


75


7478

O PRZYCIĄGANIU SIĘ ATOMÓW I RUCHU ICH w cząsteczkach gazów.

PRZEZ

EDWARDA I WŁADYSŁAWA NATANSONÓW.

—

Osobne odbicie z Pamiętnika Akademii Umiejętności, Wydz. matem.-przyr., tom VIII.

—

KRAKÓW,
W DRUKARNI UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO,
pod zarządem Ignacego Stelcła.
1882.

10063

Opis nr: 45127



7478

O PRZYCIĄGANIU SIĘ ATOMÓW I RUCHU ICH W CZĄSTECZKACH GAZÓW.

przez

EDWARDA i WŁADYSŁAWA NATANSONÓW.

Niejednokrotnie wypowiedziano już zdanie, że prawdziwą teoretyczną Chemiją stanowić będzie jedynie mechanika atomowa, podciągająca wszystkie różnorodne zjawiska chemiczne pod ogólne zasady Dynamiki. Dotąd nauka tego rodzaju w ścisłym znaczeniu wyrażenia: „mechanika atomów“ — nie istnieje, jakkolwiek te gałęzie umiejętności, na których ona oprzeć się musi, t. j. mechaniczna teoria ciepła, kinetyczna teoria gazów i termochemia doszły do wysokiego stopnia rozwoju.

Praca niniejsza ma stanowić próbę w tym kierunku; ma ona za zadanie zastosować wyniki mechanicznej teorii ciepła do zjawisk chemicznych, zachodzących w ciałach gazowych; wyprowadzić z kinetycznej teorii gazów podstawy mechaniki ruchów atomowych, odbywających się w cząsteczkach gazów, i otrzymane tym sposobem dane porównać z rezultatami, dostarczającymi przez termochemiczne poszukiwania.

Wypada nam przedewszystkiém zastanowić się nad istotą sił wewnętrznych, utrzymujących w związku atomy pewnej cząsteczki: siły te obejmują ogólném mianem powinowactwa chemicznego. Siła ta jest przyciągająca; ponieważ zaś wszelkie przyciąganie jest zależne od oddalenia (r) pomiędzy przyciągającymi się częściami materji, staje się przeto rzeczą konieczną określić bliżej kształt funkcji $f(r)$.

Przyciąganie, działające w stosunku prostym do mas a odwrotnym do kwadratów z odległości uznano oddawna za ogólną własność materji, a więc za własność zarówno ciał niebieskich jak *cząsteczek i atomów*. Myśl tę wyraził przedewszystkiém NEWTON, stosując swe prawo powszechnego ciężenia do najmniejszych cząstek ciał. Tak samo pojmuje prawo to LAPLACE ¹⁾, jak to widać z następujących słów jego:

„Ostatnie cząstki ciał przyciągają się wprost proporcjonalnie do swych mas, a odwrotnie do kwadratów ze wzajemnych swych odległości.“

BERTHOLLET we wstępie do swego znanego *Essai de Statique chimique* wypowiada myśli następujące:

„Siły, które wywołują zjawiska chemiczne, są skutkiem jedynie wzajemnego przyciągania się cząstek ciał, któremu nadano miano powinowactwa chemicznego, by je odróżnić od ciężenia astronomicznego. Jest rzeczą prawdopodobną, że jedno i drugie niczém się pomiędzy sobą nie

¹⁾ LAPLACE *Traité de Mécanique céleste*. Ed. 1843 T. I, p. 140.

różnią; lecz podczas gdy ciążenie astronomiczne działa jedynie pomiędzy masami tak znacznie od siebie oddalonymi, że kształt ich cząstek, i inne właściwe im odrębności nie okazują żadnego wpływu, gdy przeto skutki jego zawsze są proporcjonalne do mas, a odwrotnie proporcjonalne do kwadratów z odległości, skutki przyciągania chemicznego, inaczej mówiąc powinowactwa, do tego stopnia bywają przekształcane przez szczególne, a często nieznanne nam okoliczności, że niepodobna wyprowadzać ich z zasad ogólnych, lecz należy każde zjawisko badać pojedynczo.“

I. B. Biot wyraził 1851 roku w Paryżkiej Akademii Nauk też samą myśl w słowach następujących:

„Cząsteczki są to drobne ciała o skończonej wielkości, obdarzone, zarówno jak największe planety, siłą przyciągającą, proporcjonalną do mas, a odwrotnie proporcjonalną do kwadratów z odległości.“

Przekonanie to w nowszych czasach wypowiedziano również niejednokrotnie. Z licznych przykładów przytoczmy zdania THOMSONA i TAITA ¹⁾, WURTZA ²⁾, PICTETA ³⁾.

Jakkolwiek więc Newtonowską zasadę ciążenia uznano za ogólne prawo przyrody, nie przyjmowano jednak tożsamości chemicznego powinowactwa z przyciąganiem powszechnym, gdyż zdawało się niemożliwym wyjaśnienie na podstawie tego prostego przypuszczenia np. t. zw. powinowactwa z wyboru, lub wywiązywania się i pochłaniania ciepła przy odczynach chemicznych. Starać się będziemy okazać w niniejszej pracy, że tego rodzaju pogląd na chemiczne powinowactwo, w obec którego przestaje ono być z natury swojej nieporównywalne z siłami znanymi w Dynamice, wystarcza do zupełnego wyjaśnienia zjawisk chemicznych, zachodzących w gazach.

Przedewszystkiem uzasadnimy twierdzenie, że się atomy poruszają wewnątrz cząsteczek gazów (1); wykazemy następnie, że się przyciągają według prawa Newtona (2); na podstawie tegoż prawa NEWTONA określimy rodzaj ich ruchu (3); następnie starać się będziemy zastosować zasadę zachowania energii do wyjaśnienia stosunków, jakie zachodzą pomiędzy dzielnością kinetyczną a funkcją sił atomów wobec działania ciepła (4), oraz obliczyć wielkość tej pracy cieplnej (równanie I, 5), co doprowadza (6) do analitycznego wyrażenia warunków rozkładu cząsteczki (równanie II) i jej istnienia (równ. 23). W celu porównania formuł tych z odnośniami równaniami kinetycznej teorii gazów, nadajemy im odmienną nieco postać, wprowadzając pojęcie energii atomowej (7) oraz energii potencyjnej. Formuły te pozwalają zarazem obliczyć pierwiastki ruchu atomów, jako to: prędkość ich, względne wymiary dróg przez nie przebieganych, oraz czas ich obiegu (8); dalej poszukujemy stosunku, jaki istnieje pomiędzy dzielnością kinetyczną a potencyjną (9.) (Równ. III). Następnie przejdziemy na chwilę w dziedzinę kinetycznej teorii gazów, zastosowując wyniki poprzednich rozumowań do objaśnienia zachowania się dwóch cząsteczek gazu, podczas gdy się do siebie zbliżają (10), oraz do rozpatrzenia stanu gazu po nad temperaturą dysocjacji jego cząsteczek (11). Teżsame zasady znajdą następnie zastosowanie przy rozpatrywaniu zjawiska tworzenia się cząsteczki z atomów (12), oraz posłużą do wyjaśnienia głównych zasad Termochemii (13). W osobnym dodatku wreszcie (14) załączymy uwagi co do danych liczbowych, dających się obliczyć na podstawie powyższych formuł, oraz liczbowe rezultaty.

1. Istnienia ruchów atomowych wewnątrz cząsteczek dowodzi już to, że tylko ruch ten może wytwarzać siłę odśrodkową, konieczną dla utrzymania równowagi w cząsteczce z siłą przyciąga-

¹⁾ THOMSON und TAIT. *Handbuch der theoretischen Physik*. (Tłom. Niem.) 1874. T. I. Theil II, S. 11.

²⁾ WURTZ. *Theorie atomique*, 1879, p. 181.

³⁾ PICTET. *Comptes rendus*, 1879. T. LXXXVIII, p. 856.

jąca, działająca w kierunku dośrodkowym. Do tego samego wniosku doprowadza kinetyczna teoria gazów. Jak na to CLAUSIUS (1857 r.) zwrócił uwagę¹⁾, ruch atomowy, gdyby go nie było w gazie, musiałby w nim powstać, gdyż ruch postępowy cząsteczek gazu, będący ich zasadniczą własnością, udzieliłby się atomom w skutek oddziaływania na siebie spotykających się cząsteczek. Co więcej: CLAUSIUS okazał²⁾, że kinetyczna energija (K) prostoliniowego ruchu cząsteczek gazu jest stale mniejszą od całkowitej zawartej w nim dzielnosci cieplnej (H) i stanowi tém mniejszy jój ułamek, im cząsteczka danego gazu więcej zawiera atomów. Stosunek ten wyrazić można w sposób następujący:

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \frac{\Gamma - \gamma}{\gamma} \quad (1)$$

gdzie Γ oznacza ciepłik właściwy gazu przy stałym ciśnieniu, γ — przy stałej objętości. Stosunek $\frac{K}{H}$ jest dla wszystkich gazów, z wyjątkiem rtęci, mniejszym od jedności; a przeto:

I. Wewnątrz cząsteczek zachodzi ruch atomów.

2. Dowiódłszy, że atomy cząsteczek każdego gazu znajdują się w ciągłym ruchu, możemy wykazać, że siła, utrzymująca je we wzajemnym związku, inaczej mówiąc, powinowactwo chemiczne, jest przyciąganiem podlegającym prawu Newtona. W tym celu posilkować się będziemy dowodzeniem BERTRANDA³⁾, zastosowaniem przezeń do wyznaczenia warunków stałości systematu słonecznego. BERTRAND mianowicie okazał, że ze wszystkich matematycznie możliwych praw przyciągania, dwa tylko prawa pociągają za sobą orbity zamknięte.

Przypuszczając, że orbita poruszającego się punktu jest krzywą zamkniętą, BERTRAND wyraża niewiadome prawo przyciągania przez $\varphi(r)$, dalej zaś postępuje w sposób następujący:

Jeżeli θ jest kątem, zawartym pomiędzy promieniem wodzącym a pewną linią stałą, to:

$$\int_{\alpha}^{\beta} d\theta = m\pi,$$

t. j. całka w pewnych granicach α i β będzie powierzchnią, ograniczoną przez krzywą linię, zamkniętą z założenia; wyrazi się ona przez $m\pi$, gdzie m jest liczbą wymierną.

Dla $d\theta$ jednak BERTRAND znajduje:

$$d\theta = \pm \frac{dz}{\sqrt{h + \frac{1}{k^2} \tilde{\omega}(z) - z^2}},$$

gdzie h i k oznaczają stałe dowolne, $z = \frac{1}{r}$, wreszcie funkcyja $\tilde{\omega}(z)$

$$\tilde{\omega}(z) = 2 \int r^2 \varphi(r) dz.$$

¹⁾ CLAUSIUS. Ueber die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen. *Poggendorff's Annalen*. 1857. Bd. 100, S. 355.

²⁾ Tamże S. 577. Por. *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie* 1867, T. II, S. 258. Inny jeszcze dowód podaje NAUMANN w *Grundriss der Thermochemie*, 1869, S. 39.

³⁾ Zob. np. E. MATHIEU. *Dynamique analytique*. 1878, p. 18.

Z formuł tych BERTRAND otrzymuje, że:

$$\varphi(r) = \frac{A}{2} r^{\frac{1}{m^2} - 3},$$

gdzie A odpowiada liczbie stałej, dowolnie obranej.

Wówczas przedstawiają się, jako jedynie możliwe, dwa przypadki: albo

$$2 - \frac{1}{m^2} > 0 \text{ albo też}$$

$$2 - \frac{1}{m^2} < 0.$$

W pierwszym przypadku BERTRAND na podstawie powyżej podanych równań dochodzi do wniosku, że:

$$m\pi = m^2\pi \text{ t. j. że} \\ m = 1.$$

W drugim zaś razie $m\pi = \frac{\pi}{2}$, ztąd

$$m = \frac{1}{2}.$$

Podstawiając te wartości we wzór, znaleziony dla $\varphi(r)$, otrzymamy, że w pierwszym razie

$$(a) \quad \varphi(r) = \frac{A}{2r^2},$$

w drugim zaś

$$(b) \quad \varphi(r) = \frac{A}{2} \cdot r.$$

Jeżeli jednak cząsteczka, złożona z atomów, poruszających się i przyciągających się (według jakiegokolwiek prawa), istnieć ma jako całość, to linije krzywe, przebiegane przez atomy, czyli drogi ich, muszą być orbitami zamkniętymi. Zastosowując przeto wyniki dowodzenia BERTRANDA do systematu atomów, dochodzimy do wniosku, że się atomy przyciągają albo odwrotnie proporcjonalnie do kwadratów, albo też wprost do pierwszych potęg z odległości. Tę zaś ostatnią hipotezę usuwa np. zjawisko dysocjacji, t. j. rozpadu cząsteczek, wywoływane przez ciepło, łatwiejsze oddziaływanie na siebie ciał przy wyższych temperaturach, i t. p. Wyłączając przeto drugie matematycznie możliwe prawo przyciągania: atomy przyciągają się wprost proporcjonalnie do pierwszych potęg z ich odległości, musimy dojść do wniosku, identycznego z poprzednim, naszym wywodem, że w myśl równania (a):

II. Atomy przyciągają się wewnątrz cząsteczki według prawa Newtona.

3. Stosując jednak Newtonowskie prawo ciążenia do sił międzyatomowych, nie zastosowano do ruchów atomowych jego bezpośrednich wyników, tyczących się ruchu punktu, przyciąganego według tegoż prawa, oraz dróg, przezeń przebieganych. „Drogi te jednak muszą być równie ściśle oznaczone, jak droga planety i nie ma pomiędzy niemi innej różnicy, jak ta, która na naszej nieświadomości polega.“¹⁾ Przyjmując jako za-

¹⁾ LAPLACE. *Essai philosophique sur les probabilités*. 1816, p. 6.

łożenie, że atomy poruszają się i przyciągają według prawa NEWTONA, znajdujemy rozwiązanie pytania o ruchu atomów w zasadach Dynamiki.

W samej rzeczy, gdy przyciąganie atomów podlega prawu Newtona, wówczas, ponieważ $-\frac{x}{r}$, $-\frac{y}{r}$ będą dostawami kierunku przyspieszenia, równania ruchu brzmieć będą:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\mu m'}{r^2} \cdot \frac{x}{r} &= 0, \\ \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{\mu m'}{r^2} \cdot \frac{y}{r} &= 0, \end{aligned} \right\} \text{(dane atomy} \\ \text{u' i m'')} \quad (2)$$

oraz

$$\begin{aligned} V_1 - V_0 &= - \int_{r_0}^{r_1} \frac{\mu m'}{r^2} dr \\ &= \frac{\mu m'}{r_1} - \frac{\mu m'}{r_0}, \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie x i y oznaczają współrzędne prostopadłe poruszającego się punktu m' , $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ oznacza oddalenie punktu m' od m'' , t czas, V_1 i V_0 funkcję sił w odpowiednich stanach, μ jednostkę przyciągania. Łatwo ztąd wyprowadzić:

$$r^2 \frac{d\delta}{dt} = \text{Const. (prawo płaszczyzn)} \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} v^2 = \frac{\mu m'}{r} + \frac{1}{2} v_0^2 - \frac{\mu m'}{r_0} \quad (\text{prawo sił żywych}). \quad (5)$$

Kąt δ i promień wodzący r będą tu rzędnymi biegnowemi punktu m'' , v wyraża prędkość ruchu punktu m'' .

Z równań tych otrzymać można, jak wiadomo, równanie drogi, zataczanej przez punkt m'' . Jeżeli mianowicie Ψ odpowiada kątowi zawartemu pomiędzy promieniem wodzącym a osią odciętych, c zaś oznacza stałą wielkość, to

$$r = \frac{c^2}{\mu m'} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{c^2}{\mu m'}\right) \left(v_0^2 - \frac{2\mu m'}{r_0}\right) \cos \Psi}} \quad (6)$$

Z formuły téj wynika wniosek, ważny dla dalszych wniosków:

III. Droga przebiegana przez atom m'' jest przecięciem stożkowym i może być:

a) elipsą, jeżeli

$$\begin{aligned} v_0^2 &< \frac{2\mu m'}{r_0} \quad \text{t. j.} \\ \frac{m'' v_0^2}{2} &< \frac{\mu m' m''}{r_0} \end{aligned} \quad (7)$$

b) parabolą, gdy

$$\begin{aligned} v_0^2 &= \frac{2\mu m'}{r_0} \quad \text{czyli, gdy} \\ \frac{m'' v_0^2}{2} &= \frac{\mu m' m''}{r_0} \quad \text{i} \end{aligned} \quad (8)$$

c) *hyperbola, jeżeli*

$$(9) \quad \begin{aligned} v_0^2 &> \frac{2\mu m'}{r_0} \quad \text{t. j.} \\ \frac{m'' v_0^2}{2} &> \frac{\mu m' m''}{r_0}. \end{aligned}$$

Którą z tych trzech dróg zataczają atomy przy danéj temperaturze, wykaże się w następstwie.

4. Jeżeli cząsteczka, uważana jako systemat atomów, nie jest poddana wpływowi sił zewnętrznych, to całkowita jéj energija pozostaje niezmienną. Rozpatrzmy systemat taki w dwóch stanach (0) i (1), przy których kinetyczna energija systematu będzie:

$$\sum \frac{m v_0^2}{2} \quad \text{i} \quad \sum \frac{m v_1^2}{2}.$$

Różnica tych dwóch wyrażeń będzie równą pracy sił wewnętrznych. Jeżeli praca, odpowiadająca nieskończeniu małej zmianie kinetycznej energii, będzie dLF (LF oznacza pracę siły F), to dla dwóch stanów, różniących się od siebie o skończoną wielkość, praca ta wyrazi się przez

$$\int_{t_0}^t \sum \left(X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt.$$

Ztąd wypływa równanie:

$$(10) \quad \frac{1}{2} \sum m v_1^2 - \frac{1}{2} \sum m v_0^2 = \int \sum (X dx + Y dy + Z dz).$$

W naszym przypadku można pracę sił wewnętrznych wyrazić przy pomocy jednéj funkcji; inaczej mówiąc, oprzemy się na równaniu:

$$(11) \quad \sum (X dx + Y dy + Z dz) = d \sum \Phi(r),$$

gdzie funkcja $\Phi(r)$ określa się z równania:

$$(12) \quad \Phi(r) = - \int \varphi(r) dr.$$

W równaniu tém $\varphi(r)$ jest znowu funkcją, wyrażającą zmianę natężenia siły wewnętrznej ze zmianą oddalenia r . W naszym przypadku

$$\varphi(r) = \frac{\mu m' m''}{r^2}; \quad \text{a zatem}$$

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= - \int_{r_0}^{r_1} \frac{\mu m' m''}{r^2} dr, \\ \Phi(r) &= \frac{\mu m' m''}{r_1} - \frac{\mu m' m''}{r_0}. \end{aligned}$$

Podstawiając to w równanie (10) i (11) otrzymamy:

$$(13) \quad \begin{aligned} \sum \frac{m v_1^2}{2} - \sum \frac{m v_0^2}{2} &= \sum \frac{\mu m' m''}{r_1} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} \quad \text{t. j.} \\ \sum \frac{m v_1^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_1} &= \sum \frac{m v_0^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} = C. \end{aligned}$$

Takiem by było równanie, wyrażające zasadę zachowania dzielności w przypuszczeniu, że cząsteczka jest systematem atomów, przyciągających się według prawa Newtona i niepodległych siłom zewnętrznym; jeżeli jednak przejście od stanu (0) do stanu (1) dokonywa się przy pomocy sił tego rodzaju, jak w naszym przypadku ciepła, należy do prawej części równania (13) dodać wyraz, odpowiadający pracy cieplnej, potrzebnej do doprowadzenia cząsteczki od stanu (0) do stanu (1). Oznaczmy sumę: pracy wewnętrznej

ciepła pomiędzy stanami (0) i (1) oraz energii wolnego ciepła przez $L^{(1)}U$; wówczas:

$$\sum \frac{mv_1^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_1} = \sum \frac{mv_0^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} + L^{(1)}U. \quad (14)$$

Według pierwszego prawa mechanicznej teorii ciepła, cała ilość ciepła, udzielona ciału

$$dQ = dU + AdW,$$

gdzie dU jest całkowitym przyrostem ciepła, tak wolnego, jak zużytego na pracę wewnętrzną, zaś AdW oznacza pracę zewnętrzną, wykonaną przez systemat, pomnożoną przez cieplny równoważnik pracy A . W przypadku pojedynczej, odosobnionej cząsteczki $W=0$, a więc $\Delta Q = \Delta U$, przeto:

$$L^{(1)}U = L^{(1)}Q.$$

Z podstawienia wyrażenia tego w równanie (14) wypada: ¹⁾

$$\sum \frac{mv_1^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_1} = \sum \frac{mv_0^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} + L^{(1)}Q. \quad (I)$$

5. Zastanówmy się obecnie nad wyrazem LQ .

¹⁾ Do tego samego rezultatu dojść możemy drogą elementarną, na podstawie twierdzenia, że, gdy ciepło nie wykonywa żadnej pracy zewnętrznej, cała ilość pracy wewnętrznej ciepła (LQ) jest sumą pracy, potrzebnej do zmniejszenia przyciągania (LF) i pracy zużytej na powiększenie dzielności kinetycznej (LF'). Praca uskutecziona przez siłę F na odległości σ , w razie gdy σ jest krzywą, a ψ kątem pomiędzy nią a kierunkiem siły, równa się

$$LF = F \cdot \cos \psi \cdot \delta \sigma + \frac{1}{2!} \frac{d(F \cdot \cos \psi)}{d\sigma} \delta \sigma^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^2(F \cdot \cos \psi)}{d\sigma^2} \delta \sigma^3 + \dots \text{etc.}$$

Odrzucając drugi, trzeci i dalsze wyrazy, i zauważywszy, że

$$\int d\sigma \cdot \cos \psi = r_1 - r_0$$

otrzymamy na pracę uskuteczoną wzór:

$$LF = F (r_1 - r_0).$$

Chodzić więc będzie jedynie o to, jaką siłę przyjąć za F . Ponieważ siła przyciągania, jako funkcja odległości, nie pozostaje niezmienną podczas przebywania drogi

$$r_1 - r_0$$

lecz przeciwnie zmienia się nieskończenie mało podczas nieskończenie małych przesunięć, weźmiemy przeto za tę siłę przyciągania jej średnie natężenie, t. j. średnią geometryczną z początkowego i końcowego przyciągania. (Zob. THOMSONA i TAITA *Theoretische Physik*, w tłóm. niem., T. I, Cz. 2, str. 35). Ponieważ średnia ta

będzie $\frac{\mu m' m''}{r_0 r_1}$, przeto:

$$LF = \sum \frac{\mu m' m''}{r_1 r_0} (r_1 - r_0),$$

$$LF = \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_1},$$

LF' zaś, t. j. praca cieplna, idąca na powiększenie energii kinetycznej, wyrazi się przez

$$LF' = \sum \frac{mv_1^2}{2} - \sum \frac{mv_0^2}{2}.$$

Zestawiając wyrażenia otrzymane, dochodzi się do równania:

$$LQ = \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_1} + \sum \frac{mv_1^2}{2} - \sum \frac{mv_0^2}{2}$$

identycznego z poprzedniem (I).

Aby znaleźć całkowitą pracę, którą wykonywa ciepło, podczas gdy temperatura gazu podnosi się o pewną ilość stopni $T - T_0$, zauważmy przedewszystkiem, że ciepłiki właściwe gazów, zbliżających się do stanu doskonałego gazu, są wielkościami stałymi, jak to przewidziała teoria i stwierdziły dokładne prace REGNAULTA ¹⁾ i WIEDEMANN ²⁾.

Jeżeli przeto dla podniesienia temperatury pewnej ilości gazu, której masa niechaj będzie 1, o jeden stopień potrzeba zużyć γ jednostek ciepłikowych, to ilość ciepła, potrzebna do podniesienia temperatury pewnej masy ρ gazu o dT stopni, będzie:

$$\rho \cdot \gamma \cdot dT.$$

Wyrażona dynamicznie, ilość ta ciepła będzie:

$$(15) \quad dH = \frac{\rho \cdot \gamma}{A} dT.$$

Formułę tę z łatwością możemy zastosować do cząsteczki; z prawa bowiem AVOGADRA i AMPERA wiadomo, że ciężary cząsteczkowe gazów mają się do siebie jak gęstości. Oznaczmy przez N stałą liczbę cząsteczek w jednostce objętości gazu, wówczas:

$$\rho = M \cdot N,$$

gdzie M wyraża masę cząsteczki.

Dzieląc obie części powyższego równania przez N , otrzymamy w lewej jego części pracę przypadającą na jedną cząsteczkę, w prawej zaś zamiast ρ mieć będziemy M , t. j.

$$(16) \quad \frac{dH}{N} = \frac{M \cdot \gamma}{A} dT. \quad \frac{dH}{N} = \frac{d\lambda Q}{A} dT$$

Aby znaleźć tę część ciepła, która działa chemicznie, (nazwijmy ją LQ) t. j. część ciepła przyczyniającą się do przyspieszenia postępowego ruchu atomów oraz do oddalania się ich od siebie, potrzeba $d\lambda Q$ pomnożyć przez stosunek energii atomowej do całkowitej dzielnosci cieplnej, t. j.

$$(17) \quad d\lambda Q \cdot \frac{C}{H} = dLQ = d\lambda Q \cdot \frac{5\gamma - 3\Gamma}{2\gamma}. \quad \text{(wartość pewna wzdłuż całego procesu)}$$

Ostatecznie więc:

$$(18) \quad dLQ = \frac{M \cdot dT}{A} \cdot \frac{5\gamma - 3\Gamma}{2}.$$

Całkowanie w granicach od T_0 do T daje

$$LQ = M (T - T_0) \frac{5\gamma - 3\Gamma}{2A},$$

lub

$$(19) \quad LQ = M \cdot (T - T_0) S \cdot \frac{1}{A},$$

gdzie

$$S = \frac{5\gamma - 3\Gamma}{2}.$$

6. Wróćmy do zasadniczego równania (I). Ponieważ stosuje się ono do każdej temperatury, więc wyrazom

$$\sum \frac{mv_1^2}{2} \quad \text{i} \quad \sum \frac{\mu m' m''}{r_1}$$

nadajmy specjalne znaczenie:

¹⁾ REGNAULT, *Memoires de l'Academie des Sciences*. 1862, Tom XXVI.

²⁾ E. WIEDEMANN, *Poggendorff's Annalen* 1876. Bd. 157, S. 1.

$$\sum \frac{mv_D^2}{2} \text{ i } \sum \frac{\mu m' m''}{r_D},$$

odpowiadające temperaturze, przy której cząsteczka się dysocjuje (rozpada). LQ w tym razie będzie pracą potrzebną do podniesienia temperatury cząsteczki od jakiegokolwiek temperatury T do temperatury dysocjacji T_D ; nazwijmy pracę tę $L'Q$.

$$L'Q = M. (T_D - T) S. \frac{1}{A}.$$

Jaką temperaturę uważać za T_D , wyjaśniły to prace PFAUNDLERA ¹⁾, NAUMANNA ²⁾ i innych. Rozpatrywanie zjawiska dysocjacji z punktu widzenia prawa CLERK-MAXWELLA o rozdziale szybkości ruchu postępowego na cząsteczki gazu, doprowadziło PFAUNDLERA i NAUMANNA do wniosku, że przyrost procentu (p) rozkładu w stosunku do czasu $\frac{dp}{dt}$ wzrasta stopniowo aż do temperatury rozkładu połowy całego gazu, a następnie prawidłowo się zmniejsza, i że właściwą temperaturą rozpadu jest temperatura, odpowiadająca rozkładowi 50% całej masy. Wnioski te potwierdza rachunek, opierający się na prawie CLERK-MAXWELLA ³⁾, zarówno jak doświadczenia bezpośrednio nad dysocjacją ciał gazowych czynione ⁴⁾, jak wreszcie i prace HORSTMANN nad spalaniem się gazów ⁵⁾. NAUMANN dalej wyprowadził dla tej właśnie temperatury T_D , formułę, zgodną z doświadczeniem:

$$T_D = \sqrt{T' T''} \quad (20)$$

gdzie T' oznacza temperaturę początku, T'' końca rozpadu. Jeżeli wreszcie d wyraża normalną gęstość gazu, D obserwowaną w danej chwili, to dla dwuatomowych cząsteczek

$$p = \frac{100(d-D)}{D}. \quad (21)$$

Przyпускаjąc że $p = 50$ otrzymuje się, że

$$D = \frac{2}{3} d.$$

Przy pomocy tych formuł z odpowiednich danych doświadczalnych łatwo obliczyć rzeczywistą temperaturę rozpadu.

Weźmy teraz pod uwagę równanie (I) w jego specjalnej formie, stosującej się do temperatury dysocjacji i poddajmy je bliższemu rozpatrzeniu:

$$\sum \frac{mv_0^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} + L'Q = \sum \frac{mv_D^2}{2} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_D}.$$

Ponieważ cząsteczka poniżej temperatury dysocjacji nie rozpada się, jakkolwiek atomy odbywają w niej pewne ruchy, których szybkość wzrasta z podnoszeniem temperatury, przyjąc przeto musimy, że siła dośrodkowa, inaczéj mówiąc atrakcyja Newtonowska, niepozwalająca cząsteczce rozłożyć się, a zatém atomom odsunąć się od siebie, musi mieć wartość wyższą, niż siła odśrodkowa, wprost jéj przeciwna i dążąca do zrównania się z nią.

Koniecznym przeto warunkiem istnienia cząsteczki, który wyraża zarazem zależność pomiędzy siłą odśrodkową a dośrodkową, lub co wychodzi na jedno, pomiędzy energiją kinetyczną a funkcyją sił, jest nierówność:

¹⁾ POGGEND. *Annalen* 1867. Bd. 131. S. 55.

²⁾ *Annalen der Chemie und Pharmacie* Supplbd. 5. S. 356.

³⁾ Zob. R. RÜHLMANN *Mechanische Wärmetheorie*, Bd. II. Lief. 2. (1880) S. 369.

⁴⁾ NAUMANN: *Allgemeine und Physikalische Chemie* 1877. S. 234, i *Thermochemie* 1869. S. 62—70.

⁵⁾ LIEBIG'S *Annalen der Chemie* Bd. 190. S. 228.

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} < \Sigma \frac{\mu m' m''}{r}$$

Jeżeli bowiem od najwyższej wartości α , jaką mieć może energija potencyjalna, wynikająca z przyciągania:

$$\alpha = \Sigma \int_{r_0}^{r=\infty} \frac{\mu m' m''}{r^2} dr = \Sigma \frac{\mu m' m''}{r_0}$$

odejmiemy część β , już zrównoważoną przez energiję kinetyczną, która, jak to okazano

$$\beta = \Sigma \frac{\mu m' m''}{r_0} - \Sigma \frac{\mu m' m''}{r},$$

to, aby się cząsteczka przy danój temperaturze nie rozpadła, musi być

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} < \alpha - \beta,$$

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} < \Sigma \frac{\mu m' m''}{r};$$

$$\Sigma v^2 < \Sigma \frac{2 \mu m'}{r}.$$

ztałd, ponieważ $m = m''$

Porównywając zależność, którą otrzymaliśmy pomiędzy dzielnością kinetyczną a funkcją sił dla każdej temperatury niższej od temperatury dysocjacji, z warunkami, przy których droga atomu jest elipsą, a mianowicie

$$v^2 < \frac{2 \mu m'}{r}$$

widzimy, że warunki te są w obydwóch razach identyczne, możemy więc powiedzieć:

IV. Poniżej punktu dysocjacji, drogi, przebiegane przez atomy wewnątrz cząsteczek, są elipsami.

Jeżeli do systematów atomowych stosuje się prawo Newtona, oraz jak okazano, i drugie prawo Keplera, to możemy ztąd wnioskować, że i dwa pozostałe prawa jego rządzą ruchami, zachodzącymi w systematach atomowych, przynajmniej w sposób przybliżony; t. j.

V. Atomy poruszają się po płaskich liniach krzywych, a promienie wodzące do ogniska tych linii prowadzone, odcinają płaszczyzny proporcjonalne do czasów.

VI. Kwadraty czasów obiegu atomów są wprost proporcjonalne do trzecich potęg wielkich osi elips, przez atomy przebieganych.

Rezultaty te można było naprzód przewidzieć; w samej rzeczy: ze wszystkich linii krzywych, jakie są możliwe, jako drogi atomów przyciągających się według prawa Newtona, jedynie tylko elipsa jest krzywą zamkniętą. Atom, biegnący po obydwóch innych krzywych możliwych, t. j. po hyperboli lub paraboli, gdyby się do ogniska zbliżył, oddalałby się odeń następnie nieograniczenie. Przyjęcie przeto hyperboli lub paraboli, jako drogi atomów, przeczyłoby faktowi ostawania się cząsteczki przy jakiejkolwiek temperaturze.

W cząsteczce więc, istniejącej jako całość, siła przyciągania jest większą od siły odśrodkowej. Rzecz oczywista, że gdy dwie te siły staną się sobie równymi, r stać się może dowolnie wielkim i cząsteczka musi uleść dysocjacji; warunkiem więc analitycznym rozpadu będzie

$$(II) \quad \Sigma \frac{mv_D^2}{2} = \Sigma \frac{\mu m' m''}{r_D}.$$

Równanie to jest tym właśnie warunkiem, przy którym ruch eliptyczny przechodzi w paraboliczny; równanie (6) bowiem przybierze kształt

$$r = \frac{e^2}{\frac{\mu m'}{1 + \cos \psi}} = \frac{e^2}{\mu m' (1 + \cos \psi)}, \quad (22)$$

który to wzór jest równaniem paraboli, odniesionej do ogniska jako bieguna i głównej osi, jako osi biegunowej. Możemy więc powiedzieć:

VII. Przy doprowadzaniu z zewnątrz ciepła wielkość funkcji sił atomów maleje, a energija kinetyczna ich ruchów wzrasta, dopóki obie nie staną się sobie równymi: wtedy następuje dysocjacja, inaczej mówiąc: atomy oddalają się od siebie nieograniczenie, zataczając parabole.

Prawa powyższe dają możność bliższego wyświeślenia warunków ruchów atomowych; przy odpowiednich zaś danych doświadczalnych możemy nawet wszystkie pierwiastki ich ruchów wyrazić w liczbach.

Zestawmy ze sobą równania (I) i (II) w celu bliższego rozpatrzenia wniosków z nich wynikających:

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{mv^2}{2} - \Sigma \frac{\mu m' m''}{r} + L'Q &= \Sigma \frac{mv_D^2}{2} - \Sigma \frac{\mu m' m''}{r_D}, \\ \Sigma \frac{mv_D^2}{2} &= \Sigma \frac{\mu m' m''}{r_D}. \end{aligned}$$

Otrzymamy z nich

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} - \Sigma \frac{\mu m' m''}{r} = -L'Q. \quad (23)$$

Pierwsza część tego równania jest różnicą dzielności kinetycznej i funkcji sił; jest to więc wielkość zupełnie określona, którą oznaczają będziemy przez R .

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} - \Sigma \frac{\mu m' m''}{r} = R \text{ t. j.}$$

$R = -L'Q$; czyli:

VIII. Różnica energii kinetycznej i funkcji sił systematu atomów jest równą pracy cieplnej, wziętej z odwrotnym znakiem, którą jeszcze trzeba wykonać, by doprowadzić cząsteczkę od danej temperatury do temperatury dysocjacji.

Znaczenie znaku — polega na tém, że R jest wielkością ujemną, albowiem

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} < \Sigma \frac{\mu m' m''}{r}$$

a zatem $R < 0$.

To znaczy, że wypadkowa wszystkich sił, działających wewnątrz cząsteczki, ma kierunek dośrodkowy poniżej temperatury dysocjacji; praca zaś cieplna, powiększająca natężenie siły odśrodkowej, musi posiadać znak przeciwny.

Przy temperaturze rozpadu, dla $L'Q$ otrzymamy:

$$\begin{aligned} L'Q &= M \int (T_D - T_D) \frac{1}{A} \\ L'Q &= 0. \end{aligned}$$

Równanie przeto $R = -L'Q$ oznacza w tym przypadku toż samo, co znany już warunek rozpadu (II).

Przy temperaturze absolutnego zera, t. j. —273° C.

$$L'Q = M \cdot T_D \cdot S \cdot \frac{1}{A}.$$

Całkowitzą tę pracę nazwijmy $L''Q$; wtedy z zasadniczego równania (23) wyniknie, że przy —273° C.

$$\sum \frac{\mu m' m''}{r_0} = L''Q + \sum \frac{mv_0^2}{2}.$$

Ponieważ jednak, jak uczy mechaniczna teoria ciepła, $\sum \frac{mv_0^2}{2}$ jest zerem, a zatem

$$(23a) \quad \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} = L''Q$$

czyli, że przy zerze absolutnym funkcja sił jest równą całej pracy $L''Q$, którą wykonywa ciepło przy doprowadzaniu cząsteczki od absolutnego zera do temperatury dysocjacji.

Rozpatrzywszy równanie (23) w rozmaitych jego formach, dochodzimy do wniosku, że równanie to jest warunkiem stałości lub rozkładu cząsteczki, w miarę tego, jak $L'Q$ jest wielkością skończoną lub zerem; inaczej: w miarę tego jak funkcja sił jest od energii kinetycznej większą, lub jęj równą.

7. Obecnie zastanówmy się nad pytaniem: w jakim stosunku pozostają podane formuły do t. zw. energii atomowej, którą zajmuje się kinetyczna teoria gazów.

Z równań (23) i (23a) otrzymujemy:

$$(24) \quad \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_T} + \sum \frac{mv_T^2}{2} = L''Q - L'Q,$$

czyli

$$\Delta \binom{\circ}{T} \sum \frac{\mu m' m''}{r} + \Delta \binom{T}{\circ} \sum \frac{mv^2}{2} = L''Q \binom{\circ}{T} - L'Q \binom{T}{\circ},$$

jeżeli za pomocą znaku $\Delta \binom{T}{\circ}$ oznaczamy przyrost od absolutnego zera do temperatury T .

Prawa strona tego równania jest, jak wiadomo, pracą potrzebną do podniesienia temperatury cząsteczki od absolutnego zera do T ; wielkość, którą zawsze możemy obliczyć, i którą według terminu W. THOMSONA nazwiemy energią (atomową), a na wzór O. E. MEYERA¹⁾ i E. WIEDEMANN²⁾ oznaczyliśmy literą \mathfrak{E} .

Równanie (24) można przeto napisać w sposób następujący:

$$(25) \quad \Delta \binom{\circ}{T} \sum \frac{\mu m' m''}{r} + \Delta \binom{T}{\circ} \sum \frac{mv^2}{2} = \mathfrak{E}_T \text{ t. j.}$$

$$\mathfrak{E}_T = \sum \frac{mv^2}{2} + \sum \left(\frac{\mu m' m''}{r_0} - \frac{\mu m' m''}{r} \right);$$

przy dysocjacji zaś

$$\mathfrak{E}_D = \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} = L''Q,$$

$$\mathfrak{E}_T = L''Q - L'Q.$$

wreszcie

8. Zastosujmy powyższe równania do obliczenia średniej wartości promienia wodzącego r przy temperaturze T . W tym celu rozpatrzmy formułę (I) w zastosowaniu do cząsteczki, składającej

¹⁾ O. E. MEYER, *Die kinetische Theorie der Gase* (1877). S. 89.

²⁾ E. WIEDEMANN *Poggendorff's Annalen*; N. F. Bd. II. S. 215, (1877).

się z dwóch atomów m' i m'' ; według téj saméj metody będzie można następnie równanie (I) napisać dla każdéj wieloatomowéj cząsteczki. Niech v , i r , oznacza prędkość i średni promień atomu m' , dalej $l'Q$, tę część pracy cieplnéj $L'Q$, która zużywa się na powiększenie energii kinetycznéj atomu m' i na zmniejszenie wielkości jego funkcji sił; zaś v'' , r'' i $l'Q''$, też same wielkości dla atomu m'' . Równanie (I) mieć będzie wówczas kształt następujący:

$$\frac{m'v'^2}{2} + \frac{m''v''^2}{2} - \frac{\mu m' m''}{r'} - \frac{\mu m' m''}{r''} = -(l'Q' + l'Q'')$$

W równaniu tém $l'Q'$ i $l'Q''$, wyrażą się, jak to wynika z ich określenia, w sposób następujący:

$$-l'Q' = \frac{m'v'^2}{2} - \frac{\mu m' m''}{r'}$$

$$-l'Q'' = \frac{m''v''^2}{2} - \frac{\mu m' m''}{r''}$$

Ztąd otrzymuje się następujące wielkości dla r , i r'' :

$$\left. \begin{aligned} r' &= \frac{\mu m' m''}{l'Q' + \frac{m'v'^2}{2}} & (a) \\ r'' &= \frac{\mu m' m''}{l'Q'' + \frac{m''v''^2}{2}} & (b) \end{aligned} \right\} (26)$$

Gdy $T = -273^\circ \text{C}$, wówczas v jest, jak wiadomo, zerem, a zatem

$$r_0 = \frac{\mu m' m''}{l'Q} ; \quad (26 a)$$

przy temperaturze rozpadu zaś, $l'Q = 0$

$$r_D = \frac{2\mu m'}{v_D^2} . \quad (26 b)$$

Przejdźmy do innych pierwiastków ruchu. Znaną jest własność elipsy, w skutek której

$$p = a (1 - \epsilon^2), \quad (27)$$

gdzie p oznacza połowę parametru, $2a$ wielką oś elipsy, wreszcie ϵ ekscentryczność elipsy.

W naszym przypadku:

$$p = \frac{c^2}{\mu m'}$$

$$\epsilon = \sqrt{1 - \left(\frac{c}{\mu m'}\right)^2 \left(\frac{2\mu m'}{r_0} - v_0^2\right)}, \quad (28)$$

$$a'' = \frac{\frac{c^2}{\mu m'}}{\left(\frac{c}{\mu m''}\right)^2 \left(\frac{2\mu m'}{r''} - v''^2\right)} \text{ t. j.}$$

$$a'' = \frac{\mu m' m''}{\frac{2\mu m' m''}{r''} - \frac{2m''v''^2}{2}} \text{ i}$$

$$a'' = \frac{\mu m'}{2 l'Q''} . \quad (29)$$

Ponieważ ztąd wynika, że a jest odwrotnie proporcjonalne do $l'Q$, $l'Q$ zaś zmniejsza się gdy się temperatura podnosi, wnioskujemy więc na téj podstawie, że wielka oś elipsy powiększa się w stosunku odwrotnym do różnicy temperatur: rozpadu i danój:

$$\frac{a_T}{a_{T'}} = \frac{T_D - T'}{T_D - T}.$$

Z powyżej dla a i dla r wyprowadzonych wzorów

$$a_i = \frac{\mu m' m''}{2l'Q_1} \text{ oraz}$$

$$r_1 = \frac{\mu m' m''}{l'Q_1 + \frac{m'v_1^2}{2}}$$

wynika wniosek, który w następstwie okaże się ważnym, że $a=r$, kiedy

$$l'Q = \Sigma \frac{mv^2}{2}.$$

9. Powyższe formuły, aczkolwiek słuszne pod względem teoretycznym, nie nadają się jeszcze do obliczeń liczbowych, gdyż $\Sigma \frac{mv^2}{2}$ jest dotąd wielkością niewiadomą¹⁾. Aby tę niewiadomą wyłączyć, zauważmy przedewszystkiém, że kinetyczna energija atomowa $\Sigma \frac{mv^2}{2} = k$ jest przy każdej temperaturze, jak to przypuszcza CLAUSIUS, w stałym stosunku do kinetycznej dzielności postępowego ruchu cząsteczek (K). W samój rzeczy: całkowita kinetyczna energija zarówno ruchu całej cząsteczki, jak i ruchu atomów, t. j. całkowita ilość ciepła wolnego, znajdującego się w gazie, jest wprost proporcjonalną do temperatury:

$$(K + k) : (K_1 + k_1) = T : T_1,$$

a że
przeto

$$K : K_1 = T : T_1,$$

$$k : k_1 = T : T_1,$$

(30) więc

$$\frac{K}{k} = C, \text{ gdzie } C = \text{stałej}.$$

Z drugiej strony K jest w niezależnym od temperatury stosunku do całkowitej energii atomowej, t. j.

$$(31) \quad \frac{K}{\mathfrak{E}} = C'.$$

Ponieważ zaś kinetyczna energija postępowego ruchu jest proporcjonalna do absolutnej temperatury, a więc na mocy (30) i (31)

$$k : k_1 = T : T_1 \quad \text{i}$$

$$\mathfrak{E} : \mathfrak{E}_1 = T : T_1.$$

(32)

$$\text{Ztąd } (\mathfrak{E} - k) : (\mathfrak{E}_1 - k_1) = T : T_1.$$

¹⁾ Nie podobna bowiem, jak na to słusznie O. E. MEYER zwraca uwagę (*Die kinetische Theorie der Gase*. S. 96) identyfikować $\Sigma \frac{mv^2}{2}$ z \mathfrak{E} , co czyni NAUMANN w *Ann. Chem. Pharm.* 1867. Tom CXLII, str. 284, w *Grundriss der Thermochemie* 1869. Str. 40 i 41, wreszcie w *Allgemeine und physikalische Chemie* 1877, str. 279.

Całkowita zaś energija atomowa \mathcal{E} bez kinetycznej k równa się potencyjalnjej energii systematu

$$\mathcal{E} - k = \sum \frac{\mu m' m''}{r_0} - \sum \frac{\mu m' m''}{r} .$$

Podstawienie tego wyrażenia w proporcycję (32) daje nową zależność:

$$\sum \left(\frac{\mu m' m''}{r_0} - \frac{\mu m' m''}{r} \right) : \sum \left(\frac{\mu m' m''}{r_1} - \frac{\mu m' m''}{r} \right) = T : T_1 ,$$

która, w porównaniu z (30), pozwala napisać:

$$\frac{k}{\sum \left(\frac{\mu m' m''}{r_0} - \frac{\mu m' m''}{r} \right)} = \frac{k_1}{\sum \left(\frac{\mu m' m''}{r_0} - \frac{\mu m' m''}{r} \right)} = C'' \quad (33)$$

i wyraża twierdzenie:

IX. *Kinetyczna energija systematu atomów pozostaje w stałym stosunku do jego energii potencyjalnjej.*

Ponieważ suma tych dwóch form dzielnosci jest nam znana

$$\mathcal{E}_T = LQ ,$$

stosunek zaś pomiędzy nimi jest (IX) wielkością stałą, potrzebujemy go przeto oznaczyć tylko dla pewnej, dowolnie obranej temperatury; niechaj nią będzie temperatura absolutnego zera. Przy -273°C :

$$\frac{-\sum \frac{mv_0^2}{2}}{\sum \frac{\mu m' m''}{r_0} - \sum \frac{\mu m' m''}{r_0}} = \frac{0}{0} = n .$$

Otrzymany rezultat jest wielkością nieokręsloną; aby jęj uniknąć, zastąpmy $-\sum \frac{mv_0^2}{2}$ przy pomocy równania (23) przez wielkość $L''Q - \frac{\mu m' m''}{r_0}$ a w mianowniku $\frac{\mu m' m''}{r_0}$ na podstawie (25 a) przez $L''Q$;

$$n = \frac{L''Q r_0 - \mu m' m''}{L''Q r_0 - \mu m' m''} .$$

Skracając mianownik i licznik, otrzymamy

$$n = 1 .$$

Stosunek ten, jak dowiedziono, jest niezalezny od temperatury; można więc ogólnie napisać równanie

$$\frac{\sum \frac{mv^2}{2}}{\sum \frac{\mu m' m''}{r_0} - \sum \frac{\mu m' m''}{r}} = 1 , \quad (34)$$

które wyraża twierdzenie następujące:

X. *Energija kinetyczna atomów, składających cząsteczkę, jest równą przy wszystkich temperaturach energii ich potencyjalnjej.*

Łącząc twierdzenie to z równaniem (23)

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} = \Sigma \frac{\mu m' m''}{r} - L'Q,$$

będącym analitycznym warunkiem istnienia cząsteczki, otrzymuje się

$$(35) \quad \Sigma \frac{mv^2}{2} = \frac{L''Q - L'Q}{2},$$

$$(36) \quad \Sigma \frac{\mu m' m''}{r} = \frac{L''Q + L'Q}{2}.$$

Ztąd wynika

$$(III) \quad \Sigma \frac{mv^2}{2} + \Sigma \frac{\mu m' m''}{r} = L''Q = \text{Const.}$$

Formuła 13

Formuły te zawierają w sobie następujące twierdzenia:

XI. *Wewnętrzna kinetyczna energija systemu atomów mierzy się przy każdej temperaturze połową pracy cieplnej, potrzebnej aby doprowadzić cząsteczkę do tej temperatury, poczynając od absolutnego zera.*

XII. *Funkcyja sił atomów mierzy się przy każdej temperaturze połową sumy: całej pracy cieplnej, potrzebnej aby doprowadzić cząsteczkę od zera do dysocjacji, oraz tej pracy cieplnej, jaka się zużywa, gdy się temperatura cząsteczki podnosi do temperatury rozpadu.*

XIII. *Arytmetyczna suma funkcji sił i energii kinetycznej jest przy każdej temperaturze wielkością stałą i równą całkowitej pracy, potrzebnej aby podnieść temperaturę cząsteczki od zera absolutnego do temperatury dysocjacji.*

Z formuł powyższych wyprowadzić także można stosunek, w jakim powiększają się prędkości atomów jakoteż ich promienie wodzące wraz ze wzrastaniem temperatury:

$$\frac{\mu m' m''}{r_1} = \frac{L''Q_1 + L'Q_1}{2}$$

możemy napisać dla jednego atomu m' przy pewnej temperaturze T . Ztąd

$$(37) \quad r_1 (L''Q_1 + L'Q_1) = 2 \mu m' m''$$

Podstawiając dla $L''Q_1$ i $L'Q_1$ odpowiednie wielkości, będziemy mieli:

$$(38) \quad r : r_1 = (2 T_D - T) : (2 T_D - T_1).$$

Ztąd okazuje się, że, jeżeli $T < T_1$, to

$$r < r_1;$$

ponieważ

$$T_D - T_1 < T_D - T.$$

Co do prędkości, to mieć będziemy

$$\Sigma mv^2 = L''Q - L'Q,$$

$$\Sigma mv_1^2 = L''_1 Q - L'_1 Q;$$

ztąd

$$v^2 : v_1^2 = (L''Q - L'Q) : (L''_1 Q - L'_1 Q).$$

Podobnie, jak wyżej, wynika ztąd

$$(39) \quad v^2 : v_1^2 = T : T_1.$$

Dla dwuatomowej cząsteczki otrzymamy:

$$r_1 = \frac{2\mu m' m''}{l' Q_1 + l' Q'} \quad (40)$$

Z równania pierwszego (I) wyprowadzono dla a , wzór

$$a' = \frac{\mu m' m''}{2 l' Q'} \quad (41)$$

Porównując formuły (40) i (41) widzimy, że

$$a = r, \text{ gdy } l' Q' = 3 l' Q', \text{ t. j. gdy}$$

$$T = \frac{2}{3} T_D.$$

Wynika ztąd również, że

$$a : r = (l_1 Q_1 + l' Q') : 4 l' Q' \quad (42)$$

Ponieważ powyższe twierdzenie (X) i wnioski zzeń wyprowadzone uważamy za bardzo ważne, dowiedzimy go zatem odmienną jeszcze drogą.

Z własności ruchu eliptycznego wypada, że

$$\frac{\pi a b}{z} = \frac{\varphi b^2}{2 a \omega} = c,$$

gdzie a i b są półosiami elipsy, z czasem obiegu, ω oznacza prędkość kątową, c stałą wielkość, φ przyspieszenie. Ztąd

$$2 \pi a^2 \omega = z \varphi b \quad (43)$$

Wprowadźmy teraz w to ogólne równanie warunek, przy którym droga przebiegana staje się kołem, a zatem $a = b = r$; warunkiem takim będzie:

$$\omega = \frac{v}{r}.$$

Biorąc te zależności w rachubę, zarówno jak:

$$z_1 = 2\pi \sqrt{\frac{a_1^3}{\mu m''}}, \quad (44)$$

otrzymamy

$$\left. \begin{aligned} \frac{v^c}{r_1} &= \frac{\mu m'' \sqrt{a_1^3}}{a_1^3 \sqrt{\mu m''}} \quad (a) \quad \text{i} \\ v_1 &= \frac{\mu m'' \sqrt{a_1^3}}{a_1^2 \sqrt{\mu m''}} \quad (b) \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Ztąd

$$\frac{m' v_1^2}{2} = \frac{\mu m_1 m''}{2 a_1}$$

a zatem (zob. 41)

$$\frac{m' v_1^2}{2} = l' Q_1 \quad (46)$$

Podstawmy tę wielkość w równanie (26); wykaże się

$$(47) \quad r_1 = \frac{2 \mu m' m''}{l'' Q_1 + l' Q_2},$$

co w połączeniu z równaniem (45a) daje

$$\frac{m' v_1^2}{2} = \frac{16 (l' Q_2)^3}{(l'' Q_1 + l' Q_2)^2} \text{ t. j. (zob. 46)}$$

$$l' Q_2 = \frac{16 (l' Q_2)^3}{(l'' Q_1 + l' Q_2)^2}.$$

Równanie to, rozwiązane względnie do $l' Q_2$, daje nam wypadek następujący:

$$l' Q_2 = \frac{l'' Q_1}{3} \text{ t. j. } T = \frac{2}{3} T_D.$$

Wniosek ten jest zgodny z rezultatem (42). Idźmy jednak dalej: wyrażenie (47) można przedstawić w następującej formie:

$$r_1 = \frac{2 \mu m' m''}{l'' Q_1 + \frac{l'' Q_1}{3}} = \frac{3 \mu m' m''}{2 l'' Q_1};$$

energija więc potencyjalna mieć będzie przy temperaturze $\frac{2}{3} T_D$ kształt

$$\frac{\mu m' m''}{r_{1,0}} - \frac{\mu m' m''}{r_{1,(\frac{2}{3} T_D)}} = l'' Q_1 - \frac{2}{3} l'' Q_1 = \frac{l'' Q_1}{3}$$

Ostatecznie

$$\frac{\mu m' m''}{r_{1,0}} - \frac{\mu m' m''}{r_{1,(\frac{2}{3} T_D)}} = l'' Q_1.$$

Energija zaś kinetyczna w cząsteczce o temperaturze $\frac{2}{3} T_D$, jest, na podstawie równania (46), wielkością wzoru

$$\frac{m v_1^2}{2} = l'' Q_1.$$

Otrzymując dla energii potencyjlnéj i kinetycznéj wzory identyczne, wnioskujemy, że stosunek energii potencyjlnéj przy temperaturze $T = \frac{2}{3} T_D$ do energii kinetycznéj równa się jedności ponieważ zaś stosunek ten jest wielkością niezależną od temperatury, przeto:

X. *Energija kinetyczna każdego atomu w cząsteczce równa się przy wszelkiéj temperaturze jego energii potencyjlnéj.*

10. Rozpatrywaliśmy poprzednio równania, jakie otrzymujemy na podstawie prawa NEWTONA i zasad termodynamiki dla cząsteczki, istniejącej jako całość, ogrzewanej oraz rozpadającej się. Mieliśmy dotychczas dwa przypadki:

$$v_{11}^2 < \frac{2 \mu m'}{r_{11}} \text{ oraz}$$

$$v_{11}^2 = \frac{2 \mu m'}{r_{11}},$$

pozostaje przeto do rozpatrzenia, czy matematycznie możliwy warunek:

$$v_{ii}^2 > \frac{2\mu m'}{r_{ii}} \quad (48)$$

jest téż i fizycznie możliwym, i jakie, jeżeli tak jest, odpowiada mu fizyczne zjawisko ¹⁾.

Wiadomo, że formuły wyprowadzone, po większej części przez CLAUSIUSA ²⁾, dla ciśnienia gazów, dla średniej prędkości jego cząsteczek, dla stosunku jego ciepłków właściwych, dla średniej wolnej drogi każdej cząsteczki, dla wewnętrznego tarcia i przewodnictwa cieplnego gazów, dalej formuły CLERK MAXWELLA ³⁾ dla najprawdopodobniejszych wartości prędkości cząsteczkowych zgadzają się w ogóle z doświadczeniem tém więcej, im dany gaz bardziej zbliża się do stanu idealnego gazu. Zwykle więc gazy, dla których prawa GAY-LUSSAC'A i BOYLE'A mają tylko przybliżoną ścisłość, nie pozwalają przyjmować w całej jej rozciągłości podstawowej hipotezy kinetycznej teorii gazów, t. j. postępowego ruchu cząsteczek i nieskończenie małej kohezji. Niejedno już podano na ten fakt objaśnienie ⁴⁾. Najprawdopodobniejszym zdaje się być to, które podają HORSTMANN ⁵⁾, poniekąd van der WAALS ⁶⁾, CLERK MAXWELL ⁷⁾, szczególnie jednak RECKNAGEL ⁸⁾, a mianowicie: że cząsteczki gazu, zbliżywszy się odpowiednio, wywierają na siebie pewne działanie, którego natężenie było zupełnie nieznaczące w dalszym oddaleniu, i które zmusza je do zmiany kierunku ich ruchu; drogi przebiegane przez cząsteczki są to przeto linie proste, połączone po końcach ostrzymi łukami. Przypuszczeniom tym odpowiada obok załączony schemat ⁹⁾ (fig. 1).

Hipoteza ta ma jednak swą słabą stronę: zmusza mianowicie do przyjmowania odpychania w gazach, co sprzeciwia się znanym doświadczeniom JOULEA i THOMSONA ¹⁰⁾, i pozbawia zarazem kinetyczną teorię gazów jedną z największych jej zalet, a mianowicie: uczynienia niepotrzebnym pojęcia o odpychaniu między-cząsteczkowym ¹¹⁾.

Tu właśnie zastosować chcemy wniosek wprost z poprzednich równań wynikający. Gdy atomy pewnej cząsteczki gazu z elips przeszły na parabole, wtedy, ponieważ przy dalszym ogrzewaniu odbiegają one od siebie po linii prowadzącej do nieograniczonego odbiegają przeto funkcja ich sił coraz się zmniejsza, dzielność zaś kinetyczna coraz się zwiększa; tym sposobem warunek, który spowodował nastąpienie dysocjacji:

$$\sum \frac{mv^2}{2} = \sum \frac{\mu m' m''}{r}$$

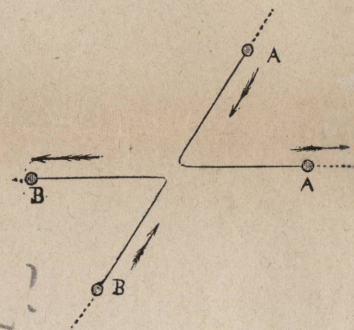


Fig. 1.

¹⁾ Istnienia komet, biegnących po hyperbolach, dotychczas nie dowiedziono.

²⁾ *Abhandlungen* 1867. Tom II. Str. 229, 260 i 277.

³⁾ *Phil. Mag.* 1860. Ser. 4. V. 19, str. 22.

⁴⁾ Zob. ich zestawienie w O. E. MEYERA, *Kinetische Theorie der Gase* 1877. str. 76—82.

⁵⁾ *Ann. Chem. u. Pharm.* 1868. Supplbd. VI. S. 53.

⁶⁾ *Poggend. Annalen.* 1873. Ergänzungsbd. I.

⁷⁾ *Phil. Mag.* Ser. 4. V. 35. str. 211.

⁸⁾ *Pogg. Ann.* Ergänzungsbd. V. S. 563.

⁹⁾ Zob. BRIOT, *Mechanische Wärmetheorie* (w niem. wyd.) S. 172.

¹⁰⁾ Zgodnie téż odrzucają O. E. MEYER (*Pogg. Annalen* Bd. 148. S. 239; *Kinetische Theorie der Gase* S. 162) RÜHLMANN (*Mechanische Wärmetheorie* Bd. II. S. 119) i STEFAN (*Sitzungsberichte der Wiener Akademie* Bd. 65. (2), hipotezę MAXWELLA i każde inne przypuszczenie o odpychaniu.

¹¹⁾ Zob. CLERK MAXWELL *Materyja i Ruch* §. 97: (*Przyroda i Przemysł*, Tom VII, str. 578).

już miejsca obecnie mieć nie będzie; zastąpi go:

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} > \Sigma \frac{\mu m' m''}{r}.$$

W innej cząsteczce tego samego gazu zaszły zupełnie te same przemiany; tam również

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} > \Sigma \frac{\mu m' m''}{r}.$$

Przypuśćmy teraz, że atom z pierwszej cząsteczki zbliży się znacznie do atomu drugiej rozdętej cząsteczki; obydwaj te atomy, biegnąc zaraz po rozpadzie cząsteczki po paraboli, będą w następstwie zataczały *hyperbole*. Zbliżając się do siebie z wielką, jak na swe wymiary, prędkością, nie połączą się powtórnie w stałą cząsteczkę, gdyż

$$\Sigma \frac{mv^2}{2} > \Sigma \frac{\mu m' m''}{r},$$

a natomiast *zakręślą ostry łuk hyperboliczny*. Doprowadza to do wniosku, że właśnie dla tego, iż dwa spotykające się atomy, obdarzone bardzo znaczną dzielnością kinetyczną, przyciągają się według prawa NEWTONA, muszą one, zmieniawszy nieco kierunek swego biegu, oddalić się znów z wielką szybkością. Przed zbliżeniem się biegły one mianowicie w kierunku linii asymptotów AB oraz $A'B'$; (fig. 2.) zbliżywszy się, zataczą łuki hyperboliczne około ognisk F i F' i znów

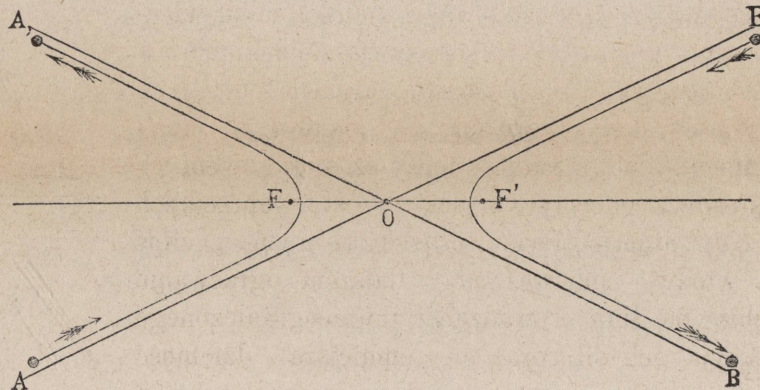


Fig. 2.

odbiegną po hyperboli, której ramiona w miarę oddalania się atomów, a zatem w miarę zmniejszania się siły przyciągania, coraz bardziej zbliżają się swym kształtem do *linij prostych*.

Przypuszczenie tego rodzaju wynika z poprzednich równań; to też w zupełnej ściśłości stosuje się ono do atomów cząsteczki, która się rozpadła. Ze względu jednak na to, że atom tego rodzaju niczem nie różni się od cząsteczki, jak tego najlepszy przykład mamy na cząsteczce rtęci, nasuwa się przypuszczenie, że i

XIV. Cząsteczki każdego gazu zataczają hyperbole.

Przy oddalaniu się cząsteczek od siebie, droga, po której się poruszają, coraz mniej się różni od linii prostej; prostoliniowość zaś dróg owych jest właśnie podstawą kinetycznej teorii gazów.

11. Formuły, które powyżej rozwinięliśmy, dają możność wyciągnięcia pewnego ciekawego jeszcze wniosku.

Ponieważ, jak znaleźliśmy,

$$\Sigma \frac{\mu m' m''}{r} = \frac{L'Q + LQ}{2},$$

$$\frac{\mu m' m''}{r} = \frac{L'Q + LQ}{2}$$

A. B. B.

wynika przeto dla całkowitej sumy przyciągania, działającego w cząsteczce, wzór:

$$\Sigma \frac{\mu m' m''}{r^2} = \frac{(L'Q + L'Q)^2}{4\mu m' m''} \quad (49)$$

Zważywszy, że równanie to łatwo przemienić w następujące:

$$\Sigma \frac{\mu m' m''}{r^2} = \frac{[M. s_1 \cdot \frac{1}{A} (2 T_D - T)]^2}{4\mu m' m''},$$

dochodzi się do ciekawego wniosku, że

$$\Sigma \frac{\mu m' m''}{r^2} = 0 \quad \text{kiedy}$$

$$T = 2 T_D.$$

Inaczej mówiąc:

XV. Kiedy gaz, zdysocjowany T_D zostaje ogrzany do temperatury $2 T_D$, wówczas składa się on z pojedynczych atomów, których oddalenia wzajemne tak są znaczne, że wzajemnie tak są znaczne, że wzajemne przyciąganie ich jest zerem.

Gaz taki byłby doskonalszym od tych idealnych gazów, do których zbliżają się własnościami swemi tlen, wodór, azot i kilka innych ciał; doskonalszym o tyle, że ciepło, doprowadzone doń, zostałoby zużyte jedynie na powiększenie chyżości prostoliniowego ruchu składających go punktów materyjalnych, t. j. atomów. Gaz więc taki dla odróżnienia nazwać by można idealnie doskonałym ¹⁾.

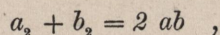
12. Wystawmy sobie w przestrzeni dwa atomy m i m' w pewnym skończonym oddaleniu. Jeżeli atom m' miał pewną prędkość v_0' , poprzednio nadaną, której kierunek różni się od kierunku przyciągania $m'm''$ o pewien kąt, wówczas atom m' podąży, przy odpowiedniej prędkości, po elipsie, mającej w ognisku atom m , a prędkość v' , z jaką atom m' na elipsie poruszać się będzie, okaże się większą, niż nią była przed chwilą rozpoczęcia się działania przyciągania. Taki przeto przebieg zjawiska będzie wprost przeciwnym temu, które, stosownie do miana, nadanego przez SAINTE-CLAIRE-DEVILLA, zwiemy *dysocjacyją*. Względ ten usprawiedliwia, jak sądzimy, nazwę *assocjacyi* (cząsteczki), jaką tego rodzaju czystej syntezy naddawać będziemy.

Odosobniona assocjacyja atomów nigdy w przyrodzie zajść nie może, jak zachodzi odosobniona dysocjacyja cząsteczek; musi ją poprzedzić rozpad tych cząsteczek, z atomów których mają się utworzyć nowe cząsteczki. Zjawiska przeto termiczne, jakie przy tym procesie zachodzą

¹⁾ Ze wszelkimi zastrzeżeniami i jako czysty domysł podajemy myśl, że gaz taki możeby się niezmiernie różnić od godnego uwagi stanu materyi gazowej, jaki opisał w 1880 r. CROOKES (choć już przed nim badali go HERTZFELD i GOLDSTEIN) i nazwał „materyją promienistą“. W samej rzeczy: nizkie ciśnienia znakomicie obniżają temperaturę dysocjacyi. Dowiodły tego doświadczenia LEMOINIA nad jodowodorem (*Ann. de Chim. et de Phys.* 1877, V, T. XII, p. 196), doświadczenia DEVILLA i TROOSTA nad gęstością N_2O_4 (*Comptes Rendus* 1878, T. 86, p. 1395), oraz NAUMANNA nad ténże ciałem (*Berichte d. deutsch. ch. Ges.* 1878, XI, 2045), zarówno jak najnowsze badania CRAFTS'A nad jodem (*Compt. Rend.* T. 92, p. 39). Jak łatwo obliczyć, temperaturę dysocjacyi jodu jest mniej więcej przy ciśn. 1 atm. 1850°C. (*Berichte*, 1880, XIII, 1051); tymczasem przy ciśnieniu 0,1 atm. temperaturę końca rozpadu było 1350°C; ztąd widać, jak dalece obniży się temperatura rozpadu, gdy użyjemy ciśnienia 0,000001 atm., jak podaje CROOKES. Pod tym względem, myśl tu rzucona zgadza się z doświadczeniem, zarówno jak i z tén spostrzeżeniem CROOKESA, że materyja promienista rozchodzi się w kierunkach linii prostych; dalszych jednak wniosków wyciągać z niej nie można, póki doświadczenia, nad tym przedmiotem wykonane, dokładniejszych danych nie dostarczą.

dzą, pokrywają zjawiska cieplne, wynikające z rozpadu, lub przez nie zostają pokryte i doświadczanie jedynie wypadkowych danych dostarczyć jest w stanie. Aby przeto mózdz oznaczyć formę, jaką nadamy zasadniczemu równaniu (I), aby stosowało się do asocjacji, zastanówmy się najprzód, jaką odgrywa ona rolę w najzwyczajniejszym zjawisku chemiczném, w metatezie.

Schematem metatezy będzie (w pisowni chemicznej):



jeżeli brać będziemy pod uwagę najprzód cząsteczki dwuatomowe.

Jak to wskazuje schemat metatezy, zachodzą w niej dwie dysocjacje, od siebie odmienne i dwie identyczne asocjacje. Jeżeli też Q_{ab} oznaczać będzie ilość ciepła, jaką wydziela asocjacja cząsteczki ab , Q_{bb} i Q_{aa} ilości ciepła, pochłaniane przez rozpad cząsteczek aa i bb , Q ilość ciepła, którą daje doświadczenie, to według praw Termochemii

$$(50) \quad 2Q = 2Q_{ab} - Q_{aa} - Q_{bb}.$$

Równanie (50) dowodzi, że do numerycznego obliczenia Q_{ab} oraz do wyciągnięcia ztąd wniosków co do przebiegu asocjacji, należy przedewszystkiém znaleźć drogę, któraby pozwoliła Q_{aa} i Q_{bb} określić niezależnie od tego równania.

Niechaj R' oznacza różnicę energii kinetycznej i funkcji sił dla tworzącej się cząsteczki ab ; R'' i R''' też samą wielkość dla dawnych cząsteczek aa oraz bb , wszystko przy temperaturze T . Jeżeli $L'Q$, $L'Q_{aa}$, $L'Q_{bb}$ będzie pracą ciepła, potrzebnego do doprowadzenia odpowiednich cząsteczek do temperatury dysocjacji T_D , to wedle poprzednich wywodów

$$\left. \begin{aligned} 2R' &= 2(R'_D - L'Q) \\ R'' &= R''_D - L'Q_{aa} \\ R''' &= R'''_D - L'Q_{bb} \end{aligned} \right\}$$

co zamienić można na równania następujące:

$$(51) \quad \left. \begin{aligned} -2R' &= 2L'Q \\ -R'' &= L'Q_{aa} \\ -R''' &= L'Q_{bb} \end{aligned} \right\}.$$

Dla tego też:

$$(52) \quad - \left\{ 2R' - (R'' + R''') \right\} = 2L'Q - L'Q_{aa} - L'Q_{bb}.$$

Lecz czém jest Q ? Q jest to różnica pomiędzy ilością pracy, wytworzonej przez oziębianie dwóch nowych cząsteczek od T_D do T z jednej strony, a ilością pracy, pochłoniętej przez ogrzewanie dwóch dawnych cząsteczek aa , bb od T do T_D z drugiej, wyrażona w ciepłostkach. A zatém, jeżeli N oznacza ilość reagujących cząsteczek,

$$\begin{aligned} \frac{2}{A} Q &= [2L'Q - (L'Q_{aa} + L'Q_{bb})] N \quad \text{i} \\ (53) \quad - \left\{ 2R' - (R'' + R''') \right\} N &= \frac{2}{A} Q. \end{aligned}$$

Na podstawie tego równania możnaby bezpośrednio obliczyć ilość ciepła, którą wydzielają reakcje chemiczne gazów, o ile byłyby wiadome R' , R'' i R''' , z tém naturalnie zastrzeżeniem, że proces chemiczny jest jedyném źródłem ciepła.

Możemy też wyciągnąć ztąd niektóre wnioski co do przebiegu metatezy. Przypuśćmy, że się odczyn rozpoczyna przy temperaturze T . Wystawmy sobie wówczas zbliżanie się dwóch cząsteczek; dojdzie ono do maximum wtedy, kiedy cząsteczki znajdują się na odpowiednich wierzchołkach hyperboli. Jeżeli to największe zbliżenie możliwe wystarcza, żeby przyciąganie się atomów o masie a z atomami o masie b przemogło wzajemne przyciąganie się atomów a i a , b i b , t. j. jeżeli

$$2 \sum \frac{\mu_{ab}}{r_1^2} > \sum \frac{\mu_{aa}}{r_{11}^2} + \sum \frac{\mu_{bb}}{r_{111}^2}, \quad (54)$$

wówczas zachodzi metateza.

Atomy a i b miały w dawnych cząsteczkach pewną prędkość v . Obecnie, gdy zostają nagle poddane działaniu nowego przyciągania o większym natężeniu, potencyjalna ich energija staje się większą od wartości jej w dawnych cząsteczkach, a zatem od wartości poprzedniej kinetycznej energii. Ponieważ zaś te dwie formy dzielności są sobie zawsze równe, część zatem energii potencyjalnój przejdzie w kinetyczną. Oto jest przyczyna, dla czego reakcja exotermiczna ¹⁾ wydziela mechaniczną energiję w formie ciepła, ruch bowiem atomowy sam przez się jest formą ciepła.

Dla tego też żadna endotermiczna reakcja nie może zachodzić bez współudziału siły zewnętrznej.

Wyjaśnia się w ten sposób zjawisko, polegające na tém, że niektóre gazy działają na siebie przy wyższej temperaturze, podczas gdy w niższej żadnego nie okazują chemicznego działania. Przy niższych bowiem temperaturach oddalenie wierzchołków hyperboli jest większe, niż przy wyższych; przyciąganie więc w kierunku ab , ab jest słabsze, niż atrakcyja działająca pomiędzy atomami aa i bb i wówczas cząsteczka a_2 zachowa się względem cząsteczki b_2 jak dwie cząsteczki jednego i tego samego gazu. Dalej wyjaśnić można dla czego pewne gazy, np. wodór i tlen, wodór i chlor, łączące się gwałtownie w wysokiej temperaturze, w niższej działają na siebie bardzo powolnie: chociaż bowiem średnia prędkość postępowego ruchu cząsteczek nie jest dostatecznie wielką, aby wierzchołki hyperbol były w oddaleniu, koniecznym dla wywołania metatezy, pewna część jednak cząsteczek, dająca się obliczyć nawet na podstawie rachunku prawdopodobieństwa i prawa CLERK-MAXWELLA, wymaganą szybkość i odpowiednie oddalenie środków podczas największego zbliżenia się osiągnęła. Ta więc tylko część ulegnie chemicznej przemianie, i całkowita reakcja zachodzi w skutek tego bardzo powolnie.

13. Zasadnicze poglądy na przebieg zjawisk chemicznych i na warunki mechaniczne, przy których zachodzą, wyłożone w poprzedzających uwagach, dają możność objaśnienia podstawowych praw termochemii.

Według tych poglądów, siły działające przy chemicznych przemianach składają się jedynie z dwóch sił, dobrze znanych w dynamice: Newtonowskiego wszechświatowego przyciągania oraz siły żywój. Według zaś mechanicznej teorii ciepła, ciepło jest jedynie skutkiem *ruchu* cząsteczek i atomów, i wszelki przyrost tego ruchu odpowiada zupełnie równoważnemu temuż wydzieleniu się ciepła; dynamika wreszcie uczy, że przyrost kinetycznej energii jakiegokolwiek systematu jest miarą pracy, wykonanej podczas przemiany. Dochodzi się przeto do wniosku:

XVI. Ilość ciepła, wydzielanego przy jakiegokolwiek reakcji, mierzy summę pracy chemicznej, jaka przy tym odczynie dokonana została.

¹⁾ Zob. BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique, fondée sur la Thermochemie*. T. II, p. 19.

Opieraliśmy się powyżej na równaniu

$$d \frac{1}{2} \sum mv^2 = d LF,$$

które inaczej napisać możemy, gdy istnieje funkcja sił V , w formie następującej:

$$d \frac{1}{2} \sum mv^2 = \sum (Xdx + Ydy + Zdz) .$$

Ponieważ zaś

$$X = -\frac{dV}{dx}, \quad Y = -\frac{dV}{dy}, \quad Z = -\frac{dV}{dz}$$

przeto

$$d \frac{1}{2} \sum mv^2 = dV. \quad (55)$$

V jednak jest funkcją współrzędnych i od nich tylko zależy, a zatem przyjmuje, niezależnie od czasu i od przemian pośrednich pomiędzy dwoma stanami, zawsze jedną i tę samą wartość, ile razy systemat powróci do pierwotnego stanu. Zależności te mają miejsce dla cząsteczek gazów, gdyż przyciąganie, działające według prawa NEWTONA, należy do rzędu sił, mających funkcję sił. Wnosić przeto ztąd musimy, tworząc sumę równań powyższych dla wszystkich cząsteczek pewnego gazu, że:

XVII. Gdy systemat ciał prostych lub złożonych, znajdujący się w określonych warunkach, podlega chemicznym zmianom, które mogą go doprowadzić do nowego stanu, nie wywołując żadnego mechanicznego skutku na zewnątrz, wówczas ilość ciepła, wydzielona lub pochłonięta przez owe zmiany, zależy wyłącznie od końcowego i początkowego stanu systematu; pozostaje ona niezmienną bez względu na istotę oraz porządek stanów pośrednich.

Jeżeli uważać będziemy powinowactwo chemiczne za przyciąganie Newtonowskie, to możemy wnosić *a priori*, że przy działaniu rozmaitych sił przyciągających, ta cząsteczka będzie się musiała najprzód utworzyć, której atomy najsilniej się będą przyciągały. Przy tworzeniu się tej właśnie cząsteczki zajdzie oczywiście najznacześniejsze powiększenie się energii potencjalnej, a zatem i największy przyrost dzielności kinetycznej, mówiąc innymi słowami, najwięcej wydzieli się ciepła. Ztąd wniosek, że:

XVIII. Każda przemiana chemiczna, dokonana bez współudziału siły zewnętrznej, dąży do wytworzenia ciała lub systematu ciał, które wydzieli najwięcej ciepła.

Wystawmy sobie dwie cząsteczki *aa* i *bb* w pewnej odległości; jeżeli przyciąganie pomiędzy atomami dwóch tych cząsteczek jest silniejszym od przyciągania się atomów mogących się wytworzyć cząsteczek *ab*, *ab*, które to ostatnie jedynie spowodować może nastąpienie meta-tezy, wówczas reakcja nie nastąpi; w przeciwnym zaś razie oddziaływanie oczywiście będzie miało miejsce i to z wydzieleniem ciepła; można więc powiedzieć:

XIX. Każdy odczyn chemiczny, mogący zajść bez współudziału siły zewnętrznej i bez pracy wstępnej, następuje koniecznie, o tyle, o ile wydzieli ciepło.

Twierdzenie, że ilość ciepła, wydzielonego przy syntezie jest równą ilości ciepła, pochłoniętego przy rozkładzie, zostało dowiedzione przez Termochemię i może być również przewidywane na podstawie powyżej wyłożonych poglądów na mechanikę asocyjacji i rozpadu.

Aby okazać, jak ściśle się wiążą prawa Termochemii z pojęciami, stanowiącymi ośnowę niniejszej pracy, formułowaliśmy ostateczne wnioski naszych rozumowań w niniejszym ustępie dosłownie tak samo, jak wyraża je BERTHELOT w swém dziele, ważném dla termochemii ¹⁾. Są to zasady:

¹⁾ *Essai de Mécanique chimique, fondée sur la Thermochemie.* 1879. T. I, p. XXIX, XXVIII. Względem owych trzech zasad zobacz: *Annales de Chimie et de Physique* (4) T. VII p. 292, (1865); tamże (4), T. VI, p. 294 (1865); tamże (4) T. XVIII, p. 103 i tamże (5) T. IV, p. 52.

- 1) pracy cząsteczkowej;
- 2) równoważności cieplnej przemian chemicznych;
- 3) pracy największej możliwej (maksymalnej).

Inne, liczne i rozmaite twierdzenia téj nauki stanowią logiczne następstwo podstawowych jej zasad. Nie ma więc tymczasem potrzeby bliższego ich rozważania z teoretycznego punktu widzenia. Natomiast zamierzamy w innéj pracy zająć się matematyczném rozpatrzeniem niektórych pierwszorzędných thermochemicznych zagadnień, o ile dadzą się one roztrząsać na podstawie rozwiniętych powyżej teoretycznych poglądów.

14. Podamy tu przedewszystkiém kilka uwag, tyczących się obliczenia niektórych wielkości, jakie na zasadzie powyżej wyprowadzonych równań otrzymać można dla pierwiastków ruchu atomowego, poczem podane zostaną właściwe liczbowe wypadki.

I. Prędkość atomowa średnia z jednego obiegu jest wielkością, którą w bezwzględnych miarach (jak poniżej, w metrach na sekundę) i dla wszystkich cząsteczek rozmaitych gazów obliczyć możemy. Ponieważ

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \mathfrak{E},$$

przeto dla dwuatomowych cząsteczek o dwóch identycznych atomach

$$v = \sqrt{\frac{\mathfrak{E}}{2m}}.$$

\mathfrak{E} obliczyć możemy na zasadzie stosunku $\frac{\mathfrak{E}}{E} = s$ i wielkości $E = \frac{MG^2}{2}$, gdzie M , które $= 2m$, oznacza masę cząsteczki, G zaś prędkość cząsteczki w metrach, obliczoną według znanéj formuły CLAUSIUSA. A zatem

$$v = G \sqrt{\frac{s}{2}}. \quad (56)$$

Rozpatrzmy teraz cząsteczkę, złożoną z dwóch atomów o nierównych masach m' i m'' . Wówczas

$$v_1 : v_2 = m'' : m'.$$

Ztąd

$$\begin{aligned} \frac{m' v_1^2}{2} : \frac{m'' v_2^2}{2} &= m'' : m' \quad \text{i} \\ \Sigma \frac{mv^2}{2} : \frac{m' v_1^2}{2} &= M : m' . \\ \frac{m' v_1^2}{2} &= \Sigma \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{m''}{M} . \end{aligned} \quad (57)$$

Wzajemny stosunek względnych ciężarów atomowych, jakie podaje chemija, jest równym stosunkowi rzeczywistych ich mas; prędkość zatem v_1 obliczyć można w bezwzględnych miarach.

Rozpatrzmy teraz równanie (36) w zastosowaniu do cząsteczki $m'm''$. Równanie to

$$\Sigma \frac{\mu m' m''}{r} = \frac{1}{2} (L'' Q + L' Q) \quad (36)$$

rozwinięte brzmieć będzie:

$$\frac{\mu m' m''}{r_1} + \frac{\mu m' m''}{r_2} = \frac{1}{2} (L'' Q + L' Q), \quad \text{jeżeli}$$

r_1 i r_{11} oznaczają odległości atomów m' i m'' od środka ciężkości cząsteczki. Z własności jednak środka tego wynika, że

$$r_1 : r_{11} = m'' : m' , \text{ z kąd}$$

$$r_1 = \frac{m'' r_{11}}{m'} ;$$

dla tego też otrzymuje się, podstawiając

$$\mu m'^2 r_1 + \mu m' m'' r_{11} = r_1^2 \cdot \frac{m'}{m''} \cdot \frac{L'' Q + L' Q}{2} ,$$

a ztąd niewiadomą r_1 określamy jak następuje:

mnożąc równanie przez $\frac{m''}{m' r_1}$, otrzymuje się

$$\mu m' m'' + \mu m''^2 = r_1 \left(\frac{L'' Q + L' Q}{2} \right) ;$$

ztąd zaś

$$r_1 = \frac{2 \mu m'' (m' + m'')}{L'' Q + L' Q} \quad \text{albo też}$$

$$(58) \quad r_1 = \frac{2 \mu m' m''}{(L'' Q + L' Q) \frac{m'}{M}}$$

Przy trzy, cztery, i t. d. atomowych cząsteczkach następuje się wątpliwość. Jeżeli bowiem przypuszczać będziemy, że np. w cząsteczce wody H_2O oba atomy H_2 znajdują się wciąż na krańcach jednej i tej samej osi w równej odległości od atomu tlenu O , wówczas dla prędkości atomów wodoru otrzymamy pewne *maximum*, zaś dla atomu tlenu *minimum*, równe zero; przypuszczając zaś, że atomy wodoru biegają razem obok siebie, otrzymamy dla ich prędkości *minimum*, dla atomu zaś tlenu prędkość *maximum*. Tak więc dla takich cząsteczek dać można tylko pewne granice, pomiędzy którymi zawiera się prawdziwa prędkość atomu.

Pozostałe pierwiastki ruchu atomów mogą być wyrażone tylko w liczbach stosunkowych, gdyż mając masy atomowe jedynie w liczbach względnych, dla rozmiarów cząsteczek liczb bezwzględnych otrzymać nie podobna.

Za przykładem COOKE'A zwiemy ciężar atomu wodoru *mikrokrytem*; otrzymamy więc energię atomową w mikrokrytometrach na sekundę; promienie wodzące (r), półosie (a , b) elips, obwód jej (B) we względnych miarach, które nazwiemy *mikrometrami*; ekscentryczność (ϵ) elipsy w liczbie, czas obiegu (Z) w częściach sekundy. Dane poniższe obliczono przy $0^\circ C$, t. j. przy 273° absolutnych. Dla niektórych ciał płynnych przy $0^\circ C$, (jak np. H_2O , Br_2) podane cyfry mają tylko fikcyjne znaczenie, i łatwo mogą posłużyć do obliczenia liczb prawdziwych dla wyższych temperatur. Dla porównania przytaczamy niekiedy dane, do których doszła kinetyczna teoria gazów; cyfry takie odznaczamy gwiazdką. Następujące formuły były użyte przy obliczeniach:

$$(29) \quad a_1 = \frac{\mu m' m''}{2 L' Q_1}$$

$$(58) \quad r_1 = \frac{2 \mu m' m''}{(L'' Q + L' Q) \frac{m'}{M}}$$

$$b = \frac{r^2}{a}$$

$$B = \pi(a + b); \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{a^2 \sim b^2}{a^2}}$$

$$Z_1 = 2\pi \sqrt{\frac{a_1^3}{\mu m''}}, \quad (44)$$

$$Z_1 = \frac{\pi \mu \sqrt{m^5}}{\sqrt{2(Q_1)^3}} \quad (59)$$

Jak ztąd widać, potrzeba do obliczeń tych temperatury dysocjacji, bez znajomości której obliczenie $L'Q$ i LQ jest niemożliwem. Obliczaliśmy temperaturę tę według formuł NAUMANA z doświadczeń W. MEYERA ORAZ CRAFTS'A i C. MEYERA dla chloru, bromu i jodu w przypuszczeniu, zresztą, jak wykazali wymienieni uczeni, bardzo prawdopodobnem, że doświadczenia ich, tyczące się gęstości tych pierwiastków, dowodzą dysocjacji cząsteczek na pojedyncze atomy. Inne dane co do rozpadu wzięliśmy z prac SAINTE CLAIRE DEVILLE'A, TROOSTA i DEBRAY'A. Ubolewać wypada, że mała liczba ścisłych doświadczeń nad temperaturą dysocjacji gazów nie pozwala, choćby w przybliżeniu, obliczyć pierwiastków ruchów atomowych, jakie się odbywają w ich cząsteczkach.

Tablica prędkości ruchu atomów.

Wodór: H_2	$m' = m'' = 1$	$G = 1844^m \text{ } ^1)$ $v_{(H)} = 1018^m$	$s = 0,60 \text{ } ^2)$
Azot: N_2	$m' = m'' = 14$	$G = 492^m \text{ } ^3)$ $v_{(N)} = 274^m$	$s = 0,62$
Tlen: O_2	$m' = m'' = 16$	$G = 461^m$ $v_{(O)} = 257^m$	$s = 0,65$
Chlor: Cl_2	$m' = m'' = 35,5$	$G = 310^m$ $v_{(Cl)} = 239^m$	$s = 1,19$
Brom: Br_2	$m' = m'' = 80$	$G = 206^m$ $v_{(Br)} = 164^m$	$s = 1,27 \text{ } ^4)$

¹⁾ CLAUSIUS, *Abhandlungen*, 1867, Bd. II, S. 256.

²⁾ Wartości s są wzięte z MEYERA, *Die kinetische Theorie der Gase*, 1877, S. 94.

³⁾ Wartości G oprócz $G_{(H_2)}$ są wzięte z MEYERA, *loco citato*, S. 45—46.

⁴⁾ Obliczono z doświadczeń STRECKERA (*Wied. Ann. Phys. Chem.* N. F. Bd. XIII, S. 20. 1881).

Tlenek węgla: CO

$$\begin{aligned} m' &= 12 \\ m'' &= 16 \end{aligned}$$

$$G = 493^m$$

$$s = 0,62$$

$$v_{(C)} = 317^m$$

$$v_{(O)} = 238^m$$

Tlenek azotu: NO

$$\begin{aligned} m' &= 14 \\ m'' &= 16 \end{aligned}$$

$$G = 476^m$$

$$s = 0,65$$

$$v_{(N)} = 290^m$$

$$v_{(O)} = 254^m$$

Chlorowódór: HCl

$$\begin{aligned} m' &= 1 \\ m'' &= 35,5 \end{aligned}$$

$$G = 434^m$$

$$s = 0,58$$

$$v_{(Cl)} = 39^m$$

$$v_{(H)} = 1392^m$$

Woda: H_2O

$$\begin{aligned} m' = m'' &= 1 \\ m''' &= 16 \end{aligned}$$

$$G = 614^m$$

$$s = 1,21$$

$$v_{(H)} \begin{cases} \text{maximum} & 1433^m \\ \text{minimum} & 1351^m \end{cases}$$

$$v_{(O)} \begin{cases} \text{minimum} & 0^m \\ \text{maximum} & 169^m \end{cases}$$

Siarkowódór: H_2S

$$\begin{aligned} m' = m'' &= 1 \\ m''' &= 32 \end{aligned}$$

$$G = 444^m$$

$$s = 1,10$$

$$v_{(H)} \begin{cases} \text{maximum} & 1358^m \\ \text{minimum} & 1338^m \end{cases}$$

$$v_{(S)} \begin{cases} \text{minimum} & 0^m \\ \text{maximum} & 82^m \end{cases}$$

Dwutlenek węgla: CO_2

$$\begin{aligned} m' = m'' &= 16 \\ m''' &= 12 \end{aligned}$$

$$G = 392^m$$

$$s = 1,52$$

$$v_{(O)} \begin{cases} \text{maximum} & 401^m \\ \text{minimum} & 209^m \end{cases}$$

$$v_{(C)} \begin{cases} \text{minimum} & 0^m \\ \text{maximum} & 558^m \end{cases}$$

Podtlenek azotu: N_2O

$$\begin{aligned} m' = m'' &= 14 \\ m''' &= 16 \end{aligned}$$

$$G = 393^m$$

$$s = 1,67$$

$$v_{(N)} \begin{cases} \text{maximum} & 450^m \\ \text{minimum} & 272^m \end{cases}$$

$$v_{(O)} \begin{cases} \text{minimum} & 0^m \\ \text{maximum} & 475^m \end{cases}$$

Dwutlenek siarki: SO_2

$$\begin{aligned} m' = m'' &= 16 \\ m''' &= 32 \end{aligned}$$

$$G = 324^m$$

$$s = 1,63$$

$$v_{(O)} \begin{cases} \text{maximum} & 414^m \\ \text{minimum} & 293^m \end{cases}$$

$$v_{(S)} \begin{cases} \text{minimum} & 0^m \\ \text{maximum} & 293^m \end{cases}$$

Amoniak: NH_3

$$\begin{aligned} m' = m'' = m''' &= 1 \\ m_4 &= 14 \end{aligned}$$

$$G = 628^m$$

$$s = 1,23$$

$$v_{(H)} \begin{cases} \text{maximum} & 1172^m \\ \text{minimum} & 1064^m \end{cases}$$

$$v_{(N)} \begin{cases} \text{minimum} & 0^m \\ \text{maximum} & 228^m \end{cases}$$

Dalej są zestawione po części względne, po części absolutne liczby dla wymiarów niektórych cząsteczek gazów. Mogły one być obliczone tylko dla tych niewielu gazów, których dysocjacja cieplna szczegółowo jest zbadaną; stopień zaś ich dokładności jest takim samym,

jak ściślemi są odpowiednie doświadczenia, wykonywane w nader trudnych warunkach. Godne uwagi doświadczenia LEMOINE'A nad dysocjacyjną jodowodoru ¹⁾ nie mogły być spożytkowane z powodu braku danych o ciepłkach właściwych tego gazu; inne doświadczenia nad rozpadem, jak np. DITTE'A ²⁾ o rozpadzie selenowodoru, DEVILLE'A ³⁾ nad chlorowodorem i bezwodnikiem węglanym, CRAFTS'A ⁴⁾ nad temiż ciałami i amonijakiem, zbyt mało są szczegółowe, co się tyczy temperatur, aby dostarczyć choć przybliżonych danych. Szczegółowsze wreszcie doświadczenia WURTZA ⁵⁾ nad $C_5H_{11}Br$, $C_5H_{11}J$ i $C_5H_{11}Cl$, L. CARIUSA ⁶⁾ nad kwasem azotnym NO_3H , SAINTE CLAIRE DEVILLE'A i TROOSTA ⁷⁾ nad N_2O_4 , zresztą zupełnie dokładnie wykonane ⁸⁾, nie mogły być spożytkowane, ponieważ niewiadome są ciepłki właściwe odnośnych ciał i ponieważ gazy te, oddalając się znacznie przy niskich temperaturach doświadczeń od stanu doskonałości, nie podlegają prawom kinetycznej teorii gazów.

Tablica wymiarów cząsteczek niektórych gazów ⁹⁾.

Chlor: Cl_2

$$\begin{array}{lll} T_D = 1200 + 273^{10)} & & s = 1,19 \\ r = 1,000 & a = 0,556 & b = 1,800 \\ & B = 7,400 & \end{array}$$

$$Z = 0,000000574 \text{ sekundy}$$

(Kolo 2000000 obrotów na 1 sekundę).

Cząsteczki uderzają się każda * 6240000000 razy na sekundę.

Brom: Br_2

$$\begin{array}{lll} T_D = 1580 + 273^{11)} & & s = 1,27 \\ r = 3,942 & a = 2,142 & b = 7,258 \\ & B = 29,500 & \end{array}$$

$$Z = 0,00000289 \text{ sekundy.}$$

(Okolo 350000 obrotów na sekundę).

Jod: J_2

$$\begin{array}{lll} T_D = 1250 + 273^{12)} & & s = 1,27^{13)} \\ r = 12,200; & a = 6,850; & b = 22,000 \end{array}$$

¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique* 1877. (5) T. XII, p. 145—253.

²⁾ DITTE *Comptes Rendus* 1872, I. p. 980.

³⁾ Zob. WURTZ *Dictionnaire de Chimie* T. I, p. 1173—1176.

⁴⁾ *Comptes Rendus*, 1880. T. 90, p. 309.

⁵⁾ *Comptes Rendus* T. 62, p. 1182 (1866)

⁶⁾ *Liebigs Annalen* Bd. 169. S. 273.

⁷⁾ *Comptes Rendus*. T. 64, p. 237.

⁸⁾ NAUMANN *Ann. Chem. Pharm.* 1868 Supplbd. VI. S. 203—206; *Thermochemie* 1869. S. 62; *Allgemeine und physikalische Chemie* S. 235.

⁹⁾ Przyjęto tu za jednostkę porównawczą długość promienia wodzącego atomu chloru przy 0°C.

¹⁰⁾ *Berichte der deutschen chemisch. Gesellschaft*, XII, 1879. S. 1430; XIII, 1880, S. 397, 399—401 i inne prace WIKTORA MEYERA w XIII-tym tomie *Berichte*.

¹¹⁾ Zob. V. MEYER *Berichte* XIII. S. 405; por. CRAFTS *Comptes Rendus* T. 90, p. 183.

¹²⁾ Średnia z rezultatów CRAFTS'A (*Berichte* XIII, S. 851 i 1050) oraz TROOSTA (*Comptes Rendus*, 1880, T. 91, p. 55.

¹³⁾ Obliczone ze znalezionej przez STRECKERA (*Wied. Ann. Phys. Chem.* N. F. Bd. XIII, S. 20, 1881) $k = \frac{c_p}{c_v} = 1,294$.

$$B = 90,375$$

$$Z = 0,0000129 \text{ sekundy.}$$

(Okolo 78000 obrotów na sekundę).

W o d a: $H_2 O$

$$T_D = 2600 + 273^1)$$

$$s = 1,21$$

$$1) \text{ Jeżeli } v_{(o)} = 0^m, \text{ to } r_{(H)} = 0,0000413; a_{(H)} = 0,0000223; b_{(H)} = 0,0000764$$

$$B_{(H)} = 0,000309$$

$$Z_{(H)} = 0,0000000002735 \text{ sekundy.}$$

(Okolo 3700000000 obrotów na sekundę).

(Cząsteczki wody 9035000000 * razy uderzają się przez 1 sekundę).

$$2) \text{ Jeżeli } v_{(o)} = 169^m; r_{(H)} = 0,00577; a_{(H)} = 0,00304; b_{(H)} = 0,01097$$

$$B_{(H)} = 0,04000$$

$$Z_{(H)} = 0,000000001366 \text{ sekundy.}$$

(Okolo 730000000 obrotów na sekundę).

$$r_{(o)} = 0,000721; \quad a_{(o)} = 0,000380; \quad b_{(o)} = 0,001375$$

$$B_{(o)} = 0,005500$$

$$Z_{(o)} = 0,0000000109 \text{ sekundy.}$$

(Okolo 9100000 obrotów na sekundę).

Jest rzeczą oczywistą, że chociaż formuły, powyżej wyprowadzone, w zupełności wystarczają z teoretycznego punktu widzenia do obliczenia ilości ciepła, wydzielonego przy reakcji gazów, w zastosowaniu jednak, z powodu wielkiej niepewności, panującej co do temperatur padu, nie mogą być wyczerpująco sprawdzone. W samej rzeczy: nie jest znana żadna jeszcze reakcja pomiędzy dwoma gazami, wydająca gaz, dla których to trzech ciał wiadomą była by temperatura dysocjacji, przyczémby łatwo było można naprzód obliczyć ilość ciepła, wydzielanego przez ten odczyn.

Następujące obliczenia okazują jednak, że te najprawdopodobniejsze temperatury dysocjacji, które z powyższych równań wynikają, nie oddalają się od tych, jakie przypuszczać należy na podstawie doświadczalnych danych. Jak dowiedziono (53)

$$\frac{2}{A} Q = 2L'Q_{(a,b)} - L'Q_{(a,a)} - L'Q_{(b,b)};$$

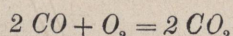
zaś

$$L'Q = LQ \frac{T_D}{273} - LQ = LQ \left(\frac{T_D - 273}{273} \right)$$

$$L'Q = LQ \frac{t_D}{273},$$

gdzie LQ oznacza pracę, skuteczną w cząsteczce pomiędzy zerem a daną temperaturą, T_D temperaturę rozpadu, licząc od $-273^\circ C$, t_D wreszcie też samą temperaturę, licząc od $0^\circ C$.

Obliczmy tym sposobem reakcję:



¹⁾ Średnia rezultatów DEVILLE'A (*Comptes Rendus* 1868, 2, p. 1093, WURTZ, *Dictionnaire* I, 1173) i BUNSENA (*Dic.* I, 1180; RÜHLMANN *Wärmethorie*, II, 425, 1880).

Przyjmując, że $Q = 68300$ ¹⁾ *cal.*; mając wzgląd na zachodzące przy téj reakcyi zmniejszenie się liczby cząsteczek; uważając temperatury rozpadu tlenu i dwutlenku węgla za niewiadome, a za $L'Q_{(CO)}$ biorąc obliczoną przez THOMSENSA ²⁾ ilość ciepła asocjacji $CO = 67880$ *cal.*, otrzymuje się równanie następujące:

$$37645 t_{D(CO_2)} - 8096 t_{D(O_2)} = 115064500$$

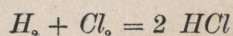
Jeżeli przypuścimy, że $t_{D(CO_2)} = 3500^\circ C.$ to $t_{D(O_2)} = 2062^\circ C.$

Jeżeli zaś $t_{D(CO_2)} = 3600^\circ C.$ to $t_{D(O_2)} = 2527^\circ C.$

Przypuszczenie takie z tego względu jest uprawnione, że, jak znalazł CRAFTS ³⁾, dwutlenek węgla nie rozkłada się przy najwyższej temperaturze, jaką dać może piecyk PERROTA; DEVILLE ⁴⁾ spostrzegł zaś początek rozpadu dwutlenku węgla przy $1300^\circ C.$ Temperatura dysocjacji tlenu leży przeto prawdopodobnie pomiędzy 2000 a 2500 stopni. Z danéj wreszcie THOMSENSA co do $L'Q_{(CO)}$ wynika temperatura dysocjacji tego ciała

$$t_{D(CO)} = 3730^\circ C.$$

Podobnież daje reakcyja:



następujące równanie:

$$14903 t_{D(HCl)} - 7456 t_{D(H_2)} = 36545036$$

przyczém przyjęto:

$$T_{D(Cl_2)} = 1200 + 273; \quad Q = 44000 \text{ cal.} ⁵⁾$$

Ztąd wypada, że jeżeli

$$t_{D(HCl)} = 3500^\circ C. \text{ lub } 3600^\circ C. \text{ to } t_{D(H_2)} = 2100^\circ C. \text{ lub } 2295^\circ C.$$

Doświadczenie stwierdza te wyniki. Przy $1300^\circ C.$ bowiem chlorowódor jeszcze się nie rozpada (CRAFTS); z drugiej strony WIEDEMANN na podst. spektroskopicznych spostrzeżeń ⁶⁾ obliczył pracę potrzebną, tak fizyczną jak chemiczną, by rozłożyć 1 gram wodoru, i znalazł liczbę 128000 kaloryj (ciepłostek.) Mnożąc liczbę tę przez stosunek $\frac{C}{H}$ otrzymamy pracę chemiczną:

$$\frac{C}{H} \text{ dla wodoru} = 0,42; \text{ lecz}$$

$$L'Q = LQ \frac{t_D}{273}; \text{ ztąd, ponieważ } C = 2072000^{\text{mk}},$$

$$t_{D(H_2)} = \frac{273 \times 425 \times 0,42 \times 128000}{2072000} = 3000^\circ C \text{ (prawie),}$$

co się z poprzednim rezultatem $2300^\circ C.$, przybliżenie zgadza.

Warszawa, we wrześniu 1881.

¹⁾ Średnia danych THOMSENSA (*Berichte* XIII, 1329) i BERTHELOTA (*Mécanique chimique* I, 342).

²⁾ THOMSEN, *Berichte*, 1880, XIII, 1343.

³⁾ CRAFTS, *Comptes Rendus* T. 90, p. 309.

⁴⁾ WURTZ, *Dictionnaire* T. I, p. 341.

⁵⁾ BERTHELOT, *Mécanique chimique* T. I, p. 341.

⁶⁾ WIEDEMANN, *Wied. Annalen d. Physik u. Chemie* N. F. Bd. X, 1880, S. 253; zob. tamże Bd. V, 1878, S. 512.



875E