

Wykład 5

1. Gaz doskonały w ujęciu teorii kinetycznej

1.1. Ciśnienie i temperatura gazu doskonałego

1.2. Prędkość średnia kwadratowa cząsteczek gazu doskonałego

1.3. Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek gazu doskonałego

1.4. Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek gazu doskonałego

1.5. Energia wewnętrzna gazu doskonałego jedno- i dwuatomowego

1.6. Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego i wewnętrznego cząsteczki dwuatomowej

1.7. Zasada ekwipartycji energii

1.8. Energia wewnętrzna gazu doskonałego wieloatomowego

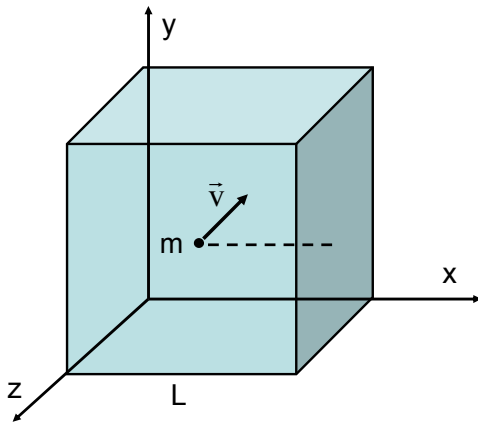
1. Gaz doskonały w ujęciu teorii kinetycznej

Gaz składa się z bardzo wielkiej liczby będących w ciągłym ruchu cząsteczek. W modelu gazu doskonałego pomijamy rozmiary cząsteczek i przyjmujemy, że oddziałują one ze sobą tylko w trakcie zderzeń. Zderzenia są doskonale sprężyste i całkowicie przypadkowe.

1.1. Ciśnienie i temperatura gazu doskonałego

Wiadomo, że gaz wywiera ciśnienie na ścianki ograniczającego go pojemnika, a także na cokolwiek, co znajdzie się wewnątrz tego pojemnika. Odbicia cząsteczek gazu od ścianek pojemnika i czegokolwiek wewnątrz niego są przyczyną ciśnienia wywieranego przez gaz.

Rozważmy cząsteczkę gazu doskonałego w pojemniku, którym będzie sześcian o boku L , pokazany na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Sześcienne naczynie o boku L , zawierające n moli gazu doskonałego. Cząsteczka gazu doskonałego o masie m porusza się z prędkością $\vec{v}$ w stronę jednej ze ścianek naczynia.

Przyjmując, że zderzenie pokazanej na rys. 5.1. cząsteczki ze ścianką naczynia jest sprężyste, zmiana składowej x pędu tej cząsteczki (inne składowe nie zmieniają się w tym zderzeniu) wyniesie:

$$\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x.$$

To oznacza, że cząsteczka przekazała ściance pęd $+2mv_x$ (skoro całkowity pęd musi być zachowany). Zmiana pędu w czasie to siła, a więc średnia siła F_1 działająca na ściankę prostopadle do niej, pochodząca od jednej cząsteczki wyniesie:

$$F_1 = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

gdzie $\Delta t = 2L/v_x$ jest czasem pomiędzy kolejnymi zderzeniami cząsteczki ze ścianką.

Sumując po wszystkich N cząsteczkach znajdujących się w pojemniku otrzymamy wzór na ciśnienie P wywierane przez gaz na ściankę pojemnika:

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N mv_{xi}^2}{L^3} = \frac{1}{V} m \sum_{i=1}^N v_{xi}^2.$$

Wprowadzimy średnią kwadratów składowych prędkości wszystkich cząsteczek:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N}.$$

Uwzględniając, że: $\sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \sum_{i=1}^N v_{yi}^2 = \sum_{i=1}^N v_{zi}^2$,

otrzymamy:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad \text{gdzie} \quad \overline{v^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}.$$

Wprowadzimy prędkość średnią kwadratową:

$$v_{sr,kw} = \sqrt{\overline{v^2}},$$

i wyrażenie na ciśnienie wywierane przez gaz przyjmie postać:

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m v_{xi}^2}{L^3} = \frac{1}{V} m \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{V} N \overline{v_x^2} = \frac{m}{V} N \frac{1}{3} \overline{v^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{m v_{sr,kw}^2}{2}.$$

Mnożąc obustronnie przez V otrzymamy:

$$PV = \frac{2}{3} N \frac{m v_{sr,kw}^2}{2} = n \frac{2}{3} N_A \frac{m v_{sr,kw}^2}{2}, \quad (1)$$

gdzie, jak poprzednio, N_A to liczba Avogadry.

Porównując otrzymane wyrażenie z równaniem stanu gazu doskonałego:

$$PV = n \overline{R} T$$

widzimy, że są one identyczne, o ile:

$$n \overline{R} T = n N_A \frac{m v_{sr,kw}^2}{3}, \quad (2)$$

czyli gdy:

$$\frac{3}{2} \frac{\overline{R}}{N_A} T = \frac{3}{2} k T = \frac{m v_{sr,kw}^2}{2},$$

gdzie k to stała Boltzmanna,

$$k = \frac{\overline{R}}{N_A} = \frac{8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Można stąd wyciągnąć wniosek, że teoria kinetyczno-molekularna gazu doskonałego daje uzasadnienie dla równania stanu gazu doskonałego i jednocześnie dostarcza interpretacji temperatury bezwzględnej. Temperatura bezwzględna to, zgodnie tą teorią, miara średniej energii kinetycznej cząsteczek gazu doskonałego. Jasne staje się też fizyczne znaczenie zera bezwzględnego; będzie to temperatura, w której ustaje całkowicie ruch cząsteczek.

1.2. Prędkość średnia kwadratowa cząsteczek gazu doskonałego

Z równania (2) wynika, że:

$$v_{sr,kw} = \sqrt{\frac{3 \overline{R} T}{M}}, \quad (3)$$

gdzie M to masa jednego mola gazu, $M = N_A \cdot m$.

Teoria kinetyczno-molekularna daje zatem także możliwość oszacowania średnich prędkości cząsteczek różnych gazów w różnych temperaturach. W Tabeli 1 podano prędkości dla wybranych gazów w temperaturze pokojowej (300 K).

TABELA 1.

Gaz	masa molowa (kg/kmol)	$v_{sr,kw}$ (m/s)
Wodór (H_2)	2,02	1920
Hel (He)	4,0	1370
Para wodna (H_2O)	18,0	645
Azot (N_2)	28,0	517
Tlen (O_2)	32,0	483
Dwutlenek węgla (CO_2)	44,0	412
Dwutlenek siarki (SO_2)	64,1	342

1.3. Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek gazu doskonałego

Prędkość średnia kwadratowa:

$$v_{sr,kw} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad (3)$$

jest wygodna dla wielu obliczeń, ale nie daje pełnej informacji o rzeczywistych prędkościach cząsteczek gazu. Ze wzoru (3) możemy obliczyć, że prędkość $v_{sr,kw}$ dla molekularnego tlenu w temperaturze 300 K wynosi 483 m/s, ale by poznać odpowiedź na bardziej szczegółowe pytania, np. jaka część wszystkich cząsteczek tlenu w temperaturze 300 K ma prędkości zawarte pomiędzy 590 i 610 m/s musimy poznać funkcję opisującą rozkład prędkości cząsteczek tego gazu.

Funkcja ta, $P(v)$, podaje gęstość prawdopodobieństwa, że cząsteczka gazu ma prędkość o ściśle określonej wartości; jeśli prędkość ta ma być zawarta w przedziale $v, v+dv$, prawdopodobieństwo wyniesie $P(v)dv$ (np. wartość funkcji $P(v)$ dla molekularnego tlenu w temperaturze 300 K, dla $v = 600$ m/s wynosi 0,00131, a więc prawdopodobieństwo, że prędkość wybranej cząsteczki będzie zawarta w przedziale 590 – 610 m/s wyniesie $20 \times 0,00131 = 0,0262$, co oznacza także, że 2,62% wszystkich cząsteczek ma prędkości zawarte w przedziale 590 – 610 m/s). Oznacza to, że ułamek wszystkich cząsteczek, których prędkości będą zawarte pomiędzy v_1 i v_2 będzie równy:

$$\text{ułamek} = \int_{v_1}^{v_2} P(v)dv,$$

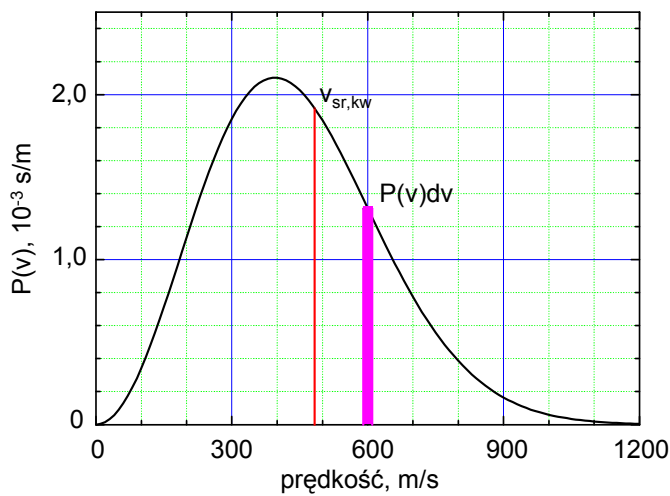
a całka po całym zakresie prędkości, od 0 do ∞ będzie równa 1,

$$\int_0^{\infty} P(v) dv = 1.$$

Postać funkcji $P(v)$ podał Maxwell w roku 1852:

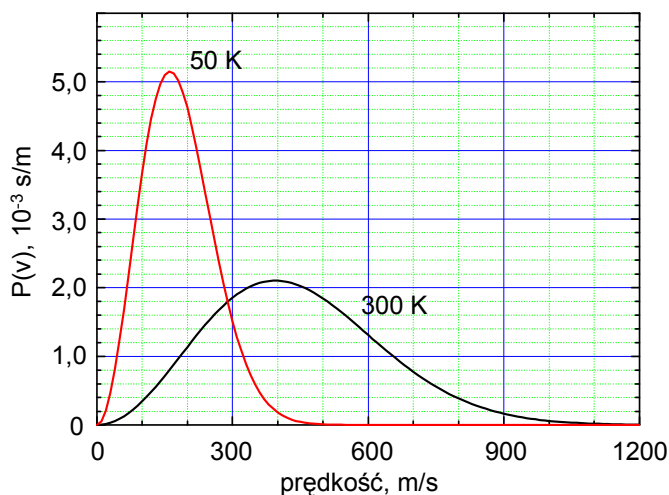
$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right). \quad (4)$$

Wyprowadzenie można znaleźć w wielu różnych podręcznikach i materiałach dostępnych w Internecie (np. www.fizyka.umk.pl/~andywojt stare wykłady z termodynamiki technicznej, wykład 4). Rozkład Maxwella dla rozpatrywanego wyżej przykładu (tlen O_2 w temperaturze 300 K) pokazuje rys. 5.2.



Rys. 5.2. Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek tlenu w temperaturze 300 K. Na rysunku pokazano prędkość średnią kwadratową, 483 m/s. Pole pod krzywą jest równe 1. Pole powierzchni paska koloru karmazynowego jest równe prawdopodobieństwu, że prędkość wybranej cząsteczki jest zawarta w przedziale 590-610 m/s (wyniesie ono 0,0262).

Wpływ temperatury na rozkład prędkości cząsteczek gazu ilustruje rys. 5.3, gdzie przedstawiono rozkłady dla molekularnego tlenu w temperaturze 300 i 50 K. Trend jest oczywisty; dla niższych temperatur rozkład przesuwają się w stronę niższych prędkości.



Rys. 5.3. Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek tlenu w temperaturze 300 K i 50 K. Dla niższej temperatury prędkości cząsteczek są wyraźnie mniejsze. Pole powierzchni pod obydwoma krzywymi są równe 1.

Maksimum każdego rozkładu występuje dla tzw. prędkości najbardziej prawdopodobnej, $v_{\max}$:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad (dP(v)/dv = 0)$$

która jest trochę mniejsza od prędkości średniej kwadratowej:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{\text{sr,kw}}.$$

Największe znaczenie dla dalszych obliczeń, jak zobaczymy, ma prędkość średnia kwadratowa, $v_{\text{sr,kw}}$.

1.4. Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek gazu doskonałego

W wyprowadzeniu równania (2)

$$n\bar{R}T = nN_A \frac{mv_{\text{sr,kw}}^2}{3},$$

prędkość średnia kwadratowa, $v_{\text{sr,kw}}$, była prędkością przypisaną cząsteczce gazu doskonałego, a nie tworzącym tę cząsteczkę atomom. Dlatego w równaniu:

$$n\bar{R}T = nN_A \frac{mv_{\text{sr,kw}}^2}{3} = \frac{2}{3} nN_A \overline{E_k},$$

$\overline{E_k}$ jest średnią energią kinetyczną pojedynczej cząsteczki, jest zatem związana z ruchem środka masy cząsteczki:

$$\overline{E_k} = \frac{mv_{\text{SM}}^2}{2}.$$

Jest to ważne, bo dla większej cząsteczki, np. dla cząsteczki dwuatomowej, można także mówić o energiach kinetycznych atomów tworzących tę cząsteczkę. Mówiąc o ruchu postępowym cząsteczki gazu mamy na myśli ruch środka masy tej cząsteczki.

Mamy zatem:

$$\overline{E_k} = \frac{mv_{\text{sr,kw}}^2}{2} = \frac{mv_{\text{SM}}^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{\bar{R}}{N_A} T = \frac{3}{2} kT, \quad (5)$$

co oznacza, że średnie energie kinetyczne cząsteczek dwóch różnych gazów ale o tej samej temperaturze są sobie równe, nawet wtedy gdy masy tych cząsteczek są różne (różnica mas musi być skompensowana różnicą prędkości średnich kwadratowych, patrz Tabela 1).

1.5. Energia wewnętrzna gazu doskonałego jedno- i dwuatomowego

Energia wewnętrzna substancji odgrywa w termodynamice ważną rolę, ponieważ wiąże się ona ze zdolnością i różnymi sposobami magazynowania energii termicznej przez tę substancję.

Energia wewnętrzna jednoatomowego gazu doskonałego będzie, przy braku oddziaływań pomiędzy atomami gazu:

$$U = N \cdot \overline{E_k} = N \frac{mv_{\text{sr,kw}}^2}{2} = N \cdot \frac{\overline{mv^2}}{2} = N \cdot \frac{3}{2} kT,$$

gdzie N to liczba cząsteczek gazu w rozważanej objętości V .

Dla większych cząsteczek należy uwzględnić energię kinetyczną związaną z obrotami oraz kinetyczną i potencjalną związaną z oscylacjami. Energia wewnętrzna będzie wobec tego zawierać następujące wyrazy:

$$U = N \frac{mv_{sr,kw}^2}{2} + \dots = N \cdot \frac{3}{2} kT + \overline{E_{k,obr}} + \overline{E_{k,osc}} + \overline{E_{p,osc}}.$$

Pominięto w tym równaniu wkład elektronowy (od wzbudzeń elektronowych), który jest na ogół znacznie mniejszy od pozostałych.

Rozpatrzmy teraz dokładniej gaz dwuatomowy. Gaz dwuatomowy można rozpatrywać jako szczególny przypadek mieszaniny dwóch gazów jednoatomowych w stosunku 1:1, w której każdy atom gazu A oddziałuje (połączył się w cząsteczkę) z jednym atomem gazu B.

Równość średnich energii kinetycznych cząsteczek o różnych masach, różnych gazów o tej samej temperaturze, obowiązuje także dla mieszaniny tych gazów. Można pokazać, że jest to zgodne z prawem Daltona.

Mieszmamy ze sobą dwa gazy i z prawa Daltona mamy:

$$P = P_1 + P_2.$$

Każde z ciśnień P_1 i P_2 spełnia równanie:

$$P_1 = \frac{F_1}{A} = \frac{2}{3} \frac{N_1}{V} \frac{\overline{m_1 v_1^2}}{2}; \quad P_2 = \frac{F_2}{A} = \frac{2}{3} \frac{N_2}{V} \frac{\overline{m_2 v_2^2}}{2}$$

a więc:

$$PV = \frac{2}{3} N_1 \frac{\overline{m_1 v_1^2}}{2} + \frac{2}{3} N_2 \frac{\overline{m_2 v_2^2}}{2} = \frac{2}{3} \left(N_1 \frac{3}{2} kT_1 + N_2 \frac{3}{2} kT_2 \right).$$

Po wyrównaniu się temperatur,

$$PV = (N_1 + N_2) kT = NkT$$

co oznacza, że:

$$\frac{\overline{m_1 v_1^2}}{2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{ i } \quad \frac{\overline{m_2 v_2^2}}{2} = \frac{3}{2} kT$$

czyli, że

$$\frac{\overline{m_1 v_1^2}}{2} = \frac{\overline{m_2 v_2^2}}{2}.$$

Bezpośrednia wymiana energii poprzez zderzenia pomiędzy cząsteczkami różnych gazów w mieszaninie prowadzi do równości średnich energii kinetycznych cząsteczek obu gazów. Oczywiście ciśnienia cząstkowe wywierane przez oba gazy będą różne i zależne od koncentracji cząsteczek (N_i/V) obu gazów. Dotyczy to także sytuacji gdy cząsteczki obu gazów są atomami.

Wracamy teraz do naszej mieszaniny gazów A i B w stosunku 1:1 (czyli do gazu dwuatomowego). Przy zderzeniach, które prowadzą do wymiany energii i do ustalenia równowagi ważne są tylko prędkości atomów, a nie oddziałujące pomiędzy nimi siły. Przyjmujemy zatem, że w stanie równowagi średnie energie kinetyczne atomów A i B muszą być równe tak samo, jak w mieszaninie nieoddziałujących gazów A i B:

$$\frac{\overline{m_A v_A^2}}{2} = \frac{\overline{m_B v_B^2}}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (6)$$

Ponieważ:

$$\vec{v}_{SM} = \frac{m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B}{m_A + m_B} = \frac{m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B}{M},$$

zatem:

$$\vec{v}_{SM}^2 = \frac{m_A^2 \vec{v}_A^2 + 2m_A m_B \vec{v}_A \cdot \vec{v}_B + m_B^2 \vec{v}_B^2}{M^2}.$$

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego (środka masy) cząsteczki AB będzie zatem równa:

$$\frac{1}{2} M \overline{\vec{v}_{SM}^2} = \frac{m_A \frac{3}{2} kT + m_A m_B \overline{\vec{v}_A \cdot \vec{v}_B} + \frac{3}{2} m_B kT}{M} = \frac{3}{2} kT, \quad (7)$$

gdyż:

$$\overline{\vec{v}_A \cdot \vec{v}_B} = 0$$

bo względny ruch atomów w cząsteczce jest całkowicie przypadkowy.

1.6. Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego i wewnętrznego cząsteczki dwuatomowej

Z jednej strony mamy zatem, (6):

$$\frac{\overline{m_A v_A^2}}{2} = \frac{\overline{m_B v_B^2}}{2} = \frac{3}{2} kT$$

co oznacza, że całkowita energia kinetyczna cząsteczki dwuatomowej jest równa:

$$\overline{E_{k, \text{calc}}} = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT = 3kT,$$

z drugiej zaś wiemy, że średnia energia kinetyczna związana z ruchem środka masy wynosi:

$$\overline{E_{k, SM}} = \frac{3}{2} kT,$$

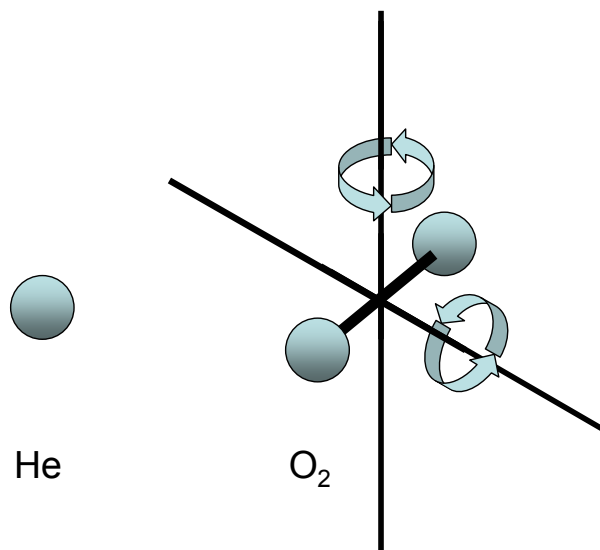
czyli wynosi $\frac{1}{2} kT$ na każdy tzw. stopień swobody (kierunki x, y, z) dla tego ruchu, podobnie jak dla cząsteczki jednoatomowej. Oznacza to, że dla cząsteczki dwuatomowej brakująca

energia, równa $\frac{3}{2}kT$ jest średnią energią kinetyczną ruchu wewnętrznego cząsteczki dwuatomowej, czyli można ją przyporządkować stopniom swobody związanym z obrotami wokół środka masy i oscylacji.

1.7. Zasada ekwipartycji energii

Patrząc na rys. 5.4 równoważność obrotów wokół dwóch osi prostopadłych do osi wiązania w cząsteczce dwuatomowej jest oczywista. Moment bezwładności wokół trzeciej osi będzie natomiast, dla gazu doskonałego (punktowe atomy) równy zero i, podobnie jak dla atomu, energia kinetyczna związana z obrotami wokół trzeciej osi dla cząsteczki dwuatomowej, jak i wokół trzech osi dla atomu, musi być równa zero. Dla skończonego atomu w klasycznym podejściu byłby kłopot, ale argumentu dostarcza podejście kwantowe. Skończony, choć mały moment bezwładności oznaczałby, że częstości obrotów wokół tych osi byłyby bardzo duże co oznacza z kolei, że duże też byłyby energie kwantów skojarzonych z tymi ruchami. To zaś

oznacza, że dany ruch w stosunkowo niewysokich temperaturach nie będzie miał miejsca.



Rys. 5.4. Modele cząsteczek gazu, jednoatomowego i dwuatomowego. Kule przedstawiają atomy a linia łącząca atomy; wiązanie chemiczne. Dla cząsteczki dwuatomowej pokazano dwie równoważne osie obrotu.

Ostatecznie zatem, jeśli przyjmiemy, że pojedynczy atom nie ma energii kinetycznej obrotów i że cząsteczka dwuatomowa

nie ma trzeciej osi obrotów, to na każdy stopień swobody musi przypadać ta sama energia:

$$\text{ENERGIA NA STOPIEŃ SWOBODY} = \frac{1}{2}kT \quad (8)$$

Stwierdzenie to nosi nazwę zasady ekwipartycji energii (równego podziału energii) pomiędzy różne stopnie swobody cząsteczek gazu.

1.8. Energia wewnętrzna gazu doskonałego wieloatomowego

Dla cząsteczki zbudowanej z r atomów liczba stopni swobody wynosi $3r$, po trzy na atom. Całkowita energia kinetyczna wyniesie wobec tego $(3/2)rkT$, z tego energia kinetyczna ruchu ŚM (ruchu postępowego) to $(3/2)kT$, a energia kinetyczna przypadająca na pozostałe stopnie swobody (obroty i oscylacje, bez energii potencjalnej) wyniesie $(3/2)(r-1)kT$

Jak wiadomo, średnia energia potencjalna oscylatora harmonicznego jest równa jego średniej energii kinetycznej; a więc uwzględnienie energii potencjalnej będzie polegało na dodaniu $(1/2)kT$ na każdy oscylacyjny stopień swobody.

Całkowita energia wewnętrzna gazu dwuatomowego wyniesie zatem:

$$U = N \cdot \left(3 \cdot \frac{1}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT + 1 \cdot \frac{1}{2} kT + 1 \cdot \frac{1}{2} kT \right) = N \cdot \frac{7}{2} kT. \quad (9)$$

Energia wewnętrzna gazu dwuatomowego bez oscylacji (uzasadnienie tzw. wymrażania oscylacyjnych i rotacyjnych stopni swobody obniżającym energię wewnętrzną U dla niższych temperatur wynika z teorii kwantowej, zobacz np. Feynmana wykłady z fizyki). będzie równa:

$$U = N \cdot \left(3 \cdot \frac{1}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT \right) = N \cdot \frac{5}{2} kT. \quad (10)$$

Dla większych cząsteczek, dla których liczba atomów wynosi $r > 2$, bez oscylacji (mamy zatem 6 stopni swobody, 3 dla ruchu postępowego środka masy i 3 dla obrotów):

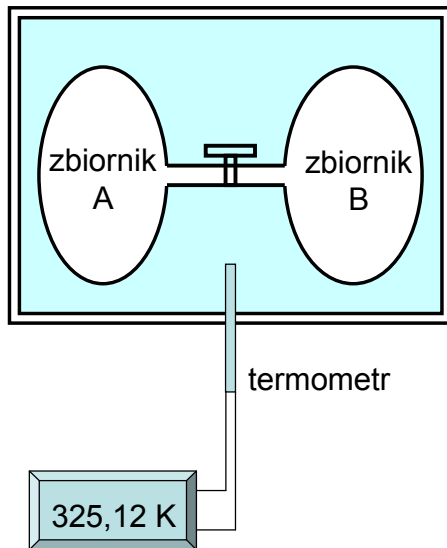
$$U = N \cdot \left(3 \cdot \frac{1}{2} kT + 3 \cdot \frac{1}{2} kT \right) = N \cdot \frac{6}{2} kT = 3NkT. \quad (11)$$

Uwzględnienie oscylacji zwiększa U o $(3r-6)NkT$ do:

$$U = 3N(r-1)kT. \quad (12)$$

Udział lub brak udziału oscylacji w energii wewnętrznej jest efektem kwantowym i zależy od temperatury.

Z otrzymanych wyrażeń wynika, że energia wewnętrzna gazu jedno-, dwu- i wieloatomowego zależy tylko od temperatury i ilości gazu (liczba cząsteczek N), nie zależy od ciśnienia czy objętości gazu. Wniosek ten potwierdza tzw. doświadczenie Joule'a.



Rys. 5.5. Doświadczenie Joule'a (1843 r.),

W doświadczeniu tym dwa zbiorniki połączone rurką z kranem zanurzone są w kąpieli wodnej. Początkowo zbiornik A zawierał sprężone powietrze (22 atm), a zbiornik B był odpompowany. Po otwarciu kranu część powietrza przepłynęła do zbiornika B. Po ustaleniu równowagi termodynamicznej, termometr mierzący temperaturę kąpieli wodnej nie wykazał zmiany temperatury (z dokładnością 0,01 K), co oznacza, że nie było transferu ciepła pomiędzy powietrzem w obu zbiornikach a kąpielą wodną. Ponieważ powietrze nie wykonało także pracy zewnętrznej z I zasady termodynamiki można wywnioskować, że energia wewnętrzna po-

wietrza nie zmieniła się, pomimo zmian ciśnienia i objętości.

Oznacza to, że wzrost energii gazu sprężonego w zbiorniku B jest równy energii straconej przez gaz w zbiorniku A na wykonanie pracy sprężania. (Wariant tego doświadczenia, w którym oba zbiorniki umieszczone są w dwóch niezależnych kąpieli wodnych, potwierdza ten wniosek.) Powietrze jako całość nie zmieniło energii i temperatury. W oparciu o to doświadczenie sformułowano tzw. prawo Joule'a: *Energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od jego temperatury.*