

PRZEGLĄD KRYTYCZNY

RÓŻNYCH TEORYJ O CIŚNIENIU W GAZACH

PRZEZ

WŁ. GOSIEWSKIEGO

Przedstawione na posiedzeniu Towarzystwa dnia 7 Listopada 1873 roku.

1. Jedną z najdelikatniejszych kwestyj fizyki matematycznej jest teoria ciśnienia w gazach. Teoria ta łączy się bezpośrednio z pojęciami o ich budowie. W jaki sposób mają ułożyć się molekuly gazu i podług jakiego prawa działać wzajemnie na siebie, ażeby ciśnienie na powłokę go otaczającą ulegało znanym z doświadczenia prawom? oto jest pytanie, na które odpowiedzieć w niniejszym artykule zamierzamy. Odpowiedź nasza będzie przeglądem różnych teoryj, dotąd o tym przedmiocie podanych.

Pomiędzy wszystkimi teoryjami o ciśnieniu w gazach, odróżnić należy teorie *statyczne* od teoryj *dynamicznej*. Do pierwszych należą teorie NEWTONA i LAPLACE'A. Pierwszą myśl ostatniej podał DANIEL, BERNOULLI w swój *Hydrodynamice* (1738). W roku 1856 myśl ta została na nowo podjęta przez KRÖNIGA, w najnowszych zaś czasach rozwinięta i udoskonalona przez p. CLAUDIUSZA.

2. Newton uważa masę gazu w równowadze, jako układ bardzo regularny molekulów odpychających się wzajemnie w kierunku prostych środki ich łączących, z natężeniem odwrotnie proporcjonalnym do ich odległości. Przypuściwszy, że molekuly gazu są rozłożone regularnie wedle trzech kierunków prostokątnych, nazwijmy przez a bok sześciangu elementarnego, w wierzchołkach którego znajdują się molekuly. Wypadkowa działań odpychających wszystkich molekul, położonych na lewo względem płaszczyzny AB na molekulę m położoną w tej płaszczyźnie, jest prostopadłą do płaszczyzny, i może być wyrażoną przez formułę

$$F = \frac{km^2}{a},$$

gdzie współczynnik k jest funkcją temperatury i nie zależy od odległości molekularnej a . Jakoż, jeżeli odległość a stanie się dwa razy większą, to jednocześnie siły molekularne staną się dwa razy mniej-

szemi, podobne jak ich wypadkowa F ; ta więc wypadkowa zmienia się w stosunku odwrotnym do ilości a .

W założeniu naszym powierzchnia jednego metra kwadratowego zawiera molekuł $\frac{1}{a^2}$ i doznaje ciśnienia

$$p = F \cdot \frac{1}{a^2} = \frac{km^2}{a^3};$$

mamy więc

$$pa^3 = km^2.$$

Przyjawszy że masa gazowa waży jeden kilogram i że wypełnia sześcian którego bokiem jest v ; to liczba molekuł w niej zawartych wyrazi się przez $n = \frac{b^3}{a^3} = \frac{v}{a^3}$. Z założenia zaś mamy $n \cdot m \cdot g = 1$; i związek poprzedni zamieni się na następujący :

$$pv = \frac{km}{g};$$

t. j. znane prawo MARIOTTE'A, że ciśnienie w gazach jest odwrotnie proporcjonalnym do objętości. Ażeby znaleźć prawo GAY-LUSSAC'A, wystarczy przypuścić, że współczynnik k jest proporcjonalny do bezwzględnej temperatury gazu.

Dla dopełnienia hipotezy Newtona, zauważyć jeszcze należy, iż wszystkie molekuly, jeden i ten sam gaz składające, posiadają jednakowe masy, oznaczone wyżej przez m , i że działanie wzajemne tych mass ma tylko miejsce w pewnych odległościach, nie przechodzących bardzo małej granicy. W przeciwnym bowiem razie, współczynnik k posiadałby różne wartości w różnych punktach gazu, i siła wypadkowa F , t. j. ciśnienie na molekułę m , nie byłoby zawsze prostopadłym do płaszczyzny AB .

3. Przechodząc do teorii Laplace'a, musimy rozpocząć od dowiedzenia formuły pomocniczej, wyrażającej działanie kuli jednorodnej na punkt położony zewnątrz niej lub wewnątrz, w założeniu, że działanie pomiędzy każdym punktem kuli i punktem danym odbywa się podług dowolnego prawa, lecz zawsze w kierunku prostym tej punkta łączącej.

Niech u oznacza promień powłoki materialnej, kulistej, o grubości nieskończenie małej i jednostajnej du i gęstości ρ , której punkta działają według prawa dowolnego na punkt M , zewnątrz lub wewnątrz niej położony w odległości r od jej środka. Wypadkowa działań wszystkich elementów pomienionej powłoki na punkt M , będzie miała kierunek odległości r ; ażeby więc jej natężenie wyznaczyć, wystarczy zsummować rzuty na tenże kierunek wszystkich działań elementarnych, zachodzących pomiędzy punktem M a każdym elementem powłoki.

Oznaczając przez θ kąt zawarty pomiędzy promieniem u i kierunkiem r , przez ω kąt zawarty pomiędzy płaszczyzną (u, r) i płaszczyzną stałą, przechodzącą przez r ; to każdy element powłoki wyrazi się przez

$$u^2 du \cdot d\omega \cdot \sin\theta \, d\theta.$$

Więc, gdy f oznacza odległość tego elementu od punktu M , a $\varphi(f)$ wyraża prawo ich wzajemnego

działania; to rzut na kierunek r działania tego elementu na pomieniony punkt, równy jest wartości

$$\rho u^2 du \cdot d\omega \cdot \sin \theta d\theta \frac{r - u \cos \theta}{f} \varphi(f).$$

Lecz zważywszy, że równanie

$$f^2 = r^2 + u - 2ru \cos \theta$$

daje

$$\frac{r - u \cos \theta}{f} = \frac{df}{dr},$$

można, zakładając $\varphi_1(f) = \int \varphi(f) df$, wyrazić działanie elementu powłoki na punkt M przez pochodną względem r wyrażenia

$$\rho u^2 du \cdot d\omega \cdot \sin \theta d\theta \cdot \varphi_1(f).$$

Następnie zaś to samo równanie daje także

$$\sin \theta d\theta = \frac{f df}{ru},$$

a skutkiem tego poprzednie wyrażenie zamienia się jeszcze na następujące :

$$\frac{\rho u du}{r} d\omega \cdot \varphi_1(f) \cdot f df.$$

Ażeby więc otrzymać funkcję działania całej powłoki na punkt zewnętrzny, należy zcałkować to ostatnie wyrażenie jak następuje :

$$\frac{\rho u du}{r} \int_0^{2\pi} d\omega \int_{r-u}^{r+u} \varphi_1(f) \cdot f df = \frac{2\pi \rho u du}{r} \int_{r-u}^{r+u} \varphi_1(f) \cdot f df.$$

Otóż, można w końcu założyć dla krótkości : $\psi(f) = \int \varphi_1(f) \cdot f df$, i wtedy formuła poprzedzająca daje wartość

$$\frac{2\pi \rho u du}{r} \left[\psi(r+u) - \psi(r-u) \right],$$

której pochodna względem r , t. j.

$$(1) \quad 2\pi \rho u \frac{d}{dr} \left[\frac{\psi(r+u) - \psi(r-u)}{r} \right],$$

wyraża działanie nieskończenie cienkiej i jednorodnej powłoki materialnej kulistej na punkt zewnętrzny.

Jeżeli punkt M przypada zewnątrz powłoki, wtedy granicą niższą całkowania nie jest $r-u$ ale $u-r$, i w skutek tego znajdujemy na ten przypadek formułę

$$(2) \quad 2\pi \rho u \frac{d}{dr} \left[\frac{\psi(u+r) - \psi(u-r)}{r} \right],$$

różną od formuły (1).

Chcąc mieć działanie całej kuli materyalnej na punkt zewnętrzny, należy wyrażenie (1) zcałkować względem u w granicach od 0 do R , gdzie R jest promieniem tejże kuli. Lub także, podobne działanie wykonać z formułą poprzedzającą wyrażenie (1), a otrzymany wypadek zróżniczkować względem r i podzielić przez dr . Chwyając się téj ostatniej drogi i zakładając

$$\psi_1(r) = \int \psi(r) dr, \quad \psi_2(r) = \int \psi_1(r) dr,$$

znajdujemy

$$\begin{aligned} \frac{2\pi\rho}{r} \int_0^R u du [\psi(r+u) - \psi(r-u)] &= \frac{2\pi\rho}{r} \{ R [\psi_1(r+R) + \psi_1(r-R)] - [\psi_2(r+R) - \psi_2(r-R)] \} \\ &= \frac{2\pi\rho R^2}{r} \frac{d}{dR} \left[\frac{\psi_2(r+R) - \psi_2(r-R)}{R} \right]. \end{aligned}$$

Działanie więc kuli jednorodnej na punkt zewnątrz niej leżący wyraża się przez formułę

$$(3) \quad 2\pi\rho R^2 \frac{d^2}{dr dR} \left[\frac{\psi_2(r+R) - \psi_2(r-R)}{rR} \right].$$

Znajdziemy również, postępując podobnie z wyrażeniem (2), na działanie kuli jednorodnej na punkt wewnętrzny, formułę

$$(4) \quad 2\pi\rho R^2 \frac{d^2}{dr dR} \left[\frac{\psi_2(R+r) - \psi_2(R-r)}{Rr} \right].$$

Po takich przygotowaniach, przystępuje Laplace najprzód do krytyki hipotezy Newton'a, a następnie wyklada swoją własną teorię. Nam jednak wypada poprzedzić ten wykład uwagą, odnoszącą się do ogólnych równań równowagi płynów sprężystych.

Za czasów Laplace'a ciepło uważane było za materję nieważką, której cząstki odpychały się wzajemnie, lecz przyciągały z cząstkami materji waźkiej. Molekuly ciała składały się z materji waźkiej i z ciepła; pomiędzy więc każdymi dwiema molekulami zachodziło działanie wynikające : a) z odpychania się wzajemnego ich ciepła; b) z przyciągania wzajemnego materji molekuly pierwszej z ciepłem molekuly drugiej; c) z przyciągania się wzajemnego materji obydwóch molekul.

W gazach odległości wzajemne molekul są tak znaczne, iż zaniedbuje się zwykle działanie wzajemne materji i działanie wzajemne materji i ciepła. Oprócz tego, wszystkie zjawiska gazów przekonywają o doskonałej ruchliwości ich molekul, które mogą z tego powodu ustępować najmniejszym wysiłkom. Ruchliwość ta jest własnością charakterystyczną wszystkich w ogóle płynów; ona je odróżnia od ciał stałych i służy za ich definicyę.

Wyobrazimy sobie masę gazową zamkniętą w pewnej powłoce, molekuly w jęj sąsiedztwie leżące doznają odpychania od pozostałej masy gazu, w skutek działania ciepła. Opór powłoki utrzymuje je w równowadze i zarazem komunikuje się łatwo innym molekulom, z powodu doskonałej ich ruchliwości. Każda więc molekula masy gazowej zostaje w równowadze pod wpływem sił wynikających z ciepła i ciśnień których doznaje od molekul ją otaczających. Ztąd wynika znane równanie równowagi w gazach :

$$(5) \quad \delta p = \rho (P\delta x + Q\delta y + R\delta z),$$

gdzie p oznacza ciśnienie w danym punkcie gazu na jednostkę powierzchni : P, Q, R są składowymi siły przyspieszenia; ρ jest gęstością gazu.

Zobaczmy teraz w jaki sposób Laplace krytykuje hipotezę Newtona.

Formuły poprzedzające (3) i (4) stosują się oczywiście do odpychania płynów sprężystych, zawartych w powłokach kulistych, z warunkiem jednak, że gęstość płynu jest wszędzie jednakową. Jeżeli nazwiemy przez p ciśnienie w płynie, a przez φ siłę odpychającą kuli płynu o promieniu R i gęstości ρ , na punkt wewnętrzny w odległości r od jej środka umieszczony, i który doznaje ciśnienia p ; mamy najpierw, podług równania (5),

$$dp = \rho \cdot \varphi dr,$$

gdzie dr jest elementem kierunku siły odpychającej, która działa w kierunku przeciwnym siły przyciągającej; φ jest funkcją (4); $\int \varphi dr$ jest więc tą samą funkcją, w której zaniedbuje się różniczkowanie względem r ; i wtedy znajdujemy :

$$(6) \quad p = \text{stała} + \frac{2\pi\rho R^2}{r} \frac{d}{dR} \left[\frac{\psi_2(R+r) - \psi_2(R-r)}{R} \right].$$

Newton przypuścił pomiędzy molekułami powietrza siłę odpychającą odwrotnie proporcjonalną do ich wzajemnej odległości, co wychodzi na założenie $\varphi(r) = \frac{1}{r}$. To przypuszczenie daje bez trudności

$$\psi_2(r) = \frac{r^4}{96} \left(4lr - \frac{13}{3} \right).$$

Wartość ta podstawiona w funkcji (6) jest daleką od zgodzenia się ze spostrzeżeniami, które dają p stałą i niezależną od kształtu powłoki; z kąd Laplace wnosi, że hipoteza Newtona prowadzi do fałszywych wypadków. Lecz zauważyć wypada iż Newton przyjmuje odpychanie wzajemne molekuł gazu tylko w odległościach nadzwyczaj małych, poza granicami których żadne działanie już nie ma miejsca, i jednocześnie nie przyjmuje ciągłości materji, ale przeciwnie, molekuły gazu zostają zawsze w niezmiernie małych od siebie odległościach i regularnie rozłożone. Zważywszy więc iż formuły Laplace'a wyprowadzone zostały w założeniu ciągłości materji i działania jej wzajemnego na siebie, tak w odległościach bardzo małych jak i w odległościach znacznie większych, dziwiłoby się raczej wypadało wtedy, gdyby te formuły doprowadziły do tego samego wypadku, do którego doprowadza rozumowanie Newtona.

Natomiast Laplace podaje swoją teorię jak następuje.

Każda molekuła gazu albo płynu sprężystego zawartego w powłoce kulistej, nie dotyka molekuł sąsiednich, i zostaje w równowadze w skutek wszystkich sił odpychających których doznaje. W ten sposób φ , zachodzące w równaniu

$$dp + \rho \cdot \varphi dr,$$

powinno być zerem, co daje ciśnienie stałe w całej przestrzeni płynu. Przypuszczając więc, zgodnie z doświadczeniem iż ciśnienie p , w płynach sprężystych o temperaturze stałej, jest funkcją gęstości, widocznym jest iż gęstość ρ powinna być jednakową we wszystkich częściach płynu.

Następnie, przypuszcza Laplace, że molekuły gazów zostają w takich odległościach jedne względem drugich, iż ich przyciąganie wzajemne jest już nieznacznym; natomiast molekuły te odpychają się tylko w skutek działania ciepła zatrzymanego w nich przyciąganiem materji: granice wzajemnego działania ciepła przechodzą granice wzajemnego działania materji.

Niech będzie c ciepłem zawartém w każdej molekułie gazu, odpychanie dwóch molekuł będzie oczywiście proporcjonalne do c^2 . Nazywając więc przez f ich wzajemną odległość, prawo odpychania się dwóch molekuł wyrazi się przez $Hc^2\varphi(f)$, gdzie $\varphi(f)$ posiada wartości nieznaczące, gdy f posiada wartości znaczne. H jest ilością stałą, która zależy od siły odpychającej ciepła i która powinna być jednakową dla wszystkich gazów.

Wyobraźmy sobie teraz powłokę kulistą napełnioną jakimkolwiek gazem. Widzieliśmy dopiero, że ciśnienie i gęstość będą jednakowemi we wszystkich punktach téj kuli, umieszczonych w odległości czulej od powłoki. Przyjmujemy również, że gęstość powłoki gazu który pokrywa tę kulę, może być także uważaną za stałą, w rozciągłości równej albo większej jak rozciągłość kuli działania czulego siły odpychającej ciepła. Nazywając przez r odległość środka molekuły od środka powłoki, formuła (4) daje

$$2\pi \cdot Hc^2\rho \cdot R^2 \frac{d^2}{drdR} \left[\frac{\psi_2(r+R) - \psi_2(r-R)}{rR} \right],$$

jako siłę odpychającą, którą kula wywiera na tę molekułę powłoki. Natura sił, które są czulemi tylko w nieczułych odległościach, wymaga ażebyśmy w powyższej formule zaniedbali ilość $\psi_2(r+R)$ jak również ilość $\psi_2(r-R)$ w obec $\psi_1(r-R)$, i $\psi_1(r-R)$ w obec $\psi(r-R)$. W ten sposób formuła poprzednia zamienia się na nierównie prostszą

$$2\pi \cdot \frac{Hc^2\rho R^2}{rR} \cdot \psi(r-R).$$

Ażeby teraz mieć działanie kuli wewnętrznej na powłokę zewnętrzną której ρ jest gęstością, należy pomnożyć tę funkcyę przez $4\pi r^2 dr$, gdzie r jest promieniem a dr grubością. Niech będzie w końcu $r-R=s$; to zważywszy że r mało się różni od R , funkcyja poprzedzająca staje się prawie równą funkcyi

$$2\pi^2 \cdot Hc^2\rho^2 \cdot 4R^2 \cdot \psi(s) ds.$$

Należy wreszcie, dla otrzymania działania całkowitego kuli wewnętrznej na powłokę zewnętrzną, zcałkować tę różniczkę od $s=0$ do $s=\infty$; oznaczając więc przez K całkę $\int \psi(s) ds$ wziętą w tych granicach, znajdziemy na to działanie

$$2\pi \cdot Hc^2\rho^2 \cdot 4\pi R^3 K.$$

Przypuśćmy teraz, że wszystkie molekuły gazu są stale między sobą połączone, i że powłoka pokrywająca kulę jest rozdzieloną na części skończone które mogą podnosić się przez działanie odpychające kuli, lecz które są przytrzymywane ciśnieniem P wywieraném na każdy punkt powłoki. To ciśnienie na powłokę całą wynosi prawie $4\pi R^2 \cdot P$, i powinno równoważyć się z działaniem odpychającym kuli, co daje

$$P = 2\pi \cdot Hc^2\rho^2 \cdot K.$$

Ta wartość P jest niezależną od promienia R kuli; a pochodzi to ztąd, że działanie odpychające ciepła odbywa się tylko w odległościach bardzo małych: części doznające ciśnienia P są nadzwyczaj sąsiednie z punktami powłoki. Ztąd i z tego że ciśnienie p jest stałym wewnątrz gazu, łatwo jest wynioskować, że jakiegobykolwiek kształtu była powierzchnia powłoki, to zawsze ciśnienie gazu wyrazi się formułą

$$(7) \quad P = 2\pi H \cdot Kc^2\rho^2.$$

Wyobraźmy sobie teraz, że ta powłoka posiada temperaturę T i że zawiera gaz o tój samėj temperaturze. Jest jasnym, że każda molekula tego gazu odbiera w każdėj chwili pewną ilość ciepła powstałego przez promieniowanie ciał otaczających; lecz również taką samą ilość oddaje, przez promieniowanie własne, dla zachowania stałej temperatury. Ilość więc promieni ciepła, które powierzchnia dana odbiera w każdėj chwili, jest funkcją samėj tylko temperatury i niezależną od natury ciał otaczających: oznaczmy ją przez $\Pi(T)$. Ubytek ciepła wyrazi się przeto przez $q\Pi(T)$, gdzie q jest czynnikiem stałym, zależnym od natury molekuly lub gazu. Następnie, w jakikolwiek sposób ciepło molekuł otaczających działa przez swoje odpychanie na ciepło molekuly gazu, celem oddzielenia pewnej jego części i zmuszenia tój molekuly do promieniowania, jest jasnym, że to promieniowanie będzie w stosunku złożonym do ciepła i gęstości gazu otaczającego molekule, to jest do $c\rho$, i do ciepła e , zawartego w samėj molekuli; będzie więc proporcjonalne do $c^2\rho$; $c^2\rho$ jest więc proporcjonalne do ubytku ciepła $q\Pi(T)$, i można przypuścić

$$(8) \quad c^2\rho = q' \cdot \Pi(T),$$

gdzie q' jest współczynnikiem stałym, zależnym od natury gazu, a $\Pi(T)$ funkcją temperatury, od tój natury niezależną.

Równania (7) i (8) zamykają prawa ogólne płynów sprężystych. One dają.

$$(9) \quad P = i\rho\Pi(T),$$

gdzie $i = 2\pi HKq'$ zależy od natury gazu. To równanie wyraża, przypuszczając temperaturę stałą, iż P jest proporcjonalne do gęstości ρ , to jest prawo MARIOTTE'A. Zakładając zaś P stałym a jednocześnie temperaturę i gęstość zmiennymi, znajdujemy

$$\frac{c^2}{\rho} \frac{\Pi(T)}{\Pi(T')}.$$

Druga strona tego równania jest niezależną od natury gazu, zład wypada że stosunek $\frac{c^2}{\rho}$ jest jednakowym dla wszystkich gazów jeżeli temperatura T zmienia się na T' . To jest właśnie prawo DALTONA i GAY-LUSSAC'A, podług którego te same objętości V różnych gazów zmieniają się w te same dla wszystkich objętości V' , przez samą zmianę temperatury T na T' ; albowiem jest oczywiście

$$\frac{c^2}{\rho} = \frac{V'}{V}.$$

Nie wdajemy się w dalsze rozwinięcia teoryi Laplace'a, która pomimo że prowadzi do bardzo pięknych i zgodnych z doświadczeniem wyników, opierając się jednak na fałszywym, podług dzisiejszych pojęć, wyobrażeniu o ciepłe, została zaniechana. Odkąd ciepło uważa się za skutek ruchu molekularnego materji waźkiej lub eteru, odkąd przestało być materją nieważką, odtąd teorya Laplace'a straciła prawo bytu. Zaczęto szukać gdzieindziej przyczyny ciśnienia w gazach.

Teorya Newtona, jakkolwiekbydź daje prawo MARIOTTE'A i GAY-LUSSAC'A, nie pokazuje jednak żadnego racjonalnego związku pomiędzy naturą gazu a ciepłem uważaném jako ruch. Zresztą teorya ta obejmuje tylko bardzo szczupłą liczbę zjawisk gazowych, i dlatego nie próbowano także do niój powrócić.

4. Jeszcze w r. 1738 DANIEL BERNOULLI wypowiedział w swojej *Hydrodynamice*, iż molekuly masy gazowėj, posiadającėj wszystkie charaktery równowagi, nie pozostają w spoczynku, ale przeciwnie, poruszają się i uderzając kolejno o ściany powłoki gazowėj, sprawiają to, co nazywamy ciśnieniem

gazu. Myśl ta w owe czasy i później jeszcze przeważać nie mogła, albowiem ówczesne pojęcia o cieple sprzeciwiały się takiej teorii. Dopiero w najnowszych czasach, kiedy liczne doświadczenia dokonane z wielką bardzo dokładnością, wykazały ścisły związek pomiędzy ilością zużytego ciepła z jednej strony, a wykonaną przez to pracą mechaniczną z drugiej, nie przestano wątpić, że ciepło jest ruchem. W związku zostająca z tém pojęciem myśl Bernoullego znalazła w sto ośmnaście lat swego wskrzesiciela w osobie KRÖNIGA, którego teoria ciśnienia w gazach zyska wiele na jasności, jeżeli ją poprzedzimy następującą uwagą.

Hypoteza zasadnicza, służąca za podstawę w nowój teorii ciśnienia w gazach, przyjmuje, że molekuly ciała w stanie gazowym nie wywierają na siebie prawie żadnego działania. Hypoteza ta jest wynikiem doświadczenia, przez które p. JOULE udowodnił, że praca wewnętrzna w gazach jest zerem.

Zamiast przypuszczać że molekuly gazu pozostają w spoczynku, lub drgają około ich położen równowagi, jak to ma miejsce w ciałach stałych, przyjmuje się że one odbywają ruchy postępowe bardzo szybkie we wszystkich kierunkach, ruchy prostolinijne i jednostajne. Molekuly gazu znajdują się w ogóle jedne względem drugich w takich odległościach, że siły molekularne mogą być zaniedbanemi z wyjątkiem pewnych przedziałów i podczas czasów stosunkowo bardzo krótkich, gdzie dwie molekuly w ich biegu, przechodzą bardzo blisko jedna około drugiej: podczas tego czasu bardzo krótkiego, siły molekularne wywierają się w sposób bardzo energiczny i ruchy zmieniają się; wtedy ma miejsce, jak się zwykle mówi, uderzenie dwóch molekul.

A zatem, każda molekula gazu porusza się w ogóle bez działania żadnej siły, z wyjątkiem pewnych chwil, w których działają siły molekularne. Droga więc każdej molekuly jest złożoną z linii prostych najrozmaiciój ułożonych i połączonych liniami krzywemi bardzo krótkimi, które odpowiadają własnemu chwilom działania pomienionych wyżej sił.

Według takiego sposobu zapatrywania się, ciśnienie wywierane przez gaz na ściany naczynia które go zamyka, wynika z powtarzanych uderzeń molekul o też ściany. Kiedy molekula przybywa w sąsiedztwo ściany, siły odpychające wywierają się pomiędzy tą molekulą i molekulą ściany; siły te niszczą wkrótce prędkość prostopadłą molekuly i nadają jej prędkość równą i przeciwną. Z powodu częstego powtarzania się uderzeń, ogół ich wywołuje skutek ciśnienia ciągłego.

5. Sposób, którym KRÖNIG objaśnia ciśnienie w gazach jest następujący :

Uważmy pewną masę gazu zamkniętą w małym sześciannie, którego krawędzią jest a ; niech będzie n liczbą molekul tego gazu, KRÖNIG przyjmuje, iż ogół molekul jest rozdzielony na trzy grupy, każda po $\frac{n}{3}$ molekul, poruszające się równolegle do krawędzi sześciannu z tą samą prędkością u ; ciśnienie więc wywierane na ścianę MN sześciannu, będzie skutkiem uderzenia $\frac{n}{3}$ molekul, których prędkość jest prostopadłą do tej ściany.

Jeżeli nazwiemy przez f oddziaływanie ściany na molekulę m , i jeżeli zgodzimy się rachować prędkość dodatnią w kierunku prostopadłym od ściany MN ku ścianie przeciwnój, jest wtedy

$$m \frac{du}{dt} = f, \text{ albo } mdu = fdf.$$

Przed uderzeniem prędkość była $-u$, po uderzeniu jest $+u$; całkując więc ostatecznie równanie

w przedziale trwania uderzenia, znajduje się równanie

$$2mu = \int fdf,$$

odpowiadające jednemu uderzeniu w szczególności. Summując równania odpowiednie wszystkim uderzeniom molekuł o ścianę MN podczas czasu θ , znajdziemy

$$\Sigma 2mu = \Sigma \int fdf.$$

Lecz, nazywając przez N liczbę tych uderzeń, mamy

$$\Sigma 2mu = 2mu \times N;$$

oznaczając zaś przez F średnie oddziaływanie ściany na ogół molekuł, jest

$$\Sigma \int fdf = F \cdot \theta,$$

i równanie poprzednie daje się zastąpić równaniem

$$2mu \times N = F \cdot \theta.$$

Łatwo jest teraz obliczyć liczbę uderzeń: po pierwszym bowiem uderzeniu ściany MN, molekuła m , idąc w kierunku prostopadłym od téjże ściany, uderza ścianę przeciwną i po uderzeniu nabywa prędkość pierwotną, z którą uderza na nowo ścianę MN, i tak następnie. Przedział więc czasu upłynionego pomiędzy dwoma następującymi po sobie uderzeniami téj samej molekuły o ścianę MN, wynosi $\frac{2a}{u}$;

liczba uderzeń téj samej molekuły o téż ścianę podczas czasu θ wyrazi się przez $\frac{\theta u}{2a}$; liczba przeto N uderzeń sprawionych przez układ $\frac{n}{3}$ molekuł, których prędkości są prostopadłe do ściany MN, jest

$\frac{\theta u}{2a} \cdot \frac{n}{3}$, i równanie poprzednie daje

$$\frac{nm u^2 \theta}{3a} = F \theta,$$

z kąd wypada

$$F = \frac{nm u^2}{3a}.$$

Dzieląc obie strony przez a^2 , i uważając że $\frac{F}{a^2} = p$ jest ciśnieniem gazu na jednostkę powierzchni, znajdziemy oczywiście

$$p = \frac{2}{3} \frac{nm u^2}{a^3},$$

t. j. że ciśnienie w gazie jest równe $\frac{2}{3}$ stosunku jego siły żywej do objętości.

Ponieważ z doświadczeń p. Joule'a wynika, iż gdy gaz nie zmienia swojej temperatury, praca jego wewnętrzna jest zerem, a zatem siła żywa ilością stałą, formuła poprzednia daje prawo Mariotte'a.

6. Lecz formuła ta otrzymana została w pewnych szczególnych założeniach, i być może nie realizujących się w naturze. Ażeby wszystkie podobne wątpliwości usunąć, p. CLAUSIUSZ daje dokładną teorię w tym przedmiocie, opartą na jego własnym twierdzeniu następującem :

« *Wartość średnia siły żywej układu mechanicznego jest równą jego silnikowi* (wyraz *silnik*, który p. Clausiusz nazywa po niemiecku *virial* a po francuzku *viriel*, pochodzi od wyrazu łacińskiego *vis*, *siła*).

Tłumacząc na język algebraiczny powyższe twierdzenie, oznaczmy przez x, y, z współrzędne prostokątne któregobądź punktu układu; przez m masę tego punktu, przez X, Y, Z składowe siły nań działającej. Jeżeli u oznacza prędkość tego punktu, to $\frac{m}{2} u^2$ jest jego siłą żywą; średnią jej wartość odpowiadającą podziałowi czasu t , t. j. $\frac{1}{t} \int_0^t \frac{m}{2} u^2 dt$, oznaczmy przez $\frac{m}{2} \overline{u^2}$; a zatem średnia wartość siły żywej całego układu wyrazi się znakiem

$$\overline{\Sigma \frac{1}{2} m u^2}.$$

Średnia wartość summy $-\frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz)$ w tym samym przedziale czasu, t. j.

$$-\frac{1}{t} \int_0^t \frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) dt,$$

którą dla skrócenia oznaczmy także przez

$$-\frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)},$$

nazywa się *silnikiem* punktu m ; ztąd summa

$$-\Sigma \frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)}$$

jest *silnikiem* całego układu. A zatem twierdzenie powyższe wyrazić można równaniem

$$\Sigma \frac{m}{2} \overline{u^2} = -\Sigma \frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)}.$$

DOWODZENIE. — Wiadomo jest, iż równaniami ruchu punktu materialnego m są następujące :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X, \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = Y, \quad m \frac{d^2z}{dt^2} = Z;$$

z drugiej strony mamy także

$$\frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2 \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) = 2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + 2x \frac{d^2x}{dt^2}.$$

Mnożąc to ostatnie równanie przez $\frac{m}{4}$ i podstawiając X zamiast $m \frac{d^2x}{dt^2}$, znajdujemy

$$(10) \quad \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{1}{2} Xx + \frac{m}{4} \frac{d^2(x^2)}{dt^2}.$$

Ztąd otrzymuje się, całkując i dzieląc przez t

$$\frac{m}{2t} \int_0^t \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt = -\frac{1}{2t} \int_0^t Xx dt + \frac{m}{4t} \left[\frac{d(x^2)}{dt} - \left(\frac{d(x^2)}{dt} \right)_0 \right],$$

gdzie $\left(\frac{d(x^2)}{dt} \right)_0$ oznacza wartość początkową ilości $\frac{d(x^2)}{dt}$.

Formuły

$$\frac{1}{t} \int_0^t \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt \text{ i } \frac{1}{t} \int_0^t Xx dt,$$

wzięte przy wielkiej wartości czasu t , przedstawiają wartości średnie ilości $\left(\frac{dx}{dt} \right)^2$ i Xx , które oznaczyliśmy wyżej przez $\overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2}$ i \overline{Xx} . Ostatni zaś wyraz równania staje się w przypadku ruchu peryodycznego, równym zero na końcu każdego peryodu; albowiem $\frac{d(x^2)}{dt}$ powraca wtedy do swojej wartości początkowej $\left(\frac{d(x^2)}{dt} \right)_0$. Jeżeli ruch nie jest regularnie peryodyczny, lecz nieregularny, jak np. [ruch atomów wewnątrz ciała, różnica $\frac{d(x^2)}{dt} - \left(\frac{d(x^2)}{dt} \right)_0$ nie przyjmuje także wartości zero sposobem regularnym, lecz przynajmniej wartość ta przedstawia się od czasu do czasu; i wreszcie dzielnik t zmniejsza ostatni wyraz w miarę jak czas t staje się dosyć wielkim.

Zaniedbując więc ten wyraz, można napisać :

$$\frac{m}{2} \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = -\frac{1}{2} \overline{Xx}.$$

Ponieważ podobne równania będą miały miejsce i dla pozostałych współrzędnych, znajdziemy przeto

$$\frac{m}{2} \left[\overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} + \overline{\left(\frac{dy}{dt} \right)^2} + \overline{\left(\frac{dz}{dt} \right)^2} \right] = -\frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)},$$

lub krócej

$$\frac{m}{2} \overline{u^2} = -\frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)},$$

a dla układu jakiegobądź liczby punktów,

$$\Sigma \frac{m}{2} \overline{u^2} = -\Sigma \frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)}.$$

Ruch przy którym to twierdzenie ma miejsce nazywa się *ruchem miejscowym* (*mouvement stationnaire*); jest to ruch podczas którego punkta składające układ mechaniczny nie przekraczają granic jego wymiarów, ale poruszają się w ograniczonej przestrzeni.

Stosując to twierdzenie do ciała naturalnego, którego powierzchnia doznaje w każdym punkcie ciś-

nienia jednostajnego i naturalnego p , na jednostkę powierzchni, druga strona ostatniego równania składać się będzie z dwóch części: pierwsza, odpowiadająca siłom molekularnym wewnętrznym; druga odpowiadająca ciśnieniu p .

Dla obrachowania części pierwszej, uważajmy najprzód dwa punkta m i m' , odległe wzajemnie o r , i wywierające jeden na drugi siłę przyciągającą lub odpychającą, przedstawioną przez funkcję $\varphi(r)$, którą przypuszczamy dodatnią lub ujemną, podług tego jak siła jest przyciągająca lub odpychająca.

Według tego założenia, znajdziemy bez trudności

$$Xx + X'x' = \varphi(r) \frac{x' - x}{r} \cdot x + \varphi(r) \frac{x - x'}{r} \cdot x' = -\varphi(r) \frac{(x' - x)^2}{r};$$

a zatem,

$$-\frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz + X'x' + Y'y' + Z'z') = \frac{1}{2} r\varphi(r).$$

Rozciągając ten wypadek do jakiegokolwiek bądź liczby punktów, ulegających tylko siłom wewnętrznym przyciągającym lub odpychającym, będziemy mieli

$$-\Sigma \frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) = \Sigma \frac{1}{2} r\varphi(r).$$

Chcąc obrachować siłnik odpowiadający ciśnieniu p , uważmy, iż oznaczając przez (Nx) , (Ny) , (Nz) kąty utworzone przez normalną zewnętrzną N do elementu powierzchniowego $d\omega$ z osiami x , y , z , znajduje się w którymkolwiek punkcie powierzchni ciała

$$X = -p \cos(Nx) \cdot d\omega, \quad Y = -p \cos(Ny) \cdot d\omega, \quad Z = -p \cos(Nz) \cdot d\omega;$$

a zatem także

$$-\frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) = \frac{p}{2} [x \cos(Nx) + y \cos(Ny) + z \cos(Nz)] \cdot d\omega = \frac{p}{2} R \cos(NR) \cdot d\omega,$$

gdzie R oznacza promień wodzący elementu $d\omega$, a $\cos(NR)$ dostawę kąta, który normalna tworzy z tymże promieniem. Znajduje się więc dalej

$$-\Sigma \frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) = \frac{p}{2} \Sigma R \cos(NR) \cdot d\omega = \frac{3pV}{2},$$

rozumiejąc przez V objętość ciała. A ponieważ p i V przez cały czas trwania ruchu pozostają stałemi, twierdzenie p. Clausiusza prowadzi do równania następującego:

$$\Sigma \frac{m}{2} u^2 = \Sigma \frac{1}{2} r\varphi(r) + \frac{3}{2} pV.$$

Zauważyć wypada, że w tém ostatniém równaniu ilości $\Sigma \frac{m}{2} u^2$ i $\Sigma \frac{1}{2} r\varphi(r)$ mogą być zastąpionemi przez $\Sigma \frac{m}{2} u^2$ i $\Sigma \frac{1}{2} r\varphi(r)$. Jakoż, powróćmy do równania (10) i zamiast go całkować utworzymy podobne równania dla pozostałych dwóch współrzędnych, i następnie dla współrzędnych wszystkich pozostałych punktów. Równania te, zsumowane stronami odpowiadającemi, dadzą, pisząc u^2 zamiast $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2$:

$$\Sigma \frac{m}{2} u^2 = -\Sigma \frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) + \frac{1}{8} \frac{d^2}{dt^2} [\Sigma m (2x^2 + 2y^2 + 2z^2)],$$

lub jeszcze, zakładając

$$\begin{aligned}\Sigma m(y^2 + z^2) &= M_x, & \Sigma m(z^2 + x^2) &= M_y, & \Sigma m(x^2 + y^2) &= M_z, \\ \Sigma \frac{m}{2} u^2 &= -\Sigma \frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) + \frac{1}{8} \frac{d^2(M_x + M_y + M_z)}{dt^2}.\end{aligned}$$

Ostatni wyraz tego równania jest drugą pochodną, względem czasu t , ósmej części summy trzech momentów bezwładności układu; jeżeli więc to równanie stosuje się do ciała naturalnego, które zachowuje wszelkie cechy równowagi, a więc, którego momenta bezwładności są ilościami stałymi, wtedy należy ostatni wyraz opuścić i napisać po prostu

$$\Sigma \frac{m}{2} u^2 = -\Sigma \frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz).$$

Na tej zasadzie można także napisać

$$\Sigma \frac{m}{2} u^2 = \Sigma \frac{r}{2} \varphi(r) + \frac{3}{2} pV,$$

z kąd wypada

$$p = \frac{2}{3} \frac{\Sigma \frac{m}{2} u^2 + \Sigma \frac{r}{2} \varphi(r)}{V}$$

to jest wartość najogólniejsza ciśnienia.

Powróćmy jednak do twierdzenia pana Clausiusza, które daje formułę

$$(11) \quad p = \frac{2}{3} \frac{\Sigma \frac{m}{2} u^2 - \Sigma \frac{r}{2} \varphi(r)}{V}.$$

Jeżeli każda molekula ciała nie jest prostym punktem materialnym, ale układem atomów mniej lub więcej złożonym, wtedy, oznaczając przez m i u masę molekuly i prędkość jęj środka ciężkości; przez μ i v masę atomu i prędkość jego względem osi przechodzących przez środek ciężkości molekuly; przez $\varphi(r)$ i $\psi(\rho)$ działanie wzajemne dwóch molekuly i działanie wzajemne dwóch atomów tęj samej molekuly, formuła (11) daje

$$p = \frac{2}{3} \frac{\Sigma \frac{m}{2} u^2 - \Sigma \frac{r}{2} \varphi(r) + \Sigma \frac{\mu}{2} v^2 - \Sigma \frac{\rho}{2} \psi(\rho)}{V}.$$

Ponieważ ruch względny każdej molekuly do osi przechodzących przez jęj środek ciężkości, będąc ruchem miejscowym, odbywa się pod wpływem samych sił wewnętrznych; stosując przeto twierdzenie p. Clausiusza, mamy

$$\Sigma \frac{\mu}{2} v^2 - \Sigma \frac{\rho}{2} \psi(\rho) = 0,$$

i formuła poprzednia daje

$$p = \frac{2}{3} \frac{\Sigma \frac{m}{2} u^2 - \Sigma \frac{r}{2} \varphi(r)}{V}.$$

Opuszczając zaś linijki poziome, możnaby także przypuścić, że momenta bezwładności każdej molekuly względem osi przechodzących przez jej środek ciężkości są ilościami stałymi. Z takiego założenia wypada równanie

$$\Sigma \frac{1}{2} v^2 - \Sigma \frac{\rho}{2} \psi(\rho) = 0,$$

i odpowiednio temu

$$p = \frac{2}{3} \frac{\Sigma \frac{m}{2} u^2 - \Sigma \frac{r}{2} \varphi(r)}{V}.$$

Zakładając następnie $\varphi(r) = 0$, jak to ma miejsce w gazach, wpadamy na uogólnioną formułę Kröniga

$$(12) \quad p = \frac{2}{3} \frac{\Sigma \frac{m}{2} u^2}{V};$$

albowiem wtedy praca wewnętrzna ruchu postępowego molekułów jest zerem, a ztąd siła żywa ruchowi temu odpowiadająca jest ilością stałą.

7. W stosowaniu teorii do doświadczenia przyjmują formułę (12); zobaczymy do jakich ona prowadzi wypadków.

Oznaczając przez E równoważnik mechaniczny ciepła; przez T temperaturę bezwzględną; przez C i c ciepła właściwe, jedno przy ciśnieniu stałym, drugie przy objętości stałej; teoria mechaniczna ciepła daje dla gazów

$$(13) \quad \Sigma \frac{m}{2} u^2 = EcT,$$

$$pV = E(C - c)T.$$

Na mocy więc formuły (12) znaleźlibyśmy

$$\frac{C - c}{c} = \frac{2}{3},$$

co daje $\frac{C}{c} = \frac{5}{3} = 1,666\dots$ Lecz stosunek $\frac{C}{c}$ obliczony wprost z doświadczenia wynosi dla gazów prostych tylko 1,410; i różnica pomiędzy teorią a doświadczeniem jest zanadto wielką, ażeby ją można było przypisać samym tylko błędom doświadczenia. Różnicę tę objaśnia się sposobem następującym:

W równaniu (12) zachodzi siła żywa $\Sigma \frac{m}{2} u^2$ odpowiadająca ruchowi postępowemu molekułów; w równaniu zaś (13) powinna zachodzić siła żywa odpowiadająca ruchowi wszystkich atomów gazu, to jest zamiast równania (13) powinniśmy napisać

$$\Sigma \frac{m}{2} u^2 + \Sigma \frac{1}{2} v^2 = EcT.$$

Zakładając więc

$$\sum \frac{m}{2} u^2 = \alpha \left(\sum \frac{m}{2} u^2 + \sum \frac{\mu}{2} v^2 \right),$$

formuła (12) daje

$$p = \frac{2}{3} \alpha \frac{\left(\sum \frac{m}{2} u^2 + \sum \frac{\mu}{2} v^2 \right)}{V},$$

następnie znajdujemy

$$\frac{C - c}{c} = \frac{2\alpha}{3} \quad \text{lub} \quad \frac{C}{c} - 1 = \frac{2\alpha}{3}.$$

Zastępując stosunek $\frac{C}{c}$ liczbą 1,410, otrzymuje się

$$\alpha = 0,615,$$

to jest, że w każdym gazie prostym stosunek siły żywej molekuł do siły żywej atomów wynosi 0,615.

8. Oprócz tego zachodzi jeszcze druga wątpliwość która nie tak łatwo objaśnioną być może. Jeżeli molekuly gazu poruszają się przez większą część czasu jednostajnie i nie działają wzajemnie jedno na drugie, jakim sposobem wytłomaczyć możliwość rozchodzenia się ruchu drgającego w gazach? A przecież doświadczenie uczy, i tak oczywiste jak rozchodzenie się głosu w powietrzu, że zjawisko to objawia się bardzo wyraźnie. Na to odpowiadają mniej więcej w te słowa :

Droga którą przebiega molekula gazu składa się z części prostoliniowych połączonych z sobą częściami krzywymi wynikającymi z działania molekuł spotykanych przez uważaną molekułę. Części krzywe są bardzo małe względem części prostoliniowych, lecz i te ostatnie części są również bardzo małemi albowiem uderzenia molekuł zdarzają się bardzo często.

Każda więc molekula porusza się po linii łamanej w bardzo małej przestrzeni, z kąd wynika że ogół molekuł jest jakby w stanie drgań nieregularnych.

Stan więc ogólny jest ten sam jak gdyby molekuly były nieruchomemi i odpychały się podług pewnego prawa zależnego od funkcji ich wzajemnych odległości i od temperatury; to odpychanie, ciągle pomiędzy molekułami, uważanemi za nieruchome, zastępuje odpychanie wywierające się w rzeczywistości, lecz w sposób nieciągły, bo tylko w chwilach uderzeń.

Tłomaczenie to pozostawia wiele do życzenia, i nie pierwój za dostateczne uważaném być może, dopóki liczby wzięte z doświadczenia nie pokażą zgody pomiędzy temi dwoma zjawiskami, to jest ruchem drgającym i ruchem dającym ciśnienie w gazie.

