmiernie wielką ilość cząstek, to nie ulega wątpliwości, że rozmaite cząsteczki będą miały rozmaite prędkości między $-\infty$ i $+\infty$, chociaż prawdopodobieństwo, że pewna cząsteczka lub pewna gromada cząstek posiada pewną prędkość, może być różne dla różnych prędkości. W rozmieszczeniu prędkości między cząsteczki oddzielne musimy przypuścić pewną prawidłowość. Zachowywanie się gazu w nieobecności sił zewnętrznych zależy bowiem przedewszystkiem od prędkości cząstek, a ponieważ związki między wielkościami, cechującymi stan gazu, wyrażają się przez pewne prawa nie-

zmienne, przeto trzeba koniecznie przypuścić, że w gazie, samemu sobie zostawionym, rozmieszcza się prędkość według pewnego prawa między rozmaite cząsteczki, aż nastąpi pewien niezmienny stan kinetyczny, który wyrazi się przez pewne stałe własności gazu. Taki stan cechuje równowagę kinetyczną gazu.

Żeby taki stan mógł nastąpić przy ciągłych spotykaniach się cząsteczek, należy przyjąć, że czas, w którym cząsteczka porusza się swobodnie, jest bardzo wielki w porównaniu z przedziałem czasu, w którym zachodzi spotkanie się dwu cząsteczek. Z tego wynika, że drogi prostoliniowe cząsteczek są bardzo długie w stosunku do łuków krzywych, jakie one opisują pod wpływem działań międzycząsteczkowych, chociaż średnie długości bezwzględne tych dróg prostych mogą być bardzo małe. Tor więc cząsteczki przedstawiamy sobie jako składający się z odcinków prostych, tworzących kąty skończone i połączonych bardzo małymi łukami krzywymi.

Do określenia równowagi kinetycznej gazu wypada użyć metody badania zjawisk, zachodzących w pewnym miejscu w przestrzeni (art. 201), t. j. nie śledzić ruchu każdej cząsteczki z osobna, lecz uważać jednocześnie pewne gromady cząsteczek, których prędkość przypada między pewnymi danymi krańcami. Badania tego rodzaju, rozciągające się na wielką ilość cząsteczek, polegają na rachunku prawdopodobieństwa, który pozwala wykryć tak zwane prawa liczb wielkich. Twierdzenia kinetyki gazów mają z tego powodu takie same znaczenie praw ścisłych, jak np. twierdzenia kinetyki punktu materialnego, którego ruch w każdej chwili jest dokładnie określony, a im dłużej gaz zostaje pod wpływem warunków założonych i im większa jest ilość jego cząsteczek, tym dokładniej stan jego rzeczywisty zgadzać się będzie z wynikami rachunku.

229. TWIERDZENIE MAXWELL'A. Rozwiążemy przedewszystkim następujące zagadnienie: w pewnej objętości znajduje się n cząsteczek gazu, przyczem n jest liczbą bardzo wielką, mamy wyznaczyć prawo, według którego prędkości mają być rozmieszczone między cząsteczki, aby to rozmieszczenie, uważane w czasie dostatecznie długim, nie zmieniało się przez spotkania się cząsteczek między sobą. Rozmieszczenie cząsteczek i ich prędkości przyjmujemy za jednorodne t. j. takie, że ani ilość cząsteczek w pewnej części danej objętości, ani rozmieszczenie ich prędkości nie zależy od miejsca, jakie ta część zajmuje w przestrzeni. Masy cząsteczek tego samego gazu są równe sobie.

Rozważajmy cząsteczki, mające w pewnej chwili spólną prędkość c . Wystawiwszy w punkcie O stały układ osi prostokątnych poprowadźmy przez O promień Om , przedstawiający tę prędkość pod względem wielkości i pod względem kierunku; wówczas punkt m możemy uważać jako przedstawiający cząsteczki, mające tę prędkość. Gdy zatoczmy kulę promieniem Om , to punkty na jej powierzchni będą przedstawiały cząsteczki, poruszające się z prędkością c w rozmaitych kierunkach. Zatoczmy drugą kulę spółśrodkową o promieniu $c + dc$; wtedy objętość warstwy między obiema kulami, wyno-

sząca $4\pi c^2 \cdot dc$, będzie proporcjonalna względem ilości cząsteczek, których prędkość, bez względu na kierunek, leży między krancami c i $c + dc$. Ponieważ ta ilość cząsteczek zależy także od rozmieszczenia prędkości, a przy założonej jednorodności tego rozmieszczenia dwa wprost przeciwne kierunki prędkości c są jednakowo prawdopodobne, przeto możemy ilość cząsteczek, których prędkość leży między c i $c + dc$, wyrazić zapomocą iloczynu $4\pi c^2 \cdot \varphi(c^2) dc$, w którym $\varphi(c^2)$ jest funkcją, wyrażającą prawo rozmieszczenia prędkości, a która zapewnia trwały stan kinetyczny gazu.

Gdy rozłożymy c na składowe u, v, w w kierunkach osi, to ilość cząsteczek, których prędkość składowa w kierunku osi x przypada między u i $u + du$, będzie proporcjonalna względem objętości warstwy, ograniczonej płaszczyznami $x = u$ i $x = u + du$, będzie więc wielkością tego rzędu, co du . Rozumując podobnie co do prędkości składowych w kierunkach y i z , widzimy, że $\varphi(c^2) du dv dw$ będzie ilością cząsteczek, których prędkości składowe przypadają między u i $u + du$, v i $v + dv$, w i $w + dw$, przyczym $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$. Z tego wynika, że iloczyn $\varphi(c_1^2) \varphi(c_2^2) du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2$ przedstawia ilość par cząsteczek, których prędkości składowe przypadają między $u_1, u_1 + du_1; v_1, v_1 + dv_1; w_1, w_1 + dw_1$ i $u_2, u_2 + du_2; v_2, v_2 + dv_2; w_2, w_2 + dw_2$, gdzie $c_1^2 = u_1^2 + v_1^2 + w_1^2$, $c_2^2 = u_2^2 + v_2^2 + w_2^2$. Nakoniec widzimy że między tymi parami znajduje się $\varphi(c_1^2) \varphi(c_2^2) du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dx dy dz$ par cząsteczek, których środki masy mają spółrzędne, zawarte między x i $x + dx$, y i $y + dy$, z i $z + dz$.

Rozważajmy teraz spotkanie się takich dwu cząsteczek w kierunku osi x , który jest dowolny, w czasie dt , przyczym dy i dz bierzemy mniejsze od wymiarów liniowych każdej cząsteczki. Jeżeli przyjmiemy $dx = (u_1 - u_2) dt$, to $\varphi(c_1^2) \varphi(c_2^2) du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dy dz (u_1 - u_2) dt$ par cząsteczek spotka się w powyższym kierunku w przedziale dt czasu, a prędkości składowe u_1, u_2 przybiorą wskutek tego wartości u_1', u_2' , podczas gdy reszta składowych nie zmieni się. Jeżeli c_1, c_2 przyjmą wartości c_1', c_2' , to z zasady zachowania energii otrzymamy związek

$$(1) \quad c_1'^2 + c_2'^2 = c_1'^2 + c_2'^2,$$

ponieważ cząsteczki mają tę samą masę, a nadto będzie (art. 162) $u_1 - u_2 = -(u_1' - u_2') = u_2' - u_1'$.

Miedzy parami cząsteczek w objętości rozważanej znajdują się takie pary, których pierwotne prędkości znajdowały się między $c_1', c_1' + dc_1'$ i $c_2', c_2' + dc_2'$, a które wskutek spotkania się w kierunku osi x w czasie dt przybrały prędkości między $c_1, c_1 + dc_1$ i $c_2, c_2 + dc_2$. Z ostatniego równania wynika, że $\varphi(c_1'^2) \varphi(c_2'^2) du_1' dv_1' dw_1' du_2' dv_2' dw_2' (u_2' - u_1') dt$ takich par spotkało się wzajemnie w tym przedziale czasu. Stan kinetyczny gazu będzie trwały według danego określenia, jeżeli spotkania się cząsteczek każdej z tych dwu gromad wyrównają się, co wymaga, żeby, bez względu na czas $\varphi(c_1'^2) \varphi(c_2'^2) du_1' dv_1' dw_1' du_2' dv_2' dw_2' (u_1 - u_2) = \varphi(c_1'^2) \varphi(c_2'^2) du_1' dv_1' dw_1' du_2' dv_2' dw_2' (u_2' - u_1')$, czyli, według poprzednich równań, $\varphi(c_1'^2) \varphi(c_2'^2) du_1' du_2' =$

$= \varphi(c_1'^2) \varphi(c_2'^2) du_1' du_2'$. Dwie kule sprężyste o równych masach wymieniają między sobą prędkości wskutek uderzenia się. Spotkanie się dwu cząsteczek będzie miało taki sam skutek, jeżeli według (1) przyjmujemy, że energija kinetyczna zostaje zachowaną; będzie więc $u_1' = u_2$, $u_2' = u_1$, $du_1' = du_2$, $du_2' = du_1$, z czego wynika szukany warunek trwałości stanu kinetycznego

$$(2) \quad \varphi(c_1^2) \varphi(c_2^2) = \varphi(c_1'^2) \cdot \varphi(c_2'^2).$$

To równanie zachodzi, przyczem między argumentami funkcji zachodzi związek (1).

Napisawszy to równanie w postaci $\varphi(c_1^2) \varphi(c_2^2) = \varphi(c_1'^2) \varphi(c_1^2 + c_2^2 - c_1'^2)$, różniczkujemy je względem c_1^2 , następnie względem c_2^2 , oznaczając pochodne zapomocą kręsek; otrzymamy

$$\begin{aligned} \varphi'(c_1^2) \varphi(c_2^2) &= \varphi(c_1'^2) \cdot \varphi'(c_1^2 + c_2^2 - c_1'^2), \\ \varphi(c_1^2) \varphi'(c_2^2) &= \varphi(c_1'^2) \cdot \varphi'(c_1^2 + c_2^2 - c_1'^2), \end{aligned}$$

a podzieliwszy te równania przez siebie, mieć będziemy

$$\frac{\varphi'(c_1^2)}{\varphi(c_1^2)} = \frac{\varphi'(c_2^2)}{\varphi(c_2^2)}, \text{ czyli ogólnie } \frac{\varphi'(c^2)}{\varphi(c^2)} = \text{stałej}.$$

Całką tego równania jest funkcja

$$(3) \quad \varphi(c^2) = A e^{-\mu m c^2},$$

w której A i μ są dwiema stałymi, a m oznacza masę cząsteczki. Wykładnik ma wartości ujemne, inaczej bowiem ilość cząsteczek, mających prędkość nieskończenie wielką, byłaby nieskończenie wielka, co być nie może.

Aby obliczyć ilość cząsteczek, których prędkość składowa w kierunku dowolnym, lecz stałym, osi x , leży między u i $u + du$, należy wyrażenie $\varphi(c^2) du dv dw = A e^{-\mu m (u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw$ scałkować względem v i w , biorąc za krańce wszelkie możebne prędkości od $-\infty$ do $+\infty$. Ponieważ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m c^2} dc = \sqrt{\frac{\pi}{\mu m}},$$

przeto

$$A e^{-\mu m u^2} du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m v^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m w^2} dw = \frac{\pi}{\mu m} A e^{-\mu m u^2} du.$$

Całka tego wyrażenia od $-\infty$ do $+\infty$ jest równa całej ilości cząsteczek, zawartych w danej objętości. Otrzymamy zatem warunek

$$\begin{aligned} n &= \frac{A \pi}{\mu m} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m u^2} du = A \left(\frac{\pi}{\mu m} \right)^{\frac{3}{2}}, \text{ skąd} \\ A &= n \left(\frac{\mu m}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}}, \text{ a zatem} \end{aligned}$$

$$(4) \quad \varphi(c^2) = n \left(\frac{\mu m}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\mu m c^2}.$$

To równanie wyraża prawo rozmieszczenia prędkości między cząsteczki gazu. Powołując się na teorię najmniejszych kwadratów, która pozwala obliczyć najprawdopodobniejszą wartość pewnej niewiadomej z jej wartości spostrzeganych, możemy według (4) wypowiedzieć następującą zasadę kinetyki gazów: *prędkości są między cząsteczki gazu rozmieszczone według tego samego prawa, według którego w teorii najmniejszych kwadratów rozmieszczają się błędy między obserwacje* (tw. Maxwella).

Ilość n_c cząsteczek, których prędkość leży między c i $c + dc$, wynosi zatem

$$(5) \quad n_c = 4n \frac{(\mu m)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\mu m c^2} c^2 \cdot dc.$$

Gdy przez C oznaczymy średnią prędkość cząsteczek, to

$$(6) \quad C = \frac{1}{n} \int_0^\infty c n_c = 4 \cdot \frac{(\mu m)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty e^{-\mu m c^2} c^3 dc = 4 \frac{(\mu m)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{2 \mu m^2},$$

$$C = \frac{2}{\sqrt{\pi \mu m}}.$$

Niech Γ^2 będzie średnim kwadratem prędkości cząsteczek; wówczas

$$(7) \quad \Gamma^2 = \frac{1}{n} \int_0^\infty c^2 n_c = 4 \frac{(\mu m)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty e^{-\mu m c^2} c^4 dc = 4 \frac{(\mu m)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{3}{2 \mu m} \cdot \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4 (\mu m)^{\frac{3}{2}}},$$

$$\Gamma^2 = \frac{3}{2 \mu m}.$$

Iloczyn $2T = m \Gamma^2$ oznacza podwójną wielkość średniej energii kinetycznej cząsteczek. Mamy więc

$$(8) \quad T = \frac{3}{4 \mu},$$

a między C i Γ zachodzi związek

$$(9) \quad \frac{\Gamma}{C} = \sqrt{\frac{3}{8} \pi}.$$

230. WŁASNOŚCI GAZÓW. Podane prawo rozmieszczenia prędkości pozwala ruch cząsteczek tak uważać, jak gdyby one nie spotykały się wzajemnie, i na tej podstawie pozwala wyznaczyć ciśnienie gazu w równowadze.

Założmy, że rozważana poprzednio objętość jest równa jednostce, że przeto n oznacza ilość cząsteczek w jednostce objętości. Wtedy $\Delta e^{-\mu m c^2} du dv dw$, gdzie $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$, oznacza ilość cząsteczek w jednostce objętości, któ-

rych prędkości składowe leżą między $u, u + du$; $v, v + dv$; $w, w + dw$. Ponieważ du, dv, dw są nieskończenie małe, przeto powyższe wyrażenie przedstawia także ilość cząsteczek w tej objętości, które poruszają się z prędkościami u, v, w w kierunkach osi współrzędnych. Obierzmy w tej objętości punkt dowolny i poprowadźmy przezeń prostokątny element płaski, prostopadły do osi x , którego boki, równoległe do y i z , wynoszą dy i dz . Ilość cząsteczek, przechodzących w jednostce czasu przez ten element w kierunku osi x , a mających prędkości u, v, w , jest równa ilości cząsteczek, mających te prędkości i zawartych w prostopadłościanie, którego podstawą jest prostokąt $dy \cdot dz$, a którego krawędzią, równoległą do osi x , jest prędkość u . Ta ilość wynosi zatem $Ae^{-\mu mc^2} u \cdot du dv dw dy dz$; biorąc u dodatnie lub ujemne, otrzymamy ilość cząsteczek, przechodzących przez ten prostokąt w kierunku dodatnich lub ujemnych wartości x .

Rozważajmy cząsteczki, przechodzące w kierunku dodatnich wartości x . Każda z nich posiada w kierunkach osi odpowiednio momenty ruchu mu, mv, mw ; jeżeli więc poprzednie wyrażenie pomnożymy kolejno przez te momenty, i otrzymane iloczyny scałkujemy względem v i w od $-\infty$ do $+\infty$, a względem u od 0 do $+\infty$, to całki przedstawiać będą całkowite momenty ruchu, przeniesione w kierunkach osi w jednostce czasu ze strony ujemnych wartości x na stronę dodatnich wartości x przez prostokąt $dy dz$. Przeniesione momenty ruchu wynoszą zatem

$$\begin{aligned} \text{w kier. osi } x \dots m A dy dz \int_0^{\infty} e^{-\mu mu^2} u^2 du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mv^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mw^2} dw, \\ \text{„ „ „ } y \dots m A dy dz \int_0^{\infty} e^{-\mu mu^2} u du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mv^2} v dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mw^2} dw, \\ \text{„ „ „ } z \dots m A dy dz \int_0^{\infty} e^{-\mu mu^2} u du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mv^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mw^2} w dw. \end{aligned}$$

Rozważając podobnie przenoszenie momentów ruchu przez cząsteczki, przechodzące w kierunku ujemnych wartości x , trzeba będzie u całkować od $-\infty$ do 0 , pozostawiając krańce całkowania dla v i w . Miec będziemy

$$\begin{aligned} \text{w kier. osi } x \dots m A dy dz \int_{-\infty}^0 e^{-\mu mu^2} u^2 du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mv^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mw^2} dw, \\ \text{„ „ „ } y \dots m A dy dz \int_{-\infty}^0 e^{-\mu mu^2} u du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mv^2} v dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mw^2} dw, \\ \text{„ „ „ } z \dots m A dy dz \int_{-\infty}^0 e^{-\mu mu^2} u du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mv^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu mw^2} w dw. \end{aligned}$$

Sumy odpowiednich całek przedstawiają przyrosty momentów ruchu w jednostce czasu, czyli popędy, wytworzone wskutek przejścia cząsteczek przez prostokąt $dydz$. Te popędy wyobrażają siły wewnętrzne gazu w kierunku odpowiedniej osi względem elementu rozważanego, wytworzone przez ruch jego cząsteczek. Oznaczając, jak zwykle, siły wewnętrzne dla jednostki powierzchni przez p_{ik} , i dzieląc przez $dy \cdot dz$, otrzymamy

$$(1) \quad \begin{aligned} p_{11} &= m A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m u^2} u^2 du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m v^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m w^2} dw, \\ p_{12} &= m A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m u^2} u du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m v^2} v dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m w^2} dw, \\ p_{13} &= m A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m u^2} u du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m v^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m w^2} w dw. \end{aligned}$$

Całki, zawierające iloczyny uv i uw , są równe zeru między krańcami, mamy więc $p_{12} = 0$, $p_{13} = 0$, co się dokładnie zgadza z pierwotnym określeniem sił wewnętrznych w gazie, pozbawionym tarcia wewnętrznego. Ponieważ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu m u^2} u^2 du = 2 \int_0^{\infty} e^{-\mu m u^2} u^2 du = \frac{1}{2} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{(\mu m)^{\frac{3}{2}}},$$

przeto

$$p_{11} = m A \cdot \frac{1}{2} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{(\mu m)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\pi}{\mu m},$$

a wstawiając wartość A ,

$$(2) \quad p_{11} = \frac{n}{2\mu}.$$

Podobnie będzie $p_{21} = 0$, $p_{23} = 0$, $p_{31} = 0$, $p_{32} = 0$,

$$(3) \quad p_{11} = p_{22} = p_{33} = p = \frac{n}{2\mu}.$$

Z tego się okazuje, że ciśnienie p jest normalne do każdego elementu i nie zależy od kierunku. Wstawiając wartość μ z równania (6) lub (7) art. poprzedzającego i zważywszy, że mn jest masą gazu w jednostce objętości, czyli jego gęstością σ , otrzymamy na koniec

$$(4) \quad p = \frac{\pi}{8} \cdot C^2 \sigma = \frac{\Gamma^2 \sigma}{3}.$$

To równanie wyraża prawo Boyle'go, że ciśnienie gazu w równowadze jest proporcjonalne względem jego gęstości. Uzasadniliśmy więc to prawo empirycz-

ne na podstawie teorii kinetycznej, co przemawia za wielkiem prawdopodobieństwem tej teorii.

Gdy oznaczymy przez τ temperaturę bezwzględną gazu (liczoną od -273°C), to prawa Boyle'go i Gay-Lussac'a wyrażają się za pomocą wzoru

$$(5) \quad p = R\tau \cdot \sigma,$$

w którym R jest pewną, każdemu gazowi właściwą stałą. Z porównania równań (4) i (5) wynika

$$(6) \quad \Gamma^2 = 3R\tau,$$

a ponieważ Γ^2 jest proporcjonalne względem średniej energii kinetycznej cząsteczki, przeto okazuje się, że *średnia energia kinetyczna ruchu cząsteczkowego jest proporcjonalna względem temperatury bezwzględnej gazu*. Otrzymujemy tym sposobem dokładną miarę kinetyczną temperatury. *Prędkość średnia ruchu cząsteczkowego jest proporcjonalna względem pierwiastka tem-*

peratury bezwzględnej gazu. Podstawiając $\mu = \frac{3}{4T}$ w (3) otrzymamy $p = \frac{2}{3}Tn$, a ponieważ $T = Tn$ jest energią kinetyczną uważanej jednostki objętości gazu, przeto mamy nowy związek

$$(7) \quad p = \frac{2}{3}T.$$

Ciśnienie gazu na jednostkę powierzchni jest proporcjonalne względem energii kinetycznej jednostki objętości. Ten stosunek jest stały dla wszystkich gazów jednoatomowych i nie zależy od temperatury.

Obliczone przedtym prędkości C i Γ możemy teraz wyrazić wzorami

$$(8) \quad C = \sqrt{\frac{8}{\pi} R\tau}, \quad \Gamma = \sqrt{3R\tau}.$$

Jeżeli wyrażenie (5) art. poprzedzającego wielkości n_c podzielimy przez n , to iloraz będzie prawdopodobieństwem posiadania przez pewną cząsteczkę w jednostce objętości gazu prędkości c . Kładąc wartość $\mu = \frac{n}{2R\tau\sigma}$, otrzymamy żądane prawdopodobieństwo

$$(9) \quad v_c = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(2R\tau)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{c^2}{2R\tau}} \cdot c^2 dc,$$

które, jak widzimy, dla pewnej prędkości c zależy od temperatury. Z tego wzoru łatwo wyznaczyć tę prędkość W , dla której zachodzi największe prawdopodobieństwo przy pewnej temperaturze τ . Postępując według wiadomych prawideł, otrzymamy

$$(10) \quad W^2 = 2R\tau, \text{ a więc } W = \sqrt{2R\tau}$$

jako prędkość najprawdopodobniejszą cząsteczki. Okazuje się więc, że prędkość średnia nie jest najprawdopodobniejszą ze wszystkich prędkości cząsteczek. Między tymi trzema prędkościami mamy związki

$$(11) \quad \frac{W}{C} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \frac{W}{\Gamma} = \sqrt{\frac{2}{3}},$$

stałe dla wszystkich gazów jednoatomowych i niezależne od temperatury. Okazuje się, że $W < C$, $W < \Gamma$.

Równanie (9) możemy teraz napisać w postaci

$$(12) \quad v_c = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{W^3} e^{-\left(\frac{c}{W}\right)^2} c^2 dc,$$

z czego wynika stosunek prawdopodobieństwa obudwu prędkości c i W :

$$(13) \quad \frac{v_c}{v_W} = \left(\frac{c}{W}\right)^2 e^{1 - \left(\frac{c}{W}\right)^2}.$$

231. Możemy podać wartości liczebne prędkości ruchu cząsteczkowego dla rozmaitych gazów, wyrażając odpowiednio ciśnienie i gęstość. Podamy taki rachunek dla temperatury 0°C i dla ciśnienia atmosferycznego, któremu odpowiada stan barometru 76 cm.

Gęstość rtęci, biorąc gęstość wody za jednostkę, wynosi 13,596 przy 0°C ; jeżeli więc ciśnienie p mierzymy wysokością h słupka rtęci, to $p = 13,596 gh$. Gdy oznaczmy przez q gęstość gazu w stosunku do gęstości powietrza, to $q = 773,3$, mamy więc według (4) art. poprzedzającego następujące równanie

$$13,596 \cdot gh = \frac{\Gamma^2 q}{3 \cdot 773,3}.$$

Kładąc w tym równaniu $g = 9,81$, $h = 0,760$, otrzymamy dla danego gazu przy 0°C i ciśnieniu atmosferycznym

$$(1) \quad \Gamma = \frac{485}{\sqrt{q}}, \quad \text{z czego wynika } C = \frac{447}{\sqrt{q}}, \quad W = \frac{396}{\sqrt{q}}.$$

Prędkości Γ , C , W są odwrotnie proporcjonalne względem pierwiastka gęstości gazu; podane równania wyrażają te prędkości w metrach na sekundę. Zestawiamy tu powyższe prędkości dla wodoru, pary wodnej, azotu i tlenu:

Gaz	q	Γ	C	W
Wód	0,0693	1842 ^m	1697 ^m	1504 ^m
Para wodna	0,6235	614	566	502
Azot	0,9714	492	453	402
Tlen	1,1056	461	425	377

Z tej tabliczki okazuje się, że prędkości średnie cząsteczek są bardzo wielkie, z czego wnosić można, że wpływ siły ciężkości na ruch cząsteczek, a miano-

wicie na krzywiznę ich torów, jest nieznaczny, że można więc tory cząsteczek uważać za prostoliniowe, jeżeli zwracamy uwagę przede wszystkim na ich ruch średni. Ponieważ od średniej energii kinetycznej cząstek zależy praca, którą gaz przy pewnej temperaturze wydać może, przeto wielkie wartości prędkości l' okazują znakomitą użyteczność gazów do wytwarzania pracy mechanicznej.

Napiszmy w równaniu (12) art. poprzedzającego x zamiast c , a y zamiast v_c ; wtedy otrzymamy równanie

$$(2) \quad y = \frac{4}{W^3 \sqrt{\pi}} x^2 e^{-\left(\frac{x}{W}\right)^2},$$

określające tak zwaną krzywą prawdopodobieństwa prędkości cząsteczek gazu w równowadze. Ta krzywa jest styczna do osi x w punkcie początkowym, jej rzędna przybiera wartość największą dla $x = W$, a oś x jest jej asymptotą. Z równania (12) okazuje się, że prawdopodobieństwo tego, aby prędkość cząstki przypadła między dwoma danymi krańcami x_i i x_k , gdzie $x_k > x_i$, jest wyrażone przez wielkość pola, ograniczonego odcinkiem $x_k - x_i$ na osi x , rzędnymi w punktach skrajnych i odpowiednim łukiem krzywej prawdopodobieństwa. Oznaczając to prawdopodobieństwo przez y_{ik} , mamy

$$(3) \quad y_{ik} = \frac{4}{W^3 \sqrt{\pi}} \int_{x_i}^{x_k} x^2 e^{-\left(\frac{x}{W}\right)^2} dx.$$

Całkując częściowo między krańcami, otrzymamy

$$(4) \quad y_{ik} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ -\frac{x_k}{W} e^{-\left(\frac{x_k}{W}\right)^2} + \frac{x_i}{W} e^{-\left(\frac{x_i}{W}\right)^2} + \int_{\frac{x_i}{W}}^{\frac{x_k}{W}} e^{-x^2} \cdot dx \right\},$$

przyczem prawą stronę tego równania można obliczyć przez szeregi.

Biorąc x w odstępach 100-metrowych, obliczając y_{ik} z trzema cyframi dziesiętnymi i mnożąc jego wartości przez 1000, otrzymamy dla tlenu przy 0° C i ciśnieniu 76 cm następujące ilości cząsteczek na 1000:

o prędkości do 100 m	cząsteczek od 13 do 14
od 100 do 200 „	cząsteczek od 81 do 82
od 200 do 300 „	cząsteczek od 166 do 167
od 300 do 400 „	cząsteczek od 214 do 215
od 400 do 500 „	cząsteczek od 202 do 203
od 500 do 600 „	cząsteczek od 151 do 152
powyżej 600 m	cząsteczek od 167 do 169.

Największa ilość cząsteczek przypada na prędkości między 300 a 400 m, między którymi znajduje się właśnie prędkość $W = 377$ m.

232. MIESZANINA GAZÓW. Dowodzenie w art. 229-ym stosuje się z małymi zmianami do mieszaniny dwu lub więcej gazów jednoatomowych. Niech w jednostce objętości znajduje się mieszanina dwu gazów; n_1 i n_2 cząsteczek tych gazów, z których każda posiada masę odpowiednio m_1 i m_2 , niech w niej się miesci. Rozważajmy cząsteczki pierwszego gazu, których prędkości składowe przypadają między $u_1, u_1 + du_1; v_1, v_1 + dv_1; w_1, w_1 + dw_1$, tudzież cząsteczki drugiego gazu, których prędkości przypadają między $u_2, u_2 + du_2; v_2, v_2 + dv_2; w_2, w_2 + dw_2$, przyjmijmy $c_1^2 = u_1^2 + v_1^2 + w_1^2, c_2^2 = u_2^2 + v_2^2 + w_2^2$ i obliczmy ilości ich spotkań się; otrzymamy podobnie, jak w artykule 229-ym, równanie warunkowe dla równowagi kinetycznej

$$(1) \quad \varphi_1(c_1^2) \cdot \varphi_2(c_2^2) = \varphi_1(c_1'^2) \cdot \varphi_2(c_2'^2),$$

w którym φ_1, φ_2 oznaczają funkcje, określające rozmieszczenie prędkości, a c_1', c_2' są prędkościami cząsteczek po ich spotkaniu się. Z zasady zachowania energii wynika związek $m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 = m_1 c_1'^2 + m_2 c_2'^2$. Postępując podobnie, jak w art. 229-ym, otrzymamy stąd

$$(2) \quad \varphi_1 = A_1 e^{-\mu m_1 c^2}, \quad \varphi_2 = A_2 e^{-\mu m_2 c^2};$$

stałymi zaś będą

$$(3) \quad A_1 = n_1 \left(\frac{\mu m_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad A_2 = n_2 \left(\frac{\mu m_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Wyrażenie więc matematyczne prawa rozmieszczenia prędkości nie różni się od prawa tego rozmieszczenia, które byłoby w tym przypadku, gdyby każdy gaz zajmował całą objętość. Prędkości Γ i C obliczają się według danych wzorów, przy uwzględnieniu masy cząsteczki każdego gazu z osobna. Ten sam wynik otrzymalibyśmy dla mieszaniny iluokolwiek gazów.

Ponieważ współczynnik μ jest ten sam dla wszystkich gazów w mieszaninie, a według (8) art. 229-go energia średnia T zależy tylko od μ , przeto okazuje się, że *średnia energia kinetyczna cząsteczek jest ta sama dla iluokolwiek gazów, zmieszanych między sobą*. Jeżeli więc dwa gazy w równowadze kinetycznej, których cząsteczki mają tę samą energiją, pomieszamy ze sobą, to przeto nie zmieni się energia średnia ich cząsteczek. A ponieważ energia średnia jest miarą temperatury, przeto *mieszanina dwu gazów o tej samej temperaturze posiada także tę samą temperaturę*, co stwierdza doświadczenie.

Uogólniając ten wynik dla dwu gazów, które nie są zmieszane, możemy twierdzić, że *jeżeli dwa gazy mają tę samą temperaturę, natenczas średnia energia kinetyczna ich cząsteczek jest ta sama*. Dwa gazy wywierają to samo ciśnienie, jeżeli mają tę samą energiją kinetyczną w jednostce objętości, jeżeli więc według (7) art. 230-go zachodzi równość $T_1 n_1 = T_2 n_2$, gdzie n_1, n_2 oznaczają odpowiednio ilości cząsteczek obudwu gazów w jednostce objętości.

Gdy obadwa gazy mają tę samą temperaturę, a zatem $T_1 = T_2$, to będzie $n_1 = n_2$. Z tego wynika ważne prawo, które podał Avogadro, że *wszystkie gazy jednoatomowe przy tej samej temperaturze i tym samym ciśnieniu posiadają tę samą ilość cząsteczek w danej objętości*.

Według poprzednich równań mamy dla dwu gazów $2T_1 = m_1 \Gamma_1^2$, $2T_2 = m_2 \Gamma_2^2$, a jeżeli T_1, T_2 oznaczają ich energije w jednostce objętości, to $2T_1 = \sigma_1 \Gamma_1^2$, $2T_2 = \sigma_2 \Gamma_2^2$. Gdy obadwa gazy mają tę samą temperaturę i to samo ciśnienie, to będzie $T_1 = T_2$ i $T_1 = T_2$, z czego wynika $\sigma_1 : \sigma_2 = m_1 : m_2$, co wyraża prawo Gay-Lussac'a: *gęstości dwu gazów jednoatomowych przy tej samej temperaturze i tym samym ciśnieniu są proporcjonalne względem ich ciężarów cząsteczkowych*. Rozważajmy w mieszaninie dwu gazów jednoatomowych element płaski i obliczmy według art. 230-go ciśnienie odpowiednie. Ponieważ prawo rozmieszczenia prędkości pozwala uchylić spotykania się cząsteczek, przeto otrzymamy, podobnie jak dla jednego gazu,

$$(4) \quad p = \frac{n_1 + n_2}{2\mu}.$$

Niech p_1, p_2 oznaczają ciśnienia, któreby zachodziły, gdyby każdy gaz wypełniał z osobna daną objętość; wtedy równanie (4) możemy napisać w postaci

$$(5) \quad p = p_1 + p_2.$$

Stosując ten związek do mieszaniny iluokolwiek gazów, otrzymujemy prawo Dalton'a: *ciśnienie mieszaniny gazów jednoatomowych jest równe sumie ciśnień, które każdy gaz z osobna wywiera przy danej temperaturze*.

Zgodność wyników teorii kinetycznej z doświadczeniem utwierdza nas w mniemaniu, że powyższa teoria stosuje się do gazów doskonałych.

Literatura (Rozdz. XXI).

KRÖNIG, Grundzüge einer Theorie der Gase (Annalen der Physik von Poggen-dorff, Berlin 1856, Band 99). — R. CLAUSIUS, Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen (1857); Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Moleculen zurückgelegt werden (1858); Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper (1862) Zebrano w Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie II Abtheilung, (Braunschweig, 1867). — I. CL-MAXWELL: Illustrations of the dynamical theory of gases (Philosoph. mag., 1860); On the dynamical theory of gases (Dwie części, Philosoph. mag., 4 th. ser. Vol. 35, 1868). — L. BOLTZMANN, Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten (Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien. II Abtheilung, Bd. 58, 1868); Ueber das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen (tamże, Bd. 63, 1871); Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen (tamże, Bd. 66, 1872); Ueber das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken (tamże, Bd. 72, 1876). — H. W. WATSON, A Treatise on the Kinetic Theory of Gases (Oxford, 1876). — O. E. MEYER, Die kinetische Theorie der Gase (Breslau, 1877). — Wl. NATANSON, Ueber die kinetische Theorie unvollkommener Gase (Dorpat, 1887); Teorya cynetyczna gazów doskonałych (Lwów, 1888); Studyja nad prawem Clerk-Maxwell'a (Warszawa, 1888); O zadaniu Taita, (tamże, 1888); Sur l'explication d'une expérience de Joule, d'après la theorie cinétique des gaz (Comptes r. T. CVII. 1888). —