

TYTUŁY WSPÓŁOPRAWNE*

SYGNATURA II-341324

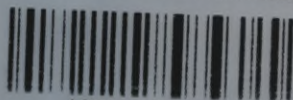
Zasady fizyki. T. 2, Z. 1 / napisał August Witkowski.
– Warszawa, 1897.

SYGNATURA II-341329

Zasady fizyki. T. 2, Z. 2 / napisał August Witkowski.
– Warszawa, 1904.

* tytuły wprowadzone na inwentarz i opracowane
jako dwa oddzielne egzemplarze

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000278494

DZIEŁA I ROZPRAWY MATEMATYCZNO-FIZYCZNE,

WYDAWANE

przez A. CZAJEWICZA,

Z ZAPOMOZI KASY POMOCY DLA OSÓB, PRACUJĄCYCH
NA POLU NAUKOWEM, IMIENIA JÓZEFA MIANOWSKIEGO.

SERYA III.

TOM IX.

IV.

ZASADY FIZYKI.

NAPISAL

AUGUST WITKOWSKI,

PROFESOR UNIWERSTYTETU JAGIELLOŃSKIEGO.

TOM DRUGI.

Zeszyt pierwszy.

WARSZAWA.

W DRUKARNI NOSKOWSKIEGO,

Warecka № 15.

—
1897.

II-341324

Дозволено Цезарюв.
Варшава, 19 Августа 1897 года.

764/2014

CZEŚĆ TRZECIA.

O CIEPLE.

ROZDZIAŁ I.

O TEMPERATURZE.

1. PODSTAWY I PODZIAŁ NAUKI O CIEPLE. Wiadomości nasze o zjawiskach cieplnych zaczynają się od spostrzeżenia, że niektóre przedmioty są zimne, inne ciepłe, gorące i t. d. Własność ciał w ten sposób rozpoznaną nazywamy temperaturą. Zdolność nasza do poznawania różnic temperatury jest jednak ograniczona; pominąwszy, że podpadamy w tym względzie łatwo złudzeniom zmysłowym, zdolność ta ustaje zupełnie wobec ciał bardzo gorących, albo zimnych. Zadaniem nauki jest określić ściśle pojęcie temperatury, wskazać sposoby poznawania jej, niezależnie od wrażenia zmysłowego, podać środki ku temu służące, polegające na użyciu różnej budowy termometrów.

Temperatura jest to własność materii zmienna; ciało przed chwilą zimne, może stać się ciepłym, bądź to samo z siebie, bądź pod wpływem innych ciał. W mowie potocznej utworzył się obrazowy sposób opisywania takich przemian, który i nauka przyjęła: powiadamy, że w ciele powstało ciepło, albo że doń weszło ciepło z innych ciał. W mowie potocznej używa się nadto wyrazu zimno; mówi się np., że podczas mrozu zimno wchodzi do mieszkania. Pojęcia tego nauka nie przyjęła, ile że utrata ciepła znaczy tyle, co zyskanie zimna, i naodwrot; jedno z tych pojęć wystarcza przeto w zupełności.

Z pojęciem ilości ciepła spotykaliśmy się już w nauce ogólnej o energii; przekonaliśmy się, że ciepło jest jedną z form energii. Pojęcie ilości ciepła istniało jednak w fizyce o wiele dawniej, zanim odkryto

związek ciepła z energią. Nie wdając się w wyjaśnienie istoty ciepła, przyjmując je naprzód jako dogodny a powszechnie używany zwrot mowy, możemy przekonać się, że pojęcie to daje wielką prostotę i jednolitość opisom zjawisk cieplnych, tem więcej, że nadaje się łatwo do określenia ilościowego. Wiadomo np., że w wielu przypadkach ciało zimne, zbliżone, albo przyłożone do gorącego, ogrzewa się, a jednocześnie sprawia ochłodzenie gorącego. Powiadamy wówczas, że ciepło przeszło z pierwszego do drugiego ciała; pierwsze utraciło, drugie zyskało pewną ilość ciepła. Nieraz jedno ostyga nieznacznie, drugie ogrzewa się więcej, albo naodwrot, to zależy od wielorakich warunków; otóż te stosunki zawiłe można przedstawić zwięzle a ściśle jako przejście ciepła z jednego ciała do drugiego, jak to obaczymy w nauce o ogrzewaniu się ciał.

Innego rodzaju objawy dostrzegamy, przyłożywszy np. kawałek topniejącego lodu do ciała gorącego. Lód nie ogrzewa się wcale, lecz topi się szybko. Przyjąwszy raz zasadę, że ciało gorące udziela ciepła zimniejszemu, powinniśmy ją i tu zastosować. Przekonamy się wówczas, że ciepło nie zawsze ogrzewa ciała; niekiedy zmienia ich stan, a temperatury nie podwyższa.

Częstokroć spotykamy ciała, które nawet w otoczeniu ciał zimnych nie ostygają, mimo ciągłej utraty ciepła, lecz zachowują trwale temperaturę wyższą od otoczenia. Ciała takie nazywamy źródłami ciepła. Woda krzepnąca na mrozie nie ostyga, dopóki nie zamieni się całkowicie na lód; świeca zapalona, drut przewodzący prąd elektryczny, to są pospolite przykłady źródeł ciepła. Ciała te wytwarzają ciągle nowe ilości ciepła, oczywiście kosztem energii innego rodzaju.

Nadzwyczajne rozpowszechnienie zjawisk cieplnych w przyrodzie, związek ich ściśle ze wszystkimi niemal innymi zjawiskami, sprawiają, iż w wykładzie systematycznym fizyki nauka o cieple zajmuje miejsce naczelne. Wykład zupełny nauki o cieple musiałby wkraczać nieraz głęboko w inne działy fizyki. Ograniczymy się przeto w tej części książki do zjawisk czysto cieplnych, jak zmiany temperatury, tudzież do tych, które są w związku ze zjawiskami dynamicznymi lub chemicznymi; zjawiska cieplno-optyczne, cieplno-elektryczne i t. p. będą opisywane w odpowiednich częściach dalszych.

Rozpocniemy od rozważania głównych skutków ciepła, mianowicie od zmian temperatury i połączonych z nią własności (objętość, przeność), z czem łączy się nauka o mierzeniu temperatur (termometrya) i o mierzeniu ilości ciepła (kalorymetrya). Dalej idą zmiany stanu ciał stałych na cieczy, przez topnienie albo rozpuszczanie się; cieczy na pary; zmiany stanu chemiczne. Treścią następnego rozdziału są zja-

wiska ruchu ciepła. Nakoniec zajmujemy się ciepłem, uważanem jako rodzaj energii, prawami przemiany jego na inne rodzaje energii, a w szczególności na energię dynamiczną (termodynamika).

2. TEMPERATURA. Temperatura jest to własność materji, z materją ściśle związana. Każdy kawałek materji, rozmiarów skończonych, ma jakąś określoną temperaturę. Próżnia niema żadnej temperatury. Gdzie niema materji, tam nie mamy podstawy do zastosowania pojęcia temperatury; termometr umieszczony w próżni wskazuje temperaturę własnej materji (zależną przez promieniowanie od temperatur ciał otaczających).

Należy dokładnie odróżniać obadwa zasadnicze pojęcia nauki o cieple: temperatury i ilości ciepła. Ilość ciepła, jako rodzaj energii, jest wielkością fizyczną, którą możemy mierzyć właściwą jednostką, t. j. pewną ilością ciepła przyjętą za jednostkę miary. Jeżeli spalimy np. gram węgla, a innym razem dwa gramy, wówczas możemy powiedzieć, iż w drugim przypadku uzyskaliśmy dwa razy więcej ciepła. Temperatura natomiast jest to pewna własność, albo przymiot ciała, którego nie mierzymy jednostką jednorodną, lecz określamy przez porównanie z podobną własnością innych ciał. Jeżeli przeto powiadamy, że temperatura jakiego ciała jest równa tej lub owej znanej temperaturze (np. temperaturze krwi, wody wrzącej, albo lodu) wówczas wykonywamy tylko jakościowe porównanie, a nie jak pierwej ilościowe. W podobny sposób porównywa się barwy, mówiąc np., że pewne ciało jest tak zielone jak trawa, albo czerwone jak krew. Nie miałyby jednak podstawy zdanie, iż barwa ciała jest dwa lub trzy razy zieleńsza od zieloności trawy; tak też nie możemy powiedzieć, że woda wrząca jest pewną ilość razy gorętsza od krwi, albo lodu.

Temperatur nie mierzymy, lecz porównujemy je z pewną powszechnie rozumianą skalą temperatur, dzieloną na stopnie. Wyrażenia mowy potocznej: zimny, letni, ciepły, gorący i t. p. są to stopnie takiej właśnie skali. Nauka nie może na niej poprzestać, bo nie jest dość ściśle określona, niedość obszerna, a przedewszystkiem nie ciągła. Temperatury ciał mogą zmieniać się, nieznacznem stopniowaniem, od najzimniejszych do najgorętszych. Najwłaściwszemi przeto nazwami, albo znakami temperatur są liczby, które również mogą powiększać się w sposób ciągły od $-\infty$ do $+\infty$; oznaczanie temperatur liczbami ma nadto tę zaletę, iż nadaje się łatwo do ustanowienia arytmetycznej definicyi temperatury t. j. wzoru, z którego wypada liczba na oznaczenie pewnej temperatury, na podstawie wskazówek danych przez obrany przyrząd termometryczny (objętość rtęci, prężność powietrza i t. p.).

Należy jednak pamiętać, że liczby wyrażające temperatury są tylko nazwami (numerami), a nie miarami ich; one nie mają innego związku z temperaturami, jak np. numery mąki, śrutu, nici albo domów z rozmiarami tych przedmiotów. Zamiast znaków 0° , 12° ,⁷³ albo 100° moglibyśmy oznaczać temperatury te przez α , β , albo κ , gdyby nie chodziło o ciągłość zmian.

Mimo zasadniczą różnicę między temperaturą a ilością ciepła, doświadczenie wykryło różne a ściśle między nimi zależności. Skutki i objawy ciepła zależą zawsze od rozmieszczenia temperatur w ciałach biorących udział w zjawisku. Od rozmieszczenia temperatur zależy przenoszenie się ciepła z jednego ciała do drugiego; od niego zależą (jak się dowiemy w termodynamice) warunki przemiany ciepła na pracę. Każdej z tych zależności można użyć celem ustawienia definicyi temperatury. Idąc za przykładem Maxwella użyjemy pierwszej i powiemy: temperaturą ciała nazywamy tę jego własność, która wyraża zdolność udzielania ciepła innym ciałom. Jeżeli dwa ciała, mogące udzielać sobie ciepła, zachowują się tak, iż jedno traci ciepło, a drugie nabywa, wówczas powiadamy, że temperatura pierwszego ciała jest wyższa. Temperatury ciał są równe ilekroć wymiany ciepła niema.

3. PRAWO RÓWNOWAGI TEMPERATUR. Rozpoczynając naukę o działaniu ciepła na materję będziemy przyjmowali, że do uzyskania ciepła użyto któregośkolwiek ze sposobów powszechnie znanych: palenia drzewa, węgla, gazu, ciepła słonecznego i t. p. Ciepło jest zawsze jednakowe; skutki jego zależą tylko od temperatury, w której je otrzymaliśmy, a nie od sposobu otrzymywania.

Pytanie, jaki wpływ wywiera ogrzanie lub oziębienie na różne własności materji, będzie tylko wtenczas określone, jeżeli przyjmiemy, że ciało badane zostało nawskróś do żądanego stopnia przegrzane lub oziębione t. j., że temperatura jego części wewnętrznych jest ta sama, jak na powierzchni. Wszelkie sposoby wiodące do tego celu polegają na zastosowaniu nader ogólnej zasady, znanej pod nazwą prawa równowagi temperatur: Każde ciało, niemające w sobie źródeł ciepła, otoczone zewsząd jakimikolwiek ciałami nieprzeźroczystymi (nie przepuszczającymi żadnego rodzaju promieniowania) mającemi jednakową a stałą temperaturę, przyjmuje ostatecznie tę temperaturę we wszystkich swych częściach. Stan ten końcowy jest wynikiem wymiany ciepła między ciałem a otoczeniem. Ile czasu upłynie zanim temperatura ciała zrówna się z temperaturą otoczenia, to będzie zależało od rodzaju ciała, od jego zdolności przyjmowania

i przewodzenia ciepła; temperatura końcowa będzie atoli zawsze ta sama, bez względu na rodzaj ciała, równa temperaturze otoczenia.

Źródłem powyższego prawa, jak i innych ogólnych zasad fizyki, jest doświadczenie. Znamy je dobrze z codziennych spostrzeżeń; ściśle pomiary sprawdzają je również, ze wszystkimi wypadającymi zeń wnioskami. Wszystkie przedmioty znajdujące się w pokoju zamkniętym, którego ściany mają stałą, jednostajną temperaturę, przyjmują po dłuższym czasie tę samą temperaturę, pod warunkiem, żeby w piecu nie palił się ogień, żeby nie było płonących świec ani lamp, ludzi lub zwierząt, drutów przewodzących prądy elektryczne, ani innych źródeł ciepła; nakoniec, żeby okna były przysłonięte, celem zatrzymania promieni słonecznych. Ściśle doświadczenia termiczne bywają często robione w piwnicach zamkniętych, aby uchylić wpływ zmian temperatury zewnętrznej.

TERMOSTATY są to przyrządy do ogrzewania lub oziębiania ciał przez dłuższy czas w stałej temperaturze. Zasadę ich objaśnia Fig. 1. A, B, C są to skrzynki z materiału dobrze przewodzącego ciepło (naprz. z grubej blachy miedzianej), przedzielone warstwami gorszego przewodnika (powietrzem, płatkami asbestu). Palnik P ogrzewa skrzynkę zewnętrzną od spodu; jej ściany przewodzą dobrze ciepło, wskutek tego rozgrzewa się cała skrzynka, wszelako temperatura jej będzie jeszcze bardzo niejednostajna. A ogrzewa B, B udziela ciepła skrzyni C i t. d. W każdej z nich ciepło rozchodzi się łatwo wzdłuż ścian, z trudnością jednak w kierunku prostopadłym do ścian. Różnice temperatury skrzyni wewnętrznej będą przeto bardzo małe. Palnik powinien palić się bardzo stale; w tym celu łączy się go z regulatorami, miarkującymi automatycznie dopływ gazu lub innego paliwa.

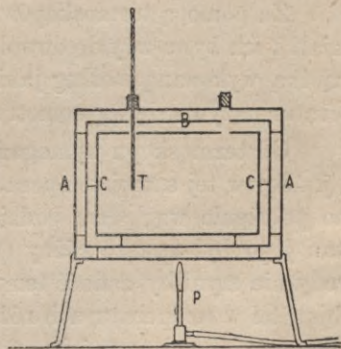


Fig. 1.

Inny sposób przegrzewania lub oziębiania jest ten, że ciało zanurza się w cieczy (woda, olej, parafina stopiona, mieszaniny mrozące) a temperaturę cieczy ujednostajnia się przez ciągle mieszanie, odpowiedniem mieszadłem, albo strumieniem powietrza.

4. TERMOSKOPY. Zmiana temperatury wywiera wpływ znaczny na wszelkie niemal własności materji. Zdaje się, iż bezwładność (masa) i ciężar są jedynymi własnościami materji, które od temperatury nie zależą. Ciała stałe stają się po ogrzaniu mniej sprężystymi, pozbywają

się kruchości i twardości a nabywają większej plastyczności. Ciecze ciepłe są więcej ruchliwe od zimnych — gazy zazwyczaj przeciwnie. Objętość wszystkich ciał zmienia się wskutek zmiany temperatury; magnes ciepły przyciąga żelazo słabiej niż zimny; przewodnictwo elektryczne ulega zmianie i t. d.

Którakolwiek z tych własności materji, zmieniających się zależnie od wysokości temperatury, może dać podstawę do urządzenia termoskopu. Termoskop jest to przyrząd wskazujący zmiany temperatury, pozwalający ocenić czy temperatury dwu ciał są jednakowe lub nie, która jest wyższa. Zwyczajnie używa się w tym celu zmian objętości lub długości. Termoskop metalowy np. składa się z dwu pręcików z metali nie jednakowo się rozszerzających (stal — mosiądz) zlutowanych ze sobą na całej długości. Po ogrzaniu pręt zgina się tak, iż metal wydłużający się więcej (mosiądz) znajduje się po stronie wypukłej. Pręt wprowadza w ruch wskazówkę, umieszczoną obok podziałki, na której czytamy stan termoskopu.

Za pomocą termoskopów nie można temperatury mierzyć, gdyż podziałka ich bywa zwykle dowolna. Przyrząd tego rodzaju opatrzony podziałką wykonaną według jakiegokolwiek powszechnie uznanej skali temperatur nazywa się termometrem.

Od termoskopu wymagamy jedynie: 1) żeby był ze sobą zgodny t. j. żeby w tej samej temperaturze wskazówka zajmowała zawsze to samo położenie względem podziałki; 2) żeby w temperaturach różnych stan jego był zawsze różny (termoskop polegający na rozszerzaniu się wody nie czyniłby zadość temu żądaniu, gdyż woda zajmuje jednakowe objętości w temperaturach różnych, leżących powyżej i poniżej temperatury największej gęstości); 3) żeby małe zmiany temperatury zmieniały znacznie stan wskazówki (czułość); 4) żeby był czujny t. j. zmieniał stan wskazówki rychło w ślad za zmianą temperatury zewnętrznej; 5) żeby ruchy wskazówki były zależne jedynie od zmian temperatury t. j. żeby inne wpływy, np. zmienność ciśnienia atmosfery, nie zmieniały jego stanu.

Warunkowi pierwszemu, który jest najważniejszy, czynią zadość termoskopy polegające na rozszerzaniu się cieczy i gazów; ciała stałe nie zalecają się stałością własności, gdyż samo ogrzewanie zmienia częstokroć ich ustrój, bądź to stale, bądź przemijająco (zjawiska opóźnienia).

Termoskop wskazuje zawsze własną temperaturę; gdy go używamy do mierzenia temperatur innych ciał, polegamy na prawie równowagi temperatur (ust. 3), mianowicie otaczamy go ciałem badanem i czytamy stan wskazówki dopiero wtenczas, gdy ruch jej ustanie.

Obok termoskopów metalowych zasługują na wzmiankę elektryczne, polegające na zmienności przewodnictwa elektrycznego drutów metalowych wskutek zmian temperatury. Termoskopy różnicowe wykrywają różnice temperatury dwu ciał; wskazówka ich nie porusza się wcale, dopóki temperatury te są jednakowe, choćby nawet zmieniały się jednocześnie (termoskop różnicowy powietrzny Lesli'ego, stos termoelektryczny).

5. ZMIANY OBJĘTOŚCI. Wszelkie ciała zwiększają, albo zmniejszają objętości i rozmiary swoje wskutek zmian temperatury; własność tę nazywamy rozszerzalnością cieplną. W przeważającej liczbie przypadków ciała zwiększają objętość, gdy są ogrzewane; niektóre jednak zachowują się przeciwnie. Po oziębieniu do temperatury pierwotnej cieczy i gazy wracają dokładnie do pierwotnej objętości (o ile nie wyparowały, albo nie rozłożyły się chemicznie przez ogrzewanie); niektóre ciała stałe (szkło) doznają zmian trwałych, które po oziębieniu ustępują dopiero po dłuższym czasie.

Zmiana objętości wskutek ogrzania lub oziębienia jest wynikiem rozszerzania się albo kurczenia wszystkich cząstek ciała. Jeżeli tedy ciało zupełnie jednolite ogrzejemy w taki sposób, żeby cała jego masa przyjęła tę samą temperaturę, wtenczas każda jednostka objętości ciała rozszerzy się o tę samą objętość, np. *a*. Powiększenie objętości całego ciała wyrazi się więc przez:

$$v' = va,$$

w czem *v* oznacza ilość jednostek objętości zawartych w ciele w temperaturze, w której zaczęliśmy ogrzewanie. Z tego wynika, że stosunek $\frac{v'}{v}$ zmiany objętości ciała jednolitego do objętości pierwotnej nie zależy od postaci, rozmiarów ani od objętości ciała; zależy jedynie od wysokości temperatury, do której ogrzaliśmy ciało i od własności fizycznych i chemicznych danego ciała t. j. od rodzaju materji.

To samo można powiedzieć o zmianach rozmiarów ciał stałych: długości, szerokości i grubości. Chcąc np. okazać wyraźnie przedłużenie się prętów wskutek ogrzania, używamy prętów długich. Im więcej bowiem jednostek długości pręt mierzy, tem większa będzie łączna zmiana długości wszystkich razem. Tor żelazny między Warszawą a Krakowem przedłuża się między zimą i latem przeszło o 100 *m*, podczas gdy długość jednej szyny zmienia się ledwie o 2 *mm*.

Rozszerzalność rozmaitych ciał bywa różna. Ciała stałe rozszerzają się w ogóle mniej niż cieczy. Najwięcej rozszerzają się gazy,

a w dodatku, jak obaczymy, rozszerzają się pod zwyczajnem ciśnieniem prawie jednakowo.

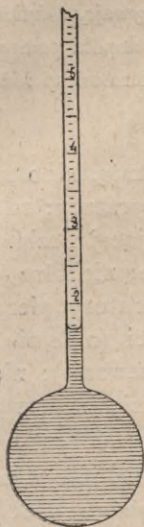


Fig. 2.

Rozszerzalność cieczy można okazać i zmierzyć, ogrzewając je w t. zw. dilatometrach t. j. miarkach o znanej pojemności (Fig. 2) mających wąską podzieloną szyjkę. Ogrzanie zwiększa pojemność miarki; jeżeli ciecz rozszerza się więcej niż pojemność miarki, wówczas powierzchnia jej w szyjce podnosi się; w przeciwnym razie opada.

Pojemność naczyń zwiększa się wskutek ogrzania w tym samym stosunku $\frac{v'}{v} = a$, jak objętość materiału ścian naczynia; pod warunkiem jednak, żeby materiał ten był jednolity i rozszerzał się równomiernie we wszystkich kierunkach. Wynika to z uwagi, że rdzeń pełny, z tegoż materiału wypełniający szczelnie wnętrze naczynia, tworzyłby ze ścianami jednolitą bryłę w każdej temperaturze, t. j. rozszerzałby się tak samo, jak pojemność naczynia.

Niechaj $a = \frac{v'}{v}$ oznacza stosunek w jakim ciecz rozszerza się wskutek pewnego podwyższenia temperatury; a' podobny stosunek dla materiału naczynia (Fig. 2). Ciecz zajmuje w naczyniu pierwotnie np. v jednostek objętości (według podziałki na szyjce). Po ogrzaniu objętość rzeczywista cieczy będzie $v_1 = v + v' = v(1 + a)$. Gdyby naczynie nie zmieniało swej pojemności, podziałka na szyjce wskazała by nam właśnie v_1 jako objętość cieczy ogrzanej. W rzeczywistości odczytamy inną pozorną objętość, gdyż wskutek jednoczesnego rozszerzenia się naczynia każda jednostka podziałki odpowiada $1 + a'$ jednostkom dawniejszym. Objętość cieczy wymierzona temi powiększonymi jednostkami będzie:

$$\frac{v_1}{1 + a'} = v \frac{1 + a}{1 + a'}$$

Zważywszy, że a i a' są zazwyczaj małe liczby, możemy zamiast powyższego napisać: $v(1 + a' - a)$.

Różnica $a - a'$ wyraża przeto stosunek pozornego rozszerzania się cieczy w naczyniu.

Ciała różnokierunkowe (postaciowe) mają rozszerzalność różną w różnych kierunkach. Kulą zrobioną z materyi równokierunkowej (bezpostaciowej) zachowuje w każdej temperaturze postać kulistą; natomiast kula wycięta np.

z kryształu, któregośkolwiek układu, z wyjątkiem kryształów równoosiowych (dyament, sól kamienna) zamienia się po ogrzaniu na elipsoidę trójosiową. Są zawsze trzy kierunki, wzajemnie prostopadłe, mające rozszerzalność największą, najmniejszą i średnią. Niekiedy nawet rozszerzanie się w jednym z tych kierunków łączy się z kurczeniem się kryształu w drugim; właściwość tę okazuje kryształ islandzki (szpat wapienny), rozszerza się w kierunku osi głównej, kurczy się natomiast jednakowo we wszystkich kierunkach prostopadłych do osi.

6. TERMOMETR RTĘCIOWY. Wynalazek termometru, jeden z najważniejszych w naukach przyrodniczych, jest jedną z wielkich zasług Galileusza; od czasu tego wynalazku (około r. 1592) zaczyna się badanie umiejętne zjawisk cieplnych. W pierwotnym termometrze Galileusza ciałem termometrycznym było powietrze, zamknięte w szklanej bańce „wielkości kurzego jaja, do której przylutowaną była rurka szklana, szerokości źdźbła słomy, długa na dwie piędzi.” Powietrze oddzielone od zewnętrznego kroplą wody, wskazywało przez rozszerzanie się, albo kurczenie, zmiany temperatury na dowolnej podziałce. Był to więc termoskop bardzo niedoskonały, tem więcej, że stan jego był zależny nie tylko od temperatury, ale także od ciśnienia atmosfery.

Znacznie ulepszony przyrząd (wynaleziony około r. 1641) znajdujemy w ręku uczniów Galileusza, członków założonej w r. 1657 we Florencyi „akademii doświadczeń” (Accademia del cimento). Kształtem podobny do termometrów dzisiejszych, napełniony był wyskokiem; szyjka była jednak u góry szczelnie zamknięta, wskutek czego zmiany ciśnienia atmosfery nie miały już wpływu na stan powierzchni cieczy. Na przyrządzie znaczono były dowolne stopnie, za pomocą guziczków szklanych, przylutowanych do szyjki.

Pierwsze termometry napełnione rtęcią wykonywał Fahrenheit w Gdańsku około roku 1715. Rtęć rozszerza się wprawdzie mniej niż wyskok, jednak wysoka jej temperatura wrzenia, parowanie nieznaczne w temperaturach zwyczajnych, dają jej pierwszeństwo przed wyskokiem. Termometr rtęciowy, jakiego używa się obecnie do celów naukowych, jest to rurka szklana, włoskowata (Fig. 3), mająca otwór kołowy albo eliptyczny, wydęta na jednym końcu w bańkę kulistą lub walcową (z powodu szybszego ogrzewania się rtęci); drugi koniec rurki jest zamknięty. Bańka i część szyjki napełnione są czystą rtęcią, reszta rurki jest próżna. Powietrze wy-

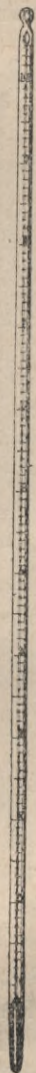


Fig. 3.

dała się z wnętrza rurki (przez wygotowanie rtęci i zalutowanie rurki, podczas gdy słupek rtęci ogrzanej sięga do górnego jej końca) w tym celu, aby uniknąć zanieczyszczenia się rtęci przez utlenienie, tudzież wielkich ciśnień wewnętrznych, które byłyby następstwem zgęszczenia powietrza przez rtęć rozszerzającą się. (W nowszych czasach napełniają termometry do wysokich temperatur azotem albo bezwodnikiem węglowym, aby zapobiedz rozrywaniu się słupka rtęci). Na zewnętrznej stronie rurki nakreślona jest podziałka numerowana na stopnie.

Figura 4 okazuje cokolwiek odmienne urządzenie termometru, różniące się jednak od poprzedniego tylko w podrzędnych szczegółach.

Działanie termometru polega na tem, że rtęć rozszerza się około ośmiu razy więcej niż szkło jednakowo ogrzane; z tego powodu podwyższenie temperatury sprawia, iż rtęć przechodzi z bańki do szyjki; słupek rtęci podnosi się w rurce. Zmiany te są jednak zawsze wynikiem rozszerzania się rtęci zarówno jak szkła. Działanie termometru polega tedy na rozszerzalności pozornej (ust. 5) rtęci w szkłe.

Termometr rtęciowy jednoczy w sobie wszystkie zalety żądane od termoskopów w ogóle (ust. 4). Czułość przyrządu tego można podnieść wysoko wybierając rurkę bardzo wąską, w stosunku do pojemności bańki. Czujność nie zostawia również nic do życzenia, jeżeli bańka jest mała, walcowata, wskutek czego ciepło znajduje łatwy dostęp do wszystkich cząstek rtęci. Termometru rtęciowego należy zawsze używać w ten sposób, żeby nie tylko rtęć w bańce, lecz i w szyjce była ogrzana do tej temperatury, którą badamy. W przeciwnym razie stan termometru nie byłby określony w danej temperaturze; termometr wskazywałby więcej lub mniej stopni, zależnie od tego, czy dłuższy lub krótszy kawałek słupka byłby ogrzany. Jedyną wadą termometru rtęciowego jest niedoskonała rozszerzalność szkła; przez długi czas po wykonaniu bańka kurczy się potrosze; nawet po krótko trwającym ogrzaniu doznaje zmian pojemności, które po oziębieniu do temperatury zwyczajnej nie ustępują od razu.

Termometry florentyńskie, a nawet przyrządy Fahrenheita, które słyngły z tego, że zgadzały się między sobą, były to ściśle mówiąc termoskopy, albowiem podziałka ich była dowolna.

Termometrem nazywamy termoskop wskazujący temperatury według jakiejkolwiek powszechnie znanej i rozumianej skali temperatur. Podziałka tego przyrządu powinna być

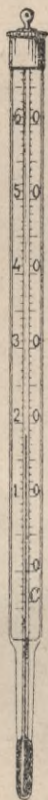


Fig. 4.

wykonana według pewnego ściśle określonego prawidła, tak, iżby każdy, znając zasadę dzielenia termometrów mógł wykonać podziałkę, mierzyć temperatury, albo sprawdzać lub odtwarzać temperatury podawane przez innych, nie posiadując się przytem żadnym obcym termometrem.

Termoskop rtęciowy daje się łatwo zamienić na termometr odpowiadający temu żądaniu, jak to wykazemy w następującym ustępie.

7. TEMPERATURY ZASADNICZE. SKALA RTĘCIOWA. Wspomnieliśmy, że temperatur nie mierzy się, w ścisłym znaczeniu tego wyrazu, lecz porównywa się je z pewnemi powszechnie znanymi temperaturami, stanowiącemi skalę porównawczą. Do zbudowania takiej skali wystarcza mieć dwie temperatury dobrze określone a dostatecznie od siebie odległe. W roku 1694 Karol Renaldini wskazał takie dwa stałe punkty oparcia skali termometrycznej, odtąd powszechnie używane: temperatury topnienia lodu i wrzenia wody.

Lód pod ciśnieniem atmosferycznym topi się zawsze w tej samej temperaturze (o czem można przekonać się za pomocą jakiegokolwiek termoskopu o dowolnej podziałce); zmiany ciśnienia atmosfery mają wprawdzie wpływ na temperaturę topnienia, ale tak nieznaczny, że trudno go wykryć nawet czułymi termoskopami. Jedynym warunkiem stałości temperatury jest to, żeby lód był czysty, dobrze przesiąknięty wodą, a w szczególności, żeby nie zawierał przymieszek rozpuszczalnych w wodzie. Fig. 5 okazuje prosty przyrząd, służący do określania stanu termometru w lodzie topniejącym. Lód drobno potłuczony znajduje się w naczyniu szklanem, z którego przez dolny otwór sączy się woda, tworząca się wskutek topnienia lodu.

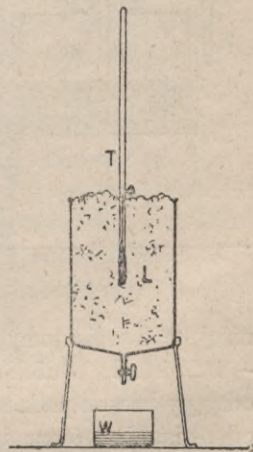


Fig. 5.

Mniej proste jest określenie drugiej temperatury zasadniczej. Temperatura wrzenia wody zależy bowiem naprzód od ciśnienia atmosfery, ciężącego na powierzchni wody; wzrasta, gdy ciśnienie powiększa się, maleje razem z opadaniem barometru. Zjawisko to odkrył Fahrenheit około roku 1724. Nadto temperatura wody wrzącej zależy od innych warunków ubocznych: od jej czystości, od rodzaju naczynia i t. p. Jednak, jeżeli termoskop umieścimy nie w wodzie, lecz w parze, uchodzącej z wody wrzącej (Fig. 6) natenczas okryje on się kroplami rosy (skroplonej wody gorącej), a doświadczenie okazało, że temperatura wskazana zależy w tym razie wyłącznie od ciśnienia atmosferycznego (ści-

ślej mówiąc od ciśnienia panującego w kociołku, nad wodą wrzącą). Wyższą temperaturę zasadniczą określamy przeto jako temperaturę pary, uchodzącej z wody wrzącej pod ciśnieniem normalnem jednej atmosfery.

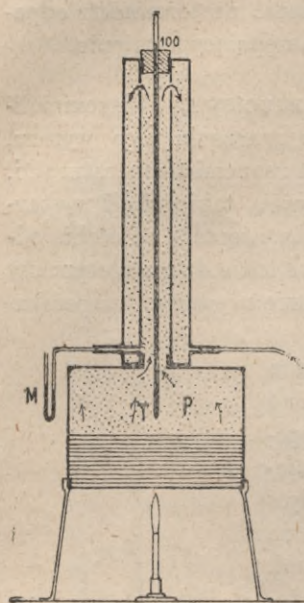


Fig. 6.

Opierając się na tych temperaturach zasadniczych wykonywamy podziałkę termometru rtęciowego w sposób następujący (Réaumur 1730). Zaznaczywszy na szyjce termometru stanowiska, które koniec słupka rtęciowego zajmuje w temperaturach zasadniczych, dzielimy pojemność szyjki, między tymi punktami na sto części równych. Tym sposobem otrzymujemy skalę temperatur, obejmującą sto stopni (według Celsiusa r. 1742), od 0° t. j. od temperatury topnienia lodu, do normalnej temperatury wrzenia wody 100°. Z podziału szyjki między kreskami 0 a 100, wypadnie pewna określona pojemność odpowiadająca jednemu stopniowi. Za pomocą tej pojemności przedłużamy podziałkę powyżej 100°, w taki sposób, iżby pojemność między dwiema sąsiednimi kreskami, odpowiadająca stopniowi, była równa pojemności stopnia, znalezionej w zakresie 0 do 100.

W podobny sposób uzupełniamy podziałkę niżej 0° i opisujemy ją, idąc ku temperaturom niższym, liczbami —1°, —2°... i t. d. Jeżeli przekrój szyjki jest zupełnie jednostajny, wtenczas odstępy kresek podziałki będą równe, albowiem równe pojemności szyjki odpowiadają wówczas równym długościom. Skala temperatur uzyskana tym sposobem sięga od trzydziestu kilku stopni niżej zera (temperatura krzepnięcia rtęci) do czterystu kilkudziesięciu stopni nad zerem (w wyższych bowiem temperaturach szkło mięknie, para rtęci nabywa znacznej prężności, a słupek rtęci łatwo się rozrywa).

Nie trudno okazać, że dwa termometry, wykonane z tego samego szkła, podzielone według powyższego prawidła, będą zgadzały się we wszelkich temperaturach, bez względu na to, czy bańki i szyjki są jednakowe lub różne co do rozmiarów i postaci. Termometr posiada więc główną zaletę narzędzia dobrze pomyślanego: budowa jego opiera się tylko na stałych własnościach materyi, a nie wymaga żadnych przepisanych kształtów lub rozmiarów. Przypuśćmy na chwilę, że bańka szklana termometru nie rozszerza się wcale, a zwróćmy uwagę na rozszerza-

nie się samej rtęci. Jakakolwiek jest objętość v_0 rtęci w temperatu-rze 0° , po ogrzaniu do 100° powiększa się ona blisko o $\frac{v_0}{55}$. Ze sposobu podzielenia szyjki wynika, że ogrzanie np. do 5° zwiększy objętość rtęci o $\frac{1}{20} \cdot \frac{v_0}{55}$, gdyż pojemność szyjki między kreskami 0 i 5 jest dwudziestą częścią pojemności 0 do 100. Jeżeli zważymy, że stosunek ten zachowany jest we wszystkich termometrach, prawidłowo podzielonych, to zrozumiemy, że każdy termometr ogrzany do 5° , będzie wskazywał na kreskę piątą, bez względu na kształt, wielkość lub ilość zawartej rtęci. Rozumowanie to nie zmieni się w zasadzie, jeżeli obok rozszerzalności rtęci uwzględnimy zmiany pojemności naczynia; zamiast rozszerzalności rzeczywistej rtęci wypada w tym razie mówić o rozszerzalności pozornej w szkle.

TEORYA TERMOMETRU RTĘCIOWEGO. Oznaczmy ogólnie przez v_t objętość, którą rtęć znajdująca się w termometrze zajmuje w jakiegokolwiek temperaturze t stopni; niechaj r_t oznacza stosunek określający rozszerzanie się rtęci ogrzewanej od 0° do t° . Będzie wtenczas: $v_t = v_0 + r_t \cdot v_0$. Oznaczmy podobnie przez u_t pojemność bańki (w temperaturze t°), licząc ją do kreski 0° ; przez s_t stosunek rozszerzania się szkła. Widocznem jest, że: $u_0 = v_0$, tudzież: $u_t = v_0 + s_t \cdot v_0$. Po ogrzaniu termometru od 0° do t° pewna objętość rtęci, mianowicie $v_t - u_t = v_0 (r_t - s_t)$, wypłynie z bańki i zapełni, dajmy na to, n stopni w szyjce. Jeżeli oznaczmy przez N liczbę (niezależną od temperatury), wyrażającą ile razy pojemność stopnia mieści się w pojemności bańki, wówczas objętość tej przelanej rtęci wyrazi się przez: $n \cdot \frac{v_t}{N}$, co porównane z: $v_0 (r_t - s_t)$

daje: $n = N \cdot \frac{r_t - s_t}{1 + s_t}$. Ze sposobu wykonania podziałki wynika, że pojemność jednego stopnia, w temperaturze 100° , jest setną częścią objętości $v_{100} - u_{100}$, t. j. $\frac{v_0}{100} (r_{100} - s_{100})$; mamy przeto: $N = \frac{u_{100}}{\frac{1}{100} v_0 (r_{100} - s_{100})} = 100 \frac{1 + s_{100}}{r_{100} - s_{100}}$.

Podstawiając to w poprzedzającym równaniu otrzymamy:

$$n = 100 \frac{1 + s_{100}}{r_{100} - s_{100}} \cdot \frac{r_t - s_t}{1 + s_t}$$

Wzór ten można uważać jako definicyę arytmetyczną temperatury, na podstawie skali rtęciowej: temperaturę t oznaczamy na tej skali tą liczbą n , która wypada z powyższego wzoru. Doświadczenie okazało, że w rtęci jest: $r_{100} = \frac{1}{55}$,

w szkle zaś (w przybliżeniu) $s_{100} = \frac{1}{400}$, mamy więc w termometrach rtęciowych: $N = 6385$.

DALSZE WSKAZÓWKI. Temperaturę 100° określiliśmy jako temperaturę wrzenia wody pod ciśnieniem jednej atmosfery. Stan barometru osiąga jednak rzadko 760 mm ; zwykle bywa niższy. Doświadczenie okazało, że temperatura wrzenia wody zniża się o 0.037 stopni, gdy barometr spadnie o 1 mm rt. Temperaturę wrzenia wody pod ciśnieniem barometrycznym $h\text{ mm}$ daje tedy wzór: $t = 100 - 0.037(760 - h)$, używany przy sporządzaniu, albo sprawdzaniu podziałek na termometrach.

W powszechnem użyciu spotyka się często termometry o podziałce skróconej (Fig. 4), sięgające np. tylko do $+40^{\circ}$. Do wykreślenia podziałki na takim termometrze potrzebny jest termometr pomocniczy o podziałce zupełnej. Kreskę 0° wyznacza się w lodzie, górną kreskę $+40^{\circ}$ przez porównanie z termometrem wzorowym, poczem dzieli się odstęp obu kresek na 40 części.

Oprócz rtęci używa się niekiedy do napełniania termometrów innych cieczy, np. wysokoku etylowego, toluolu, dwusiarczku węgla (zwłaszcza jeżeli chodzi o mierzenie temperatur niższych od -40° , albo o czułość większą od tej, jaką mogą dać termometry rtęciowe). Prawa rozszerzania się tych cieczy są jednakowoż różne od prawa rozszerzania się rtęci; termometry tego rodzaju nie zgadzałyby się z rtęciowym, gdybyśmy je opatrzyli podziałką, sporządzoną według opisanego wyżej prawidła. Uważamy je przeto za termoskopy, których podziałkę należy wykreślić przez porównanie z termometrem wzorowym.

Gdy z postępem nauki okazała się potrzeba ścisłego wyznaczania temperatur, przekonano się, że i termometr rtęciowy nie zasługuje na miano termometru, lecz ściśle biorąc jest termoskopem, którego podziałka wymaga sprawdzenia w każdym przyrządzie z osobna, przez porównanie z przyrządem mającym skalę dokładniej określoną (z termometrem gazowym, ust. 9). Pochodzi to stąd, że szkło jest mieszaniną niestalego składu, a własności jego termiczne bywają różne w różnych przyrządach; nadto są zmienne w tym samym przyrządzie.

Obok skali stustopniowej Celsiusa (C), jedynej używanej w nauce, spotyka się skale o innej wartości stopnia: Réaumura (R) i Fahrenheita (F). Do zamiany wzajemnej tych skal służą następujące wzory:

$$C = R + \frac{1}{4} R; \quad R = C - \frac{2}{10} C$$

$$C = \frac{5}{9} (F - 32); \quad F = \frac{9}{5} C + 32.$$

8. ZMIANY PRĘŻNOŚCI. Ciało zmieniające objętość wskutek zmian temperatury zdolne jest rozwinąć przytem znaczną siłę, w razie, gdyby jakie zewnętrzne opory stały mu na przeszkodzie. Żelazne obręcze zakłada się na koła i beczki na ciepło; klamry żelazne rozgrzane bywają używane do zwięzywania rozstępujących się murów. Za pomocą dosta-

tecznie wielkiej siły zewnętrznej można jednak zawsze zapobiedz zmianom objętości. Siła ta będzie tem większą, im bardziej ciało ogrzewamy i im trudniej ono jest ściśliwe. Tak np. pręt o przekroju S , o długości L , w temperaturze 0° , ogrzany do t° przedłużyłby się, dajmy na to, o l . Ażeby sprowadzić go w tej temperaturze do długości pierwotnej, musielibyśmy ścisnąć go podłużnie siłą (t. I, str. 255):

$$P = \varepsilon \cdot \frac{lS}{L}$$

w czem ε oznacza wartość współczynnika sprężystości na wydłużanie. Widocznem jest, iż długość pręta, mającego pierwotnie temperaturę 0° , nie zmieniłaby się wcale, gdybyśmy, ogrzewając do t° , ścisnęli go jednocześnie siłą rosnącą w miarę ogrzewania aż do powyższej wartości P . Ciecze i gazy są łatwiej ściśliwe od ciał stałych, natomiast rozszerzają się bardziej wskutek ogrzewania. Fiaszki szczelnie zatkaane a pełne cieczy pękają po rozgrzaniu; pewna ilość powietrza nad cieczą chroni je od pęknięcia dzięki znacznej ściśliwości.

Weźmy pod uwagę naczynie zamknięte szczelnie, o ścianach nie podatnych, napełnione powietrzem. Prężność gazu zamkniętego zwiększa się, gdy naczynie ogrzewamy, oziębienie natomiast zmniejsza prężność; zmiany te są zupełnie niezależne od pojemności naczynia. Oznaczmy bowiem przez v pojemność naczynia; prężność gazu zamkniętego niechaj będzie p_0 w temperaturze 0° . Gdyby ściany naczynia nie tamowały rozszerzania się gazu, wówczas objętość jego w temperaturze t° byłaby $v_1 = v(1 + a)$; prężność nie zmieniłaby się; a oznacza tu stosunek rozszerzania się gazu od 0 do t° . Jeżeli gaz rozszerzony wtłoczmy napowrót w pojemność v , nie zmieniając temperatury, natenczas, według prawa Boyle'go uzyska on prężność:

$$p = p_0 \cdot \frac{v_1}{v} = p_0(1 + a).$$

Wzór ten dowodzi, że zmiany prężności gazu zamkniętego w stałej objętości, nie zależą od pojemności naczynia, podlegają temu samemu prawu zmienności, jak zmiany objętości pod ciśnieniem stałym.

9. SKALA GAZOWA TEMPERATUR. Figura 7 wyobraża naczynie próżne o pojemności dowolnej ale niezmiennej, połączone z manometrem M . Wstawmy podobne naczynie w lód topniejący i wtłoczmy do wnętrza tyle wodoru, suchego i czystego, żehy prężność tego gazu po oziębieniu do 0° ,

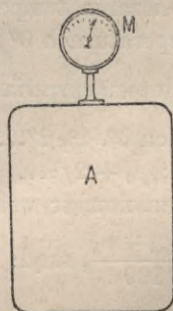


Fig. 7.

wynosiła jeden metr rtęci¹⁾. Zamknąwszy naczynie szczelnie ogrzejmy je do 100°; prężność gazu zwiększy się; przekonamy się, że manometr M wskazywać będzie ciśnienie 1,366254 metrów rtęci bez względu na pojemność i kształt naczynia.

W jakiegokolwiek innej temperaturze stan manometru będzie inny, ale zawsze zupełnie określony i niezależny od pojemności naczynia (t. zn. że inny przyrząd podobnie urządzony, różny tylko kształtem i wielkością wskazywałby, w równych temperaturach, też same ciśnienia co pierwszy). Przyrząd opisany tu posiada więc istotne cechy czułego i dokładnego termometru; wskazówka manometru okazuje zarazem zmiany temperatury. Pozostaje tylko umówić się, jakie stopnie temperatury mają odpowiadać różnym ciśnieniom.

Z powodu ważnych zalet tego sposobu mierzenia temperatur, zarzucono w ścisłej nauce skalę rtęciową, a przyjęto powszechnie skalę gazową (Régnault, około 1840 r.), którą określa się obecnie w sposób następujący: ²⁾

1) Równe przyrosty temperatury (stopnie) odpowiadają na skali gazowej równym przyrostom prężności wodoru, którego objętość jest stała, a prężność w topniejącym lodzie (0°) wynosi jeden metr rtęci.

2) Przyrost prężności wodoru, ogrzewanego od temperatury lodu (0°) do temperatury wrzenia wody (100°), dzielimy na sto części równych i powiadamy, że każda z tych części wskazywać ma zmianę temperatury o jeden stopień.

Ponieważ, jak doświadczenie okazało, prężność wodoru ogrzewanego od 0° do 100° powiększa się w stosunku 1 do 1.366254, przeto na stopień przypada przyrost 0.00366254 , t. j. okrągło $\frac{1}{273}$ części prężności w temperaturze 0°.

Powyższe określenia prowadzą do następującego wzoru, służącego do obliczania temperatury. Oznaczmy przez p_0 i p_{100} prężności gazu w temperaturach 0° i 100°; według określenia, podwyższenie temperatury o stopień sprawia powiększenie prężności o: $f = \frac{p_{100} - p_0}{100}$. W temperaturach 0°, 1°, 2°... t° odczytamy przeto na manometrze prężności; p° ; $p^\circ + f$; $p_0 + 2f$;... $p_0 + tf$. Jeżeli w pewnej niewiadomej temperaturze t° manometr wskaże prężność p wówczas będzie: $p = p_0 + tf = p_0 + t \frac{p_{100} - p_0}{100}$, skąd:

1) Pod działaniem ciężkości normalnej (w szerok. geogr. 45°, w poziomie morza).

2) Według postanowień komisji międzynarodowej do miar i wag.

$$(1) \quad t = 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}.$$

Skala gazowa jest zasadniczo odmienna od rtęciowej; w wysokich temperaturach one różnią się o kilka stopni, w zwyczajnych najwyżej o $\frac{1}{5}$ stopnia.

10. TERMOMETR GAZOWY. Skala gazowa temperatur, którą określiliśmy w poprzedzającym ustępie, posiada ważne zalety, w porównaniu z rtęciową: 1) Skala rtęciowa ograniczona jest do zakresu od -40 najwyżej do 400 albo 450° ; gazowa daje się stosować w praktyce w temperaturach dowolnie niskich, tudzież w bardzo wysokich, gdyż naczynie zawierające gaz można wykonać z materiału ogniotrwałego (termometry porcelanowe, pirometry). 2) Wpływ rozszerzania się naczynia, który jest głównym powodem niezgodności termometrów rtęciowych, jest małoznaczny w termometrach gazowych; gazy rozszerzają się bowiem stosunkowo około 20 razy więcej niż rtęć. 3) Doświadczenie uczy, że termometr gazowy, napełniony wodorem o gęstości cokolwiek większej lub mniejszej od przepisanej, zgadza się niemal dokładnie z takimże termometrem, sporządzonym ściśle według określenia skali gazowej (ust. 9). Z tego wynika, iż warunek, żeby prężność wodoru w temperaturze 0° wynosiła 1 m rt. , którego ściśle spełnienie byłoby w praktyce uciążliwe, może być tylko w przybliżeniu zachowany, bez ujemy dokładności przyrządu. 4) Jeżeli termometr gazowy, napełnimy innym gazem np. powietrzem, albo tlenem, azotem, tlenkiem węgla, natenczas różnić się on będzie tylko nieznacznie od normalnego termometru wodorowego. Z tego wynika naprzód, że rozszerzanie się tych gazów, jest prawie takie same jak wodoru; powtórę, że małe zanieczyszczenie wodoru innym gazem jest nieszkodliwe, należy jednak unikać gazów skraplających się w zwykłej temperaturze np. pary wodnej.

Przyrząd wyobrażony na fig. 7 służy tylko do objaśnienia skali gazowej i do wykazania głównych części składowych termometru gazowe-

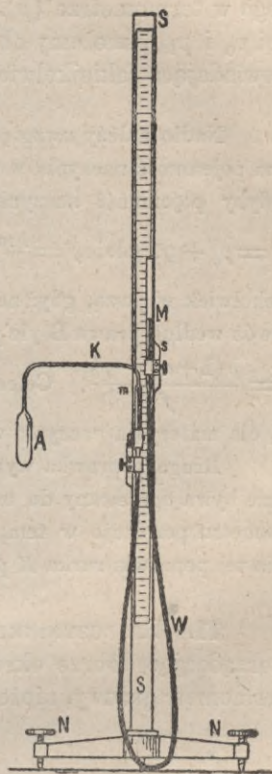


Fig. 8.

go. W praktyce używa się najczęściej termometru gazowego, urządzonego tak, jak to przedstawia fig. 8. *A* jest szklana bańka napełniona wodorem; wążka rurka szklana *K* łączy ją z manometrem rtęciowym, składającym się z dwu rur szklanych, szerszych, *m* i *M*, połączonych węzem gumowym. Tuż ujściem rurki *K*, w *m*, znajduje się kreska na rurze, albo kolec; dotąd należy zawsze podnosić rtęć w lewym ramieniu manometru, aby gaz zamknięty zachowywał stałą objętość. Wysokość poziomu rtęci w *M*, nad znacznikiem *m*, powiększona o stan barometru odczytanego spólcześnie, daje prężność gazu zamkniętego w termometrze (*p*). Wyznaczywszy nadto, raz na zawsze, prężności *p*₀ i *p*₁₀₀, możemy obliczyć (według wzoru 1, ust. 9) temperaturę odpowiadającą jakiegokolwiek prężności *p*.

Nadto należy uwzględnić rozszerzanie się naczynia *A*. Niechaj *v*₀ oznacza pojemność naczynia w topniejącym lodzie. Ogrzewamy je do temperatury *t*. Gdyby pojemność naczynia pozostała *v*₀, prężność gazu stałaby się równa $p' = p_0 + t f$, gdzie $f = \frac{p_{100} - p_0}{100}$. W rzeczywistości odczytamy prężność *p*, cokolwiek większą, gdyż naczynie rozszerzyło się do pojemności $v_t = v_0 (1 + a_t)$. Owóż według prawa Boyle'go $p : p' = v_0 : v_t$, albo, $p : p_0 + t f = 1 : 1 + a_t$, skąd $t = \frac{p(1 + a_t) - p_0}{f}$. Celem zastosowania tego wzoru powinniśmy znać wartość *a*_{*t*} dla materiału naczynia w każdej temperaturze.

Druga poprawka wynika stąd, że nie wszystek gaz, zawarty w termometrze bywa ogrzewany do temperatury *t*, albowiem rurka *K* prowadząca do manometru pozostaje w temperaturze powietrza otaczającego. Celem zmniejszenia tej poprawki rurka *K* powinna być bardzo wążka (por. zadanie 28).

11. SPÓLCZYNNIKI ROZSZERZALNOŚCI CIAŁ STAŁYCH I CIECZY. Rozporządzając dobrze określoną i obszerną skalą temperatur, jaką daje termometr gazowy, możemy przystąpić do poznania praw rozszerzalności

cieplnej ciał. Zmian objętości ciał stałych i cieczy nie udało się dotąd ująć w ogólne prawidła. Nie zapominajmy bowiem, że badając zmiany objętości ciała ogrzewanego, posiłkujemy się skalą temperatury dowolnie przez nas ustanowioną, porównujemy rozszerzanie się ciała ze zmianami prężności wodoru w termometrze. Gdybyśmy mierzyli temperatury inaczej, np. termometrem

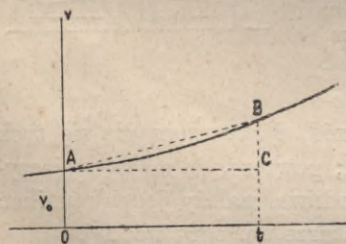


Fig. 9.

wysokowym lub rtęciowym, wówczas i prawo rozszerzalności byłoby inne. Ograniczamy się przeto do zestawienia tablic, w których zapisujemy wypadki pomiarów (patrz niżej dla wody i rtęci), albo używamy t. zw. wzorów empirycznych, albo nakoniec przedstawiamy zmiany objętości wykreśleniem. Na fig. 9 linia Ot wyobraża skalę temperatur; prostopadle do niej kreślimy odcinki $OA, Bt\dots$, wyobrażające objętości v ciała badanego w różnych temperaturach. Linia AB uzyskana w ten sposób, streszcza w sobie wyniki pomiarów i wyobraża prawo rozszerzania się ciała.

Dla wielu ciał stałych linia ta jest prawie prosta, t. j. objętość zwiększa się proporcjonalnie względem przyrostu temperatury; powiadamy w tym razie, iż ciało rozszerza się jednostajnie. Niechaj objętość ciała w temperaturze 0° będzie v_0 jednostek objętości (cm^3); wskutek ogrzania do t° każda jednostka objętości powiększy się proporcjonalnie względem t , np. o αt , w czem α oznacza stałą liczbę, zależną od rodzaju ciała, t. zw. współczynnik rozszerzalności. Całe ciało rozszerzy się o $v_0\alpha t$, przeto objętość jego po ogrzaniu będzie:

$$(1) \quad v = v_0 (1 + \alpha t)$$

Spółczynnik rozszerzalności $\alpha = \frac{v - v_0}{v_0 t}$ jest to rozszerzenie się jednostki objętości ciała, odmierzonej w temperaturze 0° , przypadające na jeden stopień ogrzania. Jeżeli założymy $v_0 = 1$, wówczas będzie widocznie $\alpha = BC : AC = tg BAC$ (Fig. 8).

Ciecze nie rozszerzają się jednostajnie; linia AB wyobrażająca zmianę objętości wskutek ogrzewania bywa mniej lub więcej zakrzywiona. Przy zmianie temperatury zmienia się również kąt BAC ; styczną jego $tg BAC$ (znowu gdy $v_0 = 1$) zwiemy i w tym razie współczynnikiem rozszerzalności. Nie jest to już liczba stała, lecz zależy od temperatury; jest to średni współczynnik rozszerzalności w zakresie od 0° do t° . Znając wartość jego α w każdej temperaturze t , obliczamy objętości jak pierwej, za pomocą wzoru (1).

Spółczynnik rozszerzalności ciał stałych wyznacza się zwyczajnie na długich prętach. Za pomocą komparatora (t. I, str. 172) mierzymy długość pręta w temperaturach 0° i t° , znajdziemy np. wartości l_0 i l . Oznaczywszy przez λ przedłużenie jednostki długości, mierzonej w temperaturze 0° , przypadające na jeden stopień ogrzania możemy wyrazić zmiany długości, w podobny sposób jak pierwej zmiany objętości, mianowicie:

$$(2) \quad l = l_0 (1 + \lambda t).$$

Spółczynnik λ nazywa się współczynnikiem rozszerzalności liniowej. Nie trudno okazać, że w ciałach równokierunkowych (bezpłaskich) λ równa się trzeciej części współczynnika objętościowego α . Wyobraźmy sobie kostkę, której krawędzi mają długość l_0 w temperaturze 0° , po ogrzaniu do t° zamieniają się na l ; wówczas $v = l_0^3$; $v = l_0^3 (1 + \lambda t)^3 = l_0^3 (1 + 3\lambda t + 3\lambda^2 t^2 + \lambda^3 t^3)$, a zarazem $v = v_0 (1 + \alpha t)$. Ponieważ λ jest zwyczajnie tak małą liczbą, że $\lambda^2 t^2$ i $\lambda^3 t^3$ można opuścić wobec λt , przeto z porównania obu wzorów na v wypada:

$$\alpha = 3\lambda; \quad \lambda = \frac{\alpha}{3}.$$

TABLICA WSPÓLCZYNNIKÓW ROZSZERZALNOŚCI CIAŁ STAŁYCH.

	α	λ
Ołów	0,000087	0,000029
Cynk	0,000087	0,000029
Srebro	0,000057	0,000019
Mosiądz	0,000057	0,000019
Miedź	0,000051	0,000017
Złoto	0,000045	0,000015
Żelazo	0,000036	0,000012
Stal	0,000033	0,000011
Platyna	0,000027	0,000009
Szkło	0,000025	0,000008
Drzewo (λ podłużnie)	0,0001	0,000005
„ (λ poprzecznie)	0,0001	0,00005
Lód	0,00011	0,00004
Porcelana	0,0000132	0,0000044
Jodek srebra	-0,0000042	-0,0000014
Kryształ skalny (λ w kierunku osi)	0,0000362	0,00000781
„ „ (λ prostopadle do osi)	0,0000362	0,00001419
Szpat islandzki (λ w kierunku osi)	0,000014	0,000025
„ „ (λ prostopadle do osi)	0,000014	-0,0000055
Wosk (10° do 30°)	0,00074	0,00025
„ (40° „ 60°)	0,00457	0,00152

Rozszerzalność cieczy mierzy się pospolicie za pomocą dilatometru (ust. 5, fig. 2), przyczem należy uwzględnić zmiany pojemności samego naczynia. Inny sposób, dający bezpośrednio rozszerzalność cieczy, polega na porównaniu gęstości w różnych temperaturach.

Oznaczmy przez d_0 i d gęstość, przez v_0 i v objętość jakiegokolwiek ciała w temperaturach 0^0 i t^0 . Jeżeli m jest masa (która nie zależy od temperatury) natenczas:

$$d_0 = \frac{m}{v_0}; \quad d = \frac{m}{v} = \frac{m}{v_0(1 + \alpha t)}, \quad \text{zatem:}$$

$$(3) \quad d = \frac{d_0}{1 + \alpha t}.$$

Wyobraźmy sobie, że odczytano jednocześnie stan barometru w dwu miejscach, w których temperatury są 0 i t , a ciśnienie powietrza też samo p ; z powodu różnej gęstości rtęci, wysokości słupków rtęci będą różne: b_0 i b . Otóż mamy (t. I, str. 340) $p = b_0 d_0 g$, a zarazem $p = b d g = \frac{d_0}{1 + \alpha t} \cdot b g$; stąd wypada: $\alpha = \frac{b - b_0}{b_0 t}$.

Za pomocą podobnego sposobu znaleziono następujące wartości gęstości rtęci d w różnych temperaturach (według skali gazowej) tudzież wartości średniego współczynnika rozszerzalności α (od 0 do t).

TABLICA ROZSZERZALNOŚCI RTĘCI.

t	d	α	t	d	α
0	13,5956	0,00018179	100	13,3524	0,00018216
10	5709	80	150	2331	261
20	5463	81	200	1150	323
30	5218	83	250	12,9976	403
40	4974	86	300	8807	500
50	4731	89	350	7640	616

Na osobną wzmiankę zasługuje rozszerzanie się wody, która odznacza się tem, że w zakresie temperatur od 0^0 do 4^0 kurczy się wskutek ogrzewania, a dopiero od $+4^0$ zaczyna się rozszerzać.

TABLICA ROZSZERZALNOŚCI WODY.

t	Objętość.	Gęstość.	t	Objętość.	Gęstość.
— 5	1,000676	0,999325	30	1,004276	0,995743
0	1,000127	0,999873	40	1,007725	0,992334
4	1,000000	1,000000	50	1,011967	0,988174
5	1,000008	0,999992	60	1,016926	0,983356
10	1,000262	0,999738	70	1,022549	0,977948
15	1,000849	0,999152	80	1,028811	0,971996
20	1,001731	0,998272	90	1,035692	0,965537
25	1,002880	0,997128	100	1,043194	0,958595

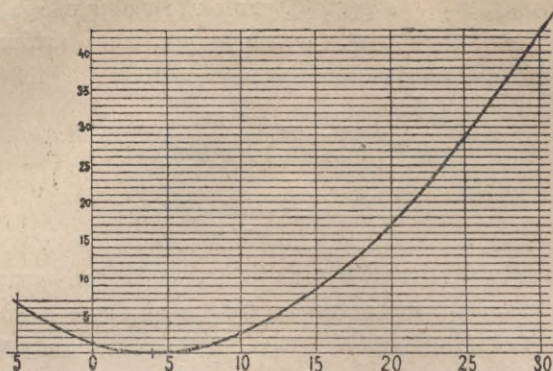


Fig. 10.

Rozszerzanie się wody przy ogrzewaniu, zarówno jak przy oziębianiu, od temperatury $+4^{\circ}$, okazane jest wykreślnie na fig. 10. W temperaturze $+4^{\circ}$ woda jest gęstsza aniżeli w jakiegokolwiek innej. Można to okazać następującym doświadczeniem. W szklanym słoju, zawierającym wodę (fig. 11) umieszczone są u góry i u spodu czule termometry T_1 i T_2 . Dopóki woda ma temperaturę otaczającego ciepłego powietrza, górny termometr wskazuje zwyczajnie cokolwiek wyżej, niż dolny;

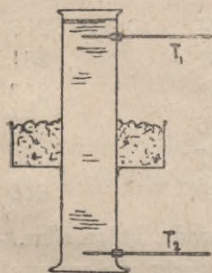


Fig. 11.

w tych bowiem temperaturach woda cieplejsza jest zarazem lżejsza i zbiera się u góry. Kosz otaczający słoje napełniamy mieszaniną mrozącą śniegu i soli; dostrzeżemy wówczas, że termometr dolny zaczyna opadać, a górny prawie się nie zmienia. To trwa dopóty dopóki temperatura dolna nie dojdzie do $+4^{\circ}$; wówczas dopiero zaczyna opadać termometr górny (bo woda oziębiania niżej $+4^{\circ}$ staje się znowu lżejszą), lecz nie zatrzymując się przy 4° spada aż do 0° . Doświadczenie to wyjaśnia dlaczego woda stojąca, w stawach, jeziorach głębokich, nie zamarza w zimie do dna. Istotnie, temperatura w głębi bywa zwykle około 4° , nawet podczas silnych mrozów (oziębianie wody, która jest złym przewodnikiem ciepła, odbywa się niemal tylko przez mieszanie, przez prądy powstające wskutek nierównej gęstości). Woda morska (roztwór rozcieńczony soli kuchennej i innych soli) zachowuje się podobnie jak woda czysta; temperatura największej gęstości jest jednak niższa: ($+2^{\circ}$, albo mniej zależnie od zawartości soli).

Ciecze rozszerzają się ogółem niejednostajnie; rozszerzalność wzrasta im bardziej temperatura zbliża się do punktu wrzenia. W związku z tem jest fakt, że ciecze bardziej lotne (wrzące w niższej temperaturze) rozszerzają się

więcej; i tak współczynnik rozszerzalności rtęci (od 0 do 100) jest $\alpha = 0,000182$; wody: 0,000431; wysokości etylowego: 0,001273. Eter jednak etylowy, bardziej lotny od wysokości, mniej się rozszerza. Najwięcej rozszerzają się owe niezmiernie lotne ciecze, uzyskane przez skroplenie gazów, np. bezwodnik węglowy płynny.

Z A D A N I A.

1) Pręty z żelaza, cynku i mosiądzu mają długość 1 m w temperaturze 0°; o ile przedłużą się przez ogrzanie do 100°? *Odp.* 1,2; 2,9; 1,9 mm.

2) Obliczyć prawdziwą odległość dwu miejsc, dla której znaleziono wartość 385,73 m, mierząc w temperaturze 17° miarą żelazną sprawdzoną przy 0°? *Odp.* 385,807 m.

3) O ile 1 m³ ołowiu jest lżejszy w temperaturze 100° niż w temperaturze 0°? *Odp.* 98 kg.

4) Jaki błąd popełniamy ważąc wagą mosiężną, której jedno ramię jest o $\frac{1}{16}^{\circ}$ cieplejsze od drugiego? *Odp.* Na każdy kilogram ciała ważonego otrzymujemy o 1,9 mgr za dużo lub za mało, zależnie od tego, czy umieścimy ciało po stronie cieplejszej lub chłodniejszej.

5) Zegar wahadłowy, mający wahadło żelazne, sprawdzony był w temperaturze 0°. O ile będzie on opóźniał się na dobę w temperaturze 17°? *Odp.* Moment bezwładności zmienia się proporcjonalnie do $(1 + \lambda t)^2$, moment ciężkości do $(1 + \alpha t)$. Opóźnienie na dobę = 9 sek.

6) Do końca pręta o długości l_1 , z metalu 1, przytwierdzony jest, jako przedłużenie, pręt o długości l_2 z metalu 2. Znaleźć współczynnik rozszerzalności pręta złożonego. *Odp.*
$$\frac{l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2}{l_1 + l_2}$$

7) Za pomocą miarki szklanej, sprawdzonej w temperaturze 0°, odmierzone 30 litrów cieczy w temperaturze 20°. Obliczyć prawdziwą objętość cieczy. *Odp.* 30,015 l.

8) Jaki ciężar byłby potrzebny, aby przedłużyć pręt stalowy o tyle o ile go przedłuża ogrzanie o 1°. *Odp.* Na każdy cm² przekroju ciężar $\epsilon \times \lambda$ t. j. 23 Kg.

9) Drut obciążony ciężarem P ogrzewamy o t° ; o ile należy zmniejszyć, ciężar po ogrzaniu, aby drut nie przedłużył się? *Odp.* O $\epsilon \times \lambda$ na 1° i 1 cm², w czym λ jest współczynnik rozszerzalności odpowiadający napięciu $\frac{P}{S}$, ϵ współczynnik sprężystości w temperaturze wyższej.

10. Struna stalowa o przekroju 1 mm² napięta jest między dwoma stałymi punktami siłą 20 kg. O ile zmieni się ton jej zasadniczy przez oziębienie o 100°? *Odp.* Podniesie się o interwał 1,056 t. j. o pół tonu.

11) Szklana kula obciążona wewnątrz śrutem waży w próżni 106,749 gramów. Ważąc ją w wodzie, w temperaturach 0° i 30°, zapomocą wagi hydrostatycznej, znaleziono ciężary 6,762 i 7,100 gr. Obliczyć średni współczynnik rozszerzalności wody przy ogrzaniu od 0° do 30°. Odp. 0,000138.

12) Pojemność szyjki walcowej dilatometru szklanego ($\alpha = 0,000026$) między dwiema sąsiednimi kreskami podziałki, mieści się 3417,65 razy w pojemności naczynia. W temperaturze 0° ciecz zapełnia dilatometr do kreski 5,37, w stu stopniach do 342,64. Obliczyć współczynnik rozszerzalności cieczy. Odp. 0,001014.

13) Naczynie szklane, napełnione po brzegi wodą w temperaturze 20°, zawierało 49,763 gr wody. Obliczyć pojemność jego w 100°. Odp. 49,949 cm³.

14) Dilatometr szklany, napełniony po brzegi rtęcią, w temperaturze 0°, zawiera $p = 217,5248$ gr rtęci. Ogrzany do 100° traci 3,3341 gr, ciężar pozostałej rtęci jest $p' = 214,1907$ gr. Po ogrzaniu do temperatury t , zostaje w nim $p'' = 210,9037$ gr. Obliczyć wysokość temperatury t według skali gazowej. Odp. 200°.

15) Obliczyć wartość tejże samej temperatury według skali rtęciowej.

$$\text{Odp. } t = 100 \cdot \frac{p'}{p''} \cdot \frac{p - p''}{p - p'} = 201,68^\circ.$$

12. ROZSZERZALNOŚĆ GAZÓW. (Prawo Charles'a i Gay-Lussac'a,

1802) Najprostsze są prawa rozszerzania się gazów nie zbyt zgęszczonych, zostających np. pod ciśnieniem nie wiele różnym od atmosferycznego. Objętość pewnej masy gazu zależy w wysokim stopniu od temperatury, zarówno jak od ciśnienia. Badając ściślıwość gazów (prawo Boyle'go t. I, str. 346) staramy się usunąć wpływ rozszerzalności cieplnej, zastrzegamy, żeby temperatura podczas zgęszczania była stała; podobnie mając określić wpływ temperatury na objętość, powinniśmy wykluczyć zmiany ciśnienia zewnętrznego.

Wyobraźmy sobie naczynie walcowe (fig. 12), zawierające gaz, zamknięty tłokiem K , poruszającym się szczelnie, ale bez tarcia. Ciężar P , umieszczony na tłoku, spólnie z ciśnieniem atmosferycznym, wywiera na gaz stałe ciśnienie, zrównoważone prężnością gazu, również stałą. Skoro oziębimy naczynie lodem topniejącym do 0°, gaz skurczy się, nie zmieniając prężności, a tłok obsunie się na dół w położenie AB . Podzielmy objętość walca, od dołu do AB , na 273 części równych

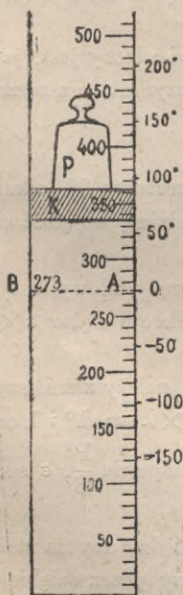


Fig. 12.

i przedłużmy tę podziałkę do góry, zachowując jednostajny odstęp kresek.

Obok kresek tej podziałki dopiszmy liczby: 0 obok kreski 273-ej, licząc od dołu; następne kreski w górę, oznaczymy 1, 2, 3, ... 100... 200...; poniżej zera położmy po kolei: $-1, -2, \dots -100, \dots$

Fizycy francuscy Charles (1787 r.) następnie Gay-Lussac¹⁾ (1802 r.) i inni, opierając się na doświadczeniach, wykonanych z pomocą przyrządu podobnego poniekąd do fig. 12, wypowiedzieli twierdzenie: 1) że gaz ogrzany lub oziębiony do jakiejś temperatury, rozszerzy się do tej kreski podziałki, obok której temperatura ta jest napisana; 2) że prawo to pozostanie prawdziwym, niezależnie od tego, jak duży ciężar spoczywa na tłoku; podziałkę należy jednakowoż kreślić dla każdego ciężaru osobno, albowiem objętość w temperaturze 0° będzie tem mniejsza, im większego użyjemy ciśnienia; 3) że powyższe prawo rozszerzalności stosuje się do wszystkich gazów.

Nie oglądając się na kształt naczynia i na sposób wywarcia na gaz stałego ciśnienia, możemy powyższe prawa Charles'a i Gay-Lussac'a wypowiedzieć tak:

1) Gazy ogrzewane pod stałym ciśnieniem zewnętrznym rozszerzają się jednostajnie.

2) Jakakolwiek jest wartość ciśnienia zewnętrznego, t. j. czy gęstość początkowa gazu jest wielka czy mała, ogrzanie o jeden stopień powiększa objętość o jedną 273-cią część tej objętości, którą gaz zajmował w temperaturze topniejącego lodu.

3) Wszystkie gazy rozszerzają się jednakowo; współczynniki rozszerzalności mają spólną wartość: $\alpha = 0.00367$ (blisko $\frac{1}{273}$).

Prawa te wyrażają równania:

$$(1) \quad v = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right); \quad p = \text{stała.}$$

13. LINIJE IZOTERMICZNE. Założywszy, że ściślność gazu podlega w każdej temperaturze prawu Boyle'go, dowiedliśmy w ust. 8, że prężność gazu, ogrzewanego w naczyniu o nieziennej pojemności, wzrasta w tym samym stosunku, w którym zwiększałaby się jego objętość, gdybyśmy go ogrzewali pod ciśnieniem stałym. Pisząc w ust. 8 za-

¹⁾ Czyt.: Szarl, Gä-Lüssak.

miast α , wartość αt , albo $\frac{t}{273}$, jak tego wymaga wzór (1), wyrazimy prawo zmian prężności następującymi równaniami:

$$(2) \quad p = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right); \quad v = \text{stała.}$$

t. j. jakakolwiek jest gęstość gazu zawartego w naczyniu o stałej pojemności, ogrzanie o jeden stopień powiększa prężność o jedną 273-cią część tej prężności, którą gaz posiadał w temperaturze topniejącego lodu.

Gęstość gazu nie zmienia się przytem, a może być jakakolwiek, zależnie od tego, ile gazu wtłoczyliśmy w naczynie.

Wiemy jednak, że żaden gaz nie stosuje się dokładnie do prawa Boyle'go. Jakiegokolwiek byłoby zresztą prawo ściśliwości, zawsze można prawo zmian prężności wysnuć z prawa rozszerzalności, lub odwrotnie. Jeżeli znamy rozszerzalność gazu (lub innego ciała) pod jednym stałym ciśnieniem zewnętrznym, tudzież prawo ściśliwości w każdej temperaturze, natenczas możemy znaleźć wszystko, co się tyczy zmian prężności. Albo też: znając ściśliwość gazu w jednej, jakiegokolwiek temperaturze, tudzież zmiany prężności wskutek ogrzewania przy wszelkich gęstościach gazu, wiemy tem samym wszystko, co się tyczy rozszerzalności.

Aby to uzasadnić, objaśnimy sposób wykreślny przedstawienia własności materji, zapomocą t. zw. linii izotermicznych. Wyobraźmy sobie, że gaz (lub inne ciało) zajmuje wewnątrz A naczynia walcowego, fig. 13, połączonego z manometrem M . Zapomocą tłoka K wywieramy na gaz ciśnienie. W stanie równowagi ciśnienie to równoważy się z prężnością gazu;

wartość obojga, którą oznaczymy przez p , wskazuje manometr M .

Wykreślny z punktu O , dwie proste OP i OV , prostopadłe względem siebie. Na pierwszej odetnijmy jako odciętą długość OB , wyobrażającą (według pewnej podziałki) objętość v , którą gaz zajmuje w uważanym stanie. Dołączmy do niej rzędną BC , mającą tyle (dowolnie obranych) jednostek długości, ile jednostek ciśnienia wskazuje manometr M . Na płaszczyźnie POV uzyskamy tym sposobem punkt C , wskazujący stan gazu, pod względem objętości (lub gęstości) i ciśnienia. Obok punktu tego dopisujemy liczbę t , t. j. temperaturę gazu.

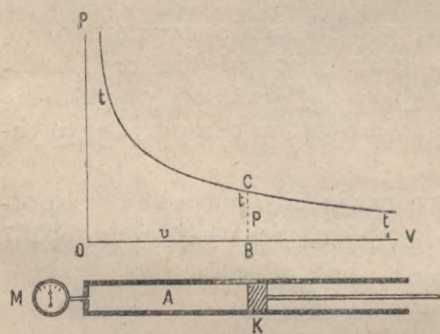


Fig. 13.

Pomyślmy teraz, że naczynie walcowe znajduje się w jakimkolwiek termostacie, np. w kąpeli wodnej, którą utrzymujemy stale w temperaturze t . Zmieniając z wolna objętość gazu v , przekonamy się, że prężność p stawać się będzie tem większą, im mniejsza będzie objętość. Odmierzmy dla wielu objętości v odpowiednie ciśnienia p i wykreślmy szereg punktów takich jak C , mających jako odcięte i rzędne wartości v i p znalezione w doświadczeniu. Punkty te wytyczą linię krzywą, która nosi nazwę linii izotermicznej, albo izotermy (linii jednakowych temperatur), albowiem do wszystkich jej punktów należy ta sama temperatura t .

Przebieg tej linii wyobraża prawo ściśliwości gazu, (t. j. zależność prężności od objętości) w stałej temperaturze t . W gazie, któryby stosował się ściśle do prawa Boyle'go, iloczyn rzędnej przez odciętą miałby stałą wartość we wszystkich punktach C tej samej izotermy; $p \cdot v = \text{stała}$ byłoby równaniem tej linii, a linia sama (jak wiadomo z geometrii) byłaby gałęzią hiperboli równobocznej.

Na fig. 14 izoterma OO wyobraża prawo ściśliwości gazu w temperaturze topniejącego lodu. Wyszukajmy na niej punkt N_0 , mający rzędne $ON = 1$ atmosferze. Punkt ten wskazuje przeto t. zw. normalny stan (t. I, str. 334) gazu; odcięta jego NN_0 daje objętość, którą masa gazu użyta w doświadczeniu zajmuje w stanie normalnym¹⁾.

Zachowując stale ciśnienie jednej atmosfery, ogrzewajmy gaz po kolei do temperatur t_1, t_2, \dots (np. 100, 200°). Wykonujemy obecnie doświadczenie w podobny sposób, jak objaśniono na fig. 12, t. j. wyznaczamy rozszerzalność pod ciśnieniem stałym. Punkt wskazujący kolejne stany gazu, porusza się po linii N, N_0, N_1, N_2, \dots równoległej do ON , w odległości $ON = 1$ atm. Rozmieszczenie jego położeń N_0, N_1, N_2, \dots wyobraża prawo rozszerzalności gazu.

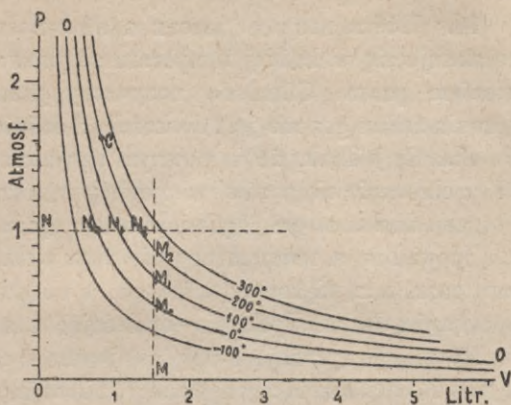


Fig. 14.

¹⁾ Odcięta ta na rysunku ma wartość 0,773 litrów; rysunek odnosi się bowiem do 1 grama powietrza.

Jeżeli znane nam będzie prawo ściśliwości gazu w każdej temperaturze, wówczas przez punkty N_0, N_1, \dots zdołamy wykreślić izotermę $0^\circ, t_1^\circ, t_2^\circ, \dots$ wyobrażające to prawo. Całe pole POV zapełni się temi linijami, a rysunek zawierać będzie w sobie wszystko, co dotyczy ściśliwości i rozszerzalności.

Poprowadźmy jakąkolwiek prostą M, M_0, M_1 równoległą do OP , Punkty przecięcia się M_0, M_1, M_2, \dots z izotermami $0, t_1, t_2, \dots$ wskażą nam jak się zmienia prężność gazu wskutek ogrzewania w objętości stałej, równej OM . Znając tedy ściśliwość i rozszerzalność pod jednym ciśnieniem, znajdujemy zarazem prawo zmian prężności.

14. RÓWNANIE ZASADNICZE GAZÓW DOSKONAŁYCH. Gaz, do którego stosuje się w każdej temperaturze prawo Boyle'go, a pod każdym ciśnieniem prawo Charles'a nazywamy gazem doskonałym. W tem znaczeniu żaden gaz nie jest doskonały; doświadczenia Boyle'go i Charles'a okazały jednak, że w pewnym ograniczonym zakresie płaszczyzny POV zachowanie się gazów rzeczywistych różni się nader mało od idealnego gazu doskonałego. Ogólnie mówiąc zgodność ta istnieje, gdy ciśnienia są niewielkie a temperatury nie zbyt niskie. Im wyższa jest temperatura gazu, tem większe są ciśnienia, w obrębie których można stosować prawa gazów doskonałych, nie popełniając znaczniejszego błędu.

Równanie wyrażające objętość pewnego ciała w zależności od temperatury i od ciśnienia zewnętrznego, nazwiemy równaniem zasadniczym, albo charakterystycznym. Dla gazu doskonałego znajdziemy je w następujący sposób.

Pomyślmy, że gaz (w ilości np. m gramów), dany jest w stanie normalnym, t. j. pod ciśnieniem jednej atmosfery $= p_0$, w temperaturze 0° , (punkt N_0 , fig. 14). Objętość jego niechaj będzie wówczas $v_0 = NN_0$. Ogrzejmy go, nie zmieniając ciśnienia, do t stopni. Według prawa Charles'a objętość powiększy się do $v_0(1 + \alpha t)$, gdzie $\alpha = \frac{1}{273}$, (punkt np. N_2). Nakoniec, nie zmieniając temperatury, ściśnijmy go jakimkolwiek ciśnieniem p . Poruszamy się teraz na izotermie t , np. od N_2 do C . Oznaczając przez v odciętą punktu C , t. j. objętość, którą gaz ostatecznie uzyska, znajdziemy według prawa Boyle'go:

$$(1) \quad vp = v_0 p_0 (1 + \alpha t).$$

Jest to szukane równanie zasadnicze gazu doskonałego. Ono mieści w sobie prawa ściśliwości tudzież rozszerzalności i zmian prężności, jako szczególne przypadki. Przyjawszy, że t nie zmienia się otrzymamy z (1):

$$(2) \quad pv = \text{stała},$$

t. j. prawo Boyle'go. Założywszy $p = p_0$ (t. j. ciśnienie stałe), znajdujemy:

$$(3) \quad v = v_0 (1 + \alpha t);$$

jest to prawo rozszerzalności; założywszy na koniec stałą objętość $v = v_0$, otrzymamy:

$$(4) \quad p = p_0 (1 + \alpha t),$$

t. j. prawo zmian prężności.

O ile gazy rzeczywiste nie zgadzają się z równaniem (1), o tem powiemy obszerniej w rozdziale o parowaniu. Celem okazania tych zboczeń niechaj służyć następujące dane. Według Regnault'a współczynnik rozszerzalności i współczynnik prężności, które według równań (3) i (4) miałyby wartość spólną, tę samą we wszystkich gazach, różnią się cokolwiek; współczynnik rozszerzalności powietrza (pod ciśnieniem 1 atm. od 0° do 100°) wynosi 0,0036706; wodoru: 0,0036613; bezwodnika węglowego: 0,00370. Wartości współczynnika prężności w tych gazach (gdy gęstość jest normalna, a temperatura zmienia się od 0° do 100°) są natomiast: 0,0036665; 0,00366254; 0,00369.

15. GĘSTOŚĆ I CIĘŻAR GAZÓW. W tych granicach ciśnień i temperatur, w których równanie Boyle'go i Charles'a (1 ust. 14) przyjąć można jako dostatecznie zbliżone do prawdy, może ono służyć do rozwiązywania wszelkich zagadnień, dotyczących się objętości, gęstości i prężności gazów:

a) Redukcyja objętości. Dana jest objętość (v) gazu pod ciśnieniem p mm rtęci, w temperaturze t° ; obliczyć objętość v_0 , którąby ta sama ilość gazu zajmowała w stanie normalnym: $t=0$, $p_0=760$ mm rt. Równanie (1) daje

$$(5) \quad v_0 = \frac{v}{1 + \frac{t}{273}} \cdot \frac{p}{p_0}.$$

b) Obliczenie masy i ciężaru. Znając gęstość d_0 gazu w stanie normalnym (t. I, str. 334) obliczymy masę m według równania:

$$m = v_0 d_0, \text{ przeto, według (5):}$$

$$(6) \quad m = \frac{d_0}{p_0} \cdot \frac{pv}{1 + \frac{t}{273}}.$$

Stąd wynika natychmiast ciężar gazu:

$$q = mg = \frac{gd_0}{p_0} \cdot \frac{pv}{1 + \frac{t}{273}},$$

$$(7) \quad \text{albo } q = \frac{\delta_0}{p_0} \cdot \frac{pv}{1 + \frac{t}{273}}$$

w czym δ_0 oznacza ciężar właściwy normalny.

c) Gęstość i ciężar właściwy. W równaniu zasadniczym (1) możemy objętości v i v_0 zastąpić przez gęstości w odpowiednich stanach. Oznaczywszy bowiem przez d gęstość gazu ogrzanego do t stopni, zostającego pod ciśnieniem p , mamy: $v = \frac{m}{d}$, $v_0 = \frac{m}{d_0}$, przeto równanie (1) przyjmie postać:

$$(8) \quad \frac{p}{d} = \frac{p_0}{d_0} (1 + \alpha t), \quad \text{albo: } d = \frac{d_0}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{p_0}.$$

Gęstość normalna suchego powietrza wynosi $0,00129327 \frac{gr}{cm^3}$ ¹⁾; wzór (8) prowadzi w tym razie do często używanego wyrażenia:

$$d = \frac{0,00129327}{1 + \frac{t}{273}} \cdot \frac{p}{p_0},$$

w którym p_0 oznacza ciśnienie normalne jednej atmosfery = 1013200 dyn/cm^2 , albo 760 mm rt. (pod ciężkością normalną $g_{45} = 980,6$). Jeżeli ciśnienie p zmierzono wysokością słupa rtęci b millim., w miejscu, gdzie natężenie ciężkości jest g , wówczas $p = b \cdot g \cdot s$, $p_0 = 760 \cdot g_{45} \cdot s$ (s = gęstość rtęci 0°), przeto:

$$(9) \quad d = \frac{0,00129327}{1 + \frac{t}{273}} \cdot \frac{b}{760} \cdot \frac{g}{g_{45}} \quad (\text{gramów w } cm^3).$$

W podobny sposób obliczamy gęstość wodoru¹⁾:

$$d = \frac{0,000089873}{1 + \frac{t}{273}} \cdot \frac{b}{760} \cdot \frac{g}{g_{45}} \quad (\text{gramów w } cm^3).$$

1) Według najnowszych pomiarów Rayleigha.

2) Według Morleya.

d) Gęstości względne. Stosunek gęstości dwu gazów, porównywanych w jednakowych stanach, (t. j. w równych dla obu temperaturach i pod jednakowemi ciśnieniami) jest liczbą stałą, jeżeli obydwa gazy stosują się do praw Boyle'go i Charles'a. Oznaczywszy bowiem gęstości normalne tych gazów przez d_0 i d_0' otrzymamy:

$$d = \frac{d_0}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{p_0}; \quad d' = \frac{d_0'}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{p_0}; \quad \text{stąd wynika } \frac{d}{d'} = \frac{d_0}{d_0'} = \rho.$$

Stosunek ρ gęstości dwu gazów (t. j. gęstość względna pierwszego w porównaniu z drugim), porównywanych w jednakowych stanach, jest równy stosunkowi gęstości normalnych, a więc stały, jakiegokolwiek bądź stany wybierzemy do porównania.

Gdyby doświadczenie okazało, że gęstość względna ρ jakiego gazu, w porównaniu z powietrzem lub wodorem, (które w zwykłych warunkach zachowują się niemal jak gazy doskonałe), nie jest stała, było by to wskazówką, że gaz uważany nie podlega prawom Boyle'go i Charles'a. Tablica gęstości gazów względem powietrza i wodoru była podana w tomie I-ym, na str. 334.

c) Gęstość i ciężar cząsteczkowy. Stosunek gęstości jakiegokolwiek gazu jednorodnego, albo pary, do połowy gęstości wodoru uważanego w tej samej temperaturze i pod tem samym ciśnieniem, chemicy nazywają ciężarem cząsteczkowym = μ gazu lub pary (ust. 93). Mamy przeto:

$$\mu = \frac{d_0}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{p_0} : \frac{1}{2} \frac{0,000089873}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{p_0} = \frac{2d_0}{0,000089873} = 22220 \cdot d_0$$

d_0 oznacza tu gęstość normalną uważanego gazu.

Jeżeli ρ oznacza gęstość względną gazu lub pary, w porównaniu z powietrzem — jest to wielkość, którą się wprost mierzy (ust. 49) — natenczas: $d_0 = 000129327 \rho$, przeto:

$$\mu = 2 \cdot \frac{0,00129327}{0,000089873} \cdot \rho = 28,78 \rho.$$

Ilość pewnego gazu jednorodnego lub pary, ważącą tyle gramów (μ) ile jedności zawiera jego ciężar cząsteczkowy, nazywamy cząsteczką gramową tego gazu. Położmy we wzorze (6) $m = \mu$, otrzymamy równanie zasadnicze dla cząsteczki gramowej, mianowicie

$$(10) \quad pv = 22254 \cdot p_0 (1 + \alpha t)$$

v oznacza tu objętość cząsteczki gramowej w cm^3 . Równanie to można jeszcze uprościć, jeżeli ciśnienia wyrazimy w atmosferach ($p_0 = 1$) a obje-

tości mierzyć będziemy na litry; wówczas będzie $pv = 22,25 (1 + \alpha t)$ dla każdego gazu. Wszelkie gazy jednorodne i pary, wzięte w ilościach proporcjonalnych względem ciężarów cząsteczkowych, mają jedno wspólne równanie zasadnicze. Cząsteczka gramowa każdego gazu jednorodnego lub pary zajmuje w stanie normalnym objętość $22\frac{1}{2}$ litrów.

Z A D A N I A.

16) Naczynie otwarte, którego pojemność niezmienia się znacznie wskutek ogrzewania, zawiera w temperaturze 0° pewną ilość powietrza. Jaki ułamek tej ilości zostanie w naczyniu, gdy ogrzejemy je pod stałym ciśnieniem do 130° ?

Odp. $\frac{273}{273 + 130} = 0,68.$

17) To samo naczynie oziębiamy do -20° i wtłaczamy tyle powietrza, żeby prężność urosła do 10 atm. Ile razy zwiększy się ilość zawartego powietrza?

Odp. $\frac{10 \cdot 273}{273 - 20} = 10,8$

18) Jaką objętość zajmowały w stanie normalnym gaz, którego objętość w temperaturze 23° , pod ciśnieniem 847 mm rt wynosi 3 l? *Odp.* 3,083 l.

19) Dwa naczynia jednakowej pojemności mają jedno temperaturę 0° , drugie t° . Do obydwu wtłaczamy gaz, spólnem ciśnieniem p , poczem mierzymy ilość zebranego w nich gazu. W jednym mieści się A, w drugim B, cm^3 normalnych. Obliczyć współczynnik rozszerzalności gazu od 0 do t° , pod ciśnieniem stałym p .

Odp. $\alpha = \frac{A - B}{Bt}.$

20) Przez komin wysoki na 20 m przepływa powietrze o temperaturze 150° ; temperatura powietrza zewnętrznego jest 17° . Jaka jest prędkość przepływu? *Odp.* (T. I, str. 365) 13,4 m/sek, nie uwzględniając tarcia.

21) Ile traci na wadze kilogram mosiężny w powietrzu o temperaturze 20° , gdy barometr wskazuje 750 mm rt ? *Odp.* 141 mg.

22) Dilatometr szklany (sp. γ) zakończony włoskowatą szyjką, napełniony suchem powietrzem, ogrzewany do temperatury t° , pod ciśnieniem atmosferycznym 74 cm. Zamknawszy podczas ogrzewania koniec szyjki, otwieramy go pod rtęcią. Po oziębieniu dilatometru do 0° , 180 gr rtęci wchodzi do wnętrza, tworząc słup wysokości 20 cm. Dilatometr napełniony całkowicie w 0° zawiera 270 gr rtęci. Obliczyć temperaturę t .

Odp. $1 + \alpha t = (1 + \gamma t) \frac{74 \cdot 270}{54 \cdot 90}$;
 $t = 872^{\circ}.$

23) Ile waży 1 m^3 powietrza, w temperaturze -30° , pod ciśnieniem 735 mm rt? Odp. 1405 gr.

24) Pewna ilość wodoru, pod ciśnieniem $1,763\text{ atm}$, zajmuje w temperaturze 40° objętość 3 l ; jaką objętość uzyska gaz ten, ogrzany do 100° , pod ciśnieniem 1 atm? Odp. $6,3\text{ l.}$

25) Balon szklany, napełniony w temperaturze 0° czystym tlenkiem węgla, pod ciśnieniem atmosferycznym $735,7\text{ mm}$, waży $57,9559\text{ gr}$; po zupełnym wypompowaniu gazu ciężar jest $57,3412\text{ gr}$. Tenże balon, wypełniony wodą w 15° , waży $564,725\text{ gr}$. Obliczyć gęstość normalną tlenku węgla. Odp. $0,001251\text{ gr/cm}^3$.

26) Obliczyć ciężar cząsteczkowy tego gazu. Odp. $\frac{1251}{1293} \cdot 28,78 = 28$.

27) Fiaszkę, zawierającą powietrze, wstawiono do wrzącej wody i zatknięto szczelnie. Jaką prężność uzyska powietrze zawarte w niej, gdy ostygnie do 20° ? Odp. $\frac{293}{373}$ ciśnienia atmosferycznego.

28) Znaleźć wzór dokładny na obliczenie temperatury według spostrzeżeń robionych termometrem gazowym, przyjmując, że znany jest współczynnik rozszerzalności szkła (γ), tudzież stosunek k pojemności martwej $= v$ (w rurce włoskowatej K i w manometrze, aż do znacznika m , fig. 8) do pojemności V bańki w temperaturze 0° . Odp. Gdy bańka ogrzana jest do temperatury szukanej t , a pojemność martwa v ma temperaturę ϑ (określoną zwyczajnym termometrem) wówczas na manometrze czytamy prężność $= p$. Gęstość gazu w bańce jest

$\frac{d_0}{1+\alpha t} \cdot \frac{p}{p_0}$, w pojemności martwej: $\frac{d_0}{1+\alpha \vartheta} \cdot \frac{p}{p_0}$; przeto całkowita masa M gazu w termometrze: $M = \frac{d_0}{p_0} \left[\frac{pV(1+\gamma t)}{1+\alpha t} + \frac{pv}{1+\alpha \vartheta} \right]$. Oznaczywszy stałą

$\frac{Mp_0}{Vd_0}$ przez C , mamy: $\frac{p(1+\gamma t)}{1+\alpha t} + \frac{kp}{1+\alpha \vartheta} = C$, skąd:

$$t = A \left[\frac{p(1+\gamma t)}{C - \frac{kp}{1+\alpha \vartheta}} - 1 \right]$$

w czem A oznacza $\frac{1}{\alpha}$. Wartość stałej C znajduje się oziębiwszy bańkę do 0° , przyczem manometr wskazuje prężność p_0 ; równanie przedostatnie daje wówczas $C = p_0 \left(1 + \frac{k}{1+\alpha \vartheta} \right)$. Dobrze jest i stałą A wyznaczyć doświadczalnie, przez ogrzanie bańki do 100° , albo do jakiej innej dobrze znanej temperatury

ROZDZIAŁ II.

O MIERZENIU CIEPŁA.

16. PODSTAWY KALORYMETRYI. Ilości ciepła oceniamy według skutków, t. j. według zmian, które ciepło udzielone, albo odjęte sprawia w materji ogrzewanej lub oziębianej. Tym sposobem możemy poznać ile ciepła weszło w pewne ciało, lub ile ciepła mu odjęto; nie mamy jednak podstawy do obliczania wiele ciepła ciała ogółem w sobie zawierają — tem więcej, że ciepło wprowadzone może przemieniać się w ciele na inne rodzaje energii wewnętrznej.

Kalorymetrya (łac. calor = ciepło) jest to dział w nauce o cieple, obejmujący zasady i sposoby mierzenia ilości ciepła, które ciała pobierają albo wydają ze siebie, wśród różnorodnych zmian swych własności fizycznych lub chemicznych. Z ważniejszych zadań tej nauki wymieniamy: mierzenie wydajności rozmaitych źródeł ciepła (węgla, drzewa palącego się i t. p.); obliczanie ilości ciepła potrzebnego do ogrzewania ciał; mierzenie ciepła zużywającego się w zmianach stanu skupienia i t. p.

Zmiany cieplne, według których oceniamy ilości ciepła, są dwojakie: zmiany temperatury (ogrzanie lub oziębienie) i zmiany stanu. Przez stan ciała rozumie się tu ogół tych własności, których zmiana, w stałej temperaturze ciała, wymaga udzielenia albo odjęcia ciepła.

Ciepło zużywa się w tych razach na sprowadzenie żądanej zmiany stanu, a że nie zmienia temperatury, nazywa się „ciepłem utajonem”. Tak np. przeprowadzenie gazu zgęszczonego w stan zwyczajny (jeżeli odbywa się w stałej temperaturze, t. j. bez oziębienia się gazu), wymaga dostarczenia ciepła; jest to t. zw. ciepło utajone rozszerzania się. Wyparowanie wody wrzącej zużywa ciepło utajone parowania. Topnienie lodu, to jest zamiana lodu o temperaturze 0° na wodę o tejże temperaturze, może odbywać się tylko wtenczas, gdy dostarczymy ciepła

(utajonego) topnienia i t. p. We wszystkich tych zjawiskach ciepło może być zaczerpnięte z jakiegokolwiek źródła (albo ciała ciepłego) byle temperatura źródła była choć cokolwiek wyższa od tej temperatury stałej, w której żądana zmiana stanu ma lub może się odbywać.

Kalorymetrya praktyczna posilkuje się niemal wyłącznie: a) zjawiskiem topnienia lodu w temperaturze 0° , według zasady: ilość lodu, o temperaturze 0° stopionego na wodę tejże temperatury jest miarą dostarczonego ciepła. Sposób ten nie wymaga użycia termometru; ciepło mierzy się tu za pomocą wagi. b) Drugi sposób mierzenia ciepła polega na spostrzeganiu ogrzewania się ciała dowolnie wybranego, zwyczajnie wody. Zasada tej metody jest: ilość wody ogrzanej od pewnej określonej temperatury t_1 do temperatury również określonej t_2 jest miarą ciepła dostarczonego.

Ogrzanie lub stopienie dwa razy większej masy wymaga dwa razy więcej ciepła: jest to podstawa wspólna obydwu sposobów. Z tego wynika, że oba są ze sobą zgodne, oba niezależne od określenia skali temperatur: stosunek jakichkolwiek dwu ilości ciepła, wymierzony jednym lub drugim sposobem, otrzyma zawsze tę samą wartość.

W określeniu obydwu tych sposobów mierzenia ciepła mowa jest tylko o substancji kalorymetrycznej (lód, woda) i o zmianie cieplnej, której ona ulega przez dostarczanie ciepła. Niema jednak wzmianki ani o rodzaju, ani o temperaturze źródła, z którego pochodzi ciepło mierzone. Doświadczenie uczy bowiem, że ciepło, które topi 100 gr. lodu, jest wielkością zupełnie określoną, bez względu na to, czy zaczerpnęliśmy je z gorącego płomienia, czy ze słońca, albo z ciepłej dłoni. Jest to fakt, dzięki któremu jedynie można mówić o cieple, jako o „wielkości fizycznej,” dającej się mierzyć. Jeżeli spalimy, dajmy na to, 1 gr węgla w piecyku żelaznym, ważącym około 4 kg, mającym pierwotnie temperaturę 0° , natenczas (przyjąwszy, że nie było straty ciepła, lub że uwzględniono stratę) piecyk ogrzeje się do 20° . Wydrążmy bryłę lodu i spalmy w jej wnętrzu 1 gr węgla; wskutek wywiązanego ciepła 100 gr lodu stopi się, lecz temperatura pozostanie 0° . Włóżmy nakoniec do lodu piecyk żelazny ogrzany do 20° ; otrzymamy znowu 100 gr wody stopionej przez ciepło, które oddaje żelazo, ostygając do pierwotnej swej temperatury 0° . Tę samą przeto ilość ciepła znajdujemy w wysokiej temperaturze palącego się węgla, jak w żelazie ostygającym ledwie od 20° ; w obu razach miarą jej dokładną i zupełną jest ilość stopionego lodu.

Ciepło, stanowiące przedmiot kalorymetryi, określamy i mierzymy wówczas, gdy ono przenosi się z jednego ciała do drugiego. Ściśle biorąc nie mamy podstawy doświadczalnej do mówienia o zawartości ciepła

w ciałach. Jeżeli ciało pewne, albo układ ciał, przechodzi z jednego stanu w inny (np. ze stanu gorącego w zimny; z ciekłego w stały; z niespalonego w spalony), w pewien ściśle określony sposób, natenczas wydaje ono — albo pochłania — pewną określoną ilość ciepła. Rozumiemy przez to, że może ogrzewać ciała otaczające, albo stopić pewną określoną ilość lodu. Tyle tylko wiemy o zmianach cieplnych tego ciała, tem też tylko może zajmować się kalorymetrya.

Czyniąc pomiary kalorymetryczne w podobnych przypadkach, posilkujemy się zasadą, że ilość ciepła utracona przez ciało badane równa się ilości odebranej przez otaczające ciała (np. przez substancję kalorymetryczną), t. zn., że przejście ciepła z jednego ciała do drugiego nie zmienia jego ilości.

Przejście ciepła z jednego ciała do innego wymaga koniecznie choćby najmniejszej różnicy temperatur (ust. 2). Niekiedy w skutek przejścia ciepła różnica ta zmniejsza się, albo wyrównywa się całkowicie. W innych przypadkach — jeżeli zachodzą zmiany stanu utajające ciepło — temperatury nie zmieniają się mimo przejścia ciepła. Pomyślny np. dwa naczynia jednakowej temperatury, będące w zetknięciu, (dla ułatwienia wymiany ciepła), jedno napełnione gazem zgęszczonym, drugie rozrzedzonym. Zagęszczając zwolna drugi, a pozwalając jednocześnie rozszerzać się pierwszemu, w taki sposób, żeby zapobiedz wszelkiej zmianie temperatury, zdołamy układ ten przywieść do zupełnie odmiennego stanu — napozór bez wszelkiej zmiany cieplnej. W rzeczywistości jednak pewna ilość ciepła przeszła z gazu zgęszczonego do rozszerzającego się.

17. JEDNOSTKI CIEPŁA. W początkach kalorymetryi (Wilke 1772, Black 1804) przyjmowano za jednostkę tę ilość ciepła, której potrzeba do stopienia jednostki masy lodu w temperaturze 0° . Jednostką lodową nazywać będziemy ilość ciepła potrzebną do zamiany 1 *gr* lodu o temperaturze 0° na wodę tejże samej temperatury.

Później zaczęto posługiwać się częściej metodami kalorymetrycznymi, w których oceniano ilości ciepła według ogrzewania się wody. Za jednostkę przyjęto, pod nazwą kalorya, tę ilość ciepła, której potrzeba do ogrzania kilograma wody o stopień. Skoro się jednak przekonano (ust. 18), że ta ilość ciepła zależy od tego, w którym miejscu skali termometrycznej stopień ów się przyjmie, zgodzono się na temperaturę $+15^{\circ}$, w celu określenia kaloryi. Kalorya jest to ilość ciepła, potrzebna do ogrzania kilograma wody o stopień w pobliżu $+15^{\circ}$, np. od 14,5 do 15,5.

Fizycy używają chętniej jednostki tysiąc razy mniejszej od kaloryi, którą nazywać będziemy kaloryą gramową, także małą kaloryą,

albo gramostopniem. Określenie jej otrzymamy postawiwszy w określeniu poprzedniej jednostki gram za kilogram.

Ażeby porównać jednostkę lodową z kaloryą, wykonajmy następujące doświadczenie. Do naczynia zawierającego kilogram wody, ogrzanej poprzednio do 100° wrzucamy lód potłuczony, mający temperaturę 0° . Dostrzeżemy że lód się topi, kosztem ciepła dostarczonego przez wodę, a woda jednocześnie ostyga. Jeżeli ilość lodu była zbyt wielka, woda ostygnie do 0° , poczem zostanie nadmiar lodu niestopionego; w przeciwnym razie lód stopi się całkowicie, lecz temperatura wody nie dojdzie do zera. Po kilku próbach, znajdziemy, że po wrzuceniu 1251 gr lodu do kilograma wody wrzącej, temperatura spadnie do 0° , a jednocześnie wszystek lód stopi się. Otóż woda ostygająca wydała 100919 kaloryi gramowych (porówn. tablica w ust. 18), kosztem których lód, w ilości 1251 gr, stopił się na wodę o temperaturze końcowej 0° , do czego potrzeba 1251 jednostek lodowych. Te dwie ilości ciepła są przeto równoważne; obliczamy stąd:

Jedn. lodowa = 80,7 kaloryi gram.

18. OGRZEWANIE SIĘ WODY. Mieszając odważone ilości wody cieplej (t_1°) i zimnej (t_2°) otrzymujemy zawsze pewną temperaturę pośrednią (t). Woda ciepła ostyga od początkowej temperatury t_1 do końcowej t , a kosztem ciepła oddanego przez nią woda zimna ogrzewa się od t_2 do t stopni. Doświadczenie uczy, że ilekroć obie ilości wody są jednakowe, temperatura t mieszaniny różni się niewiele od temperatury średniej $\frac{t_1 + t_2}{2}$; błąd nie dosięga nigdy jednego stopnia. Gdyby to było dokładne, wówczas ogrzanie pewnej ilości wody o stopień zużywałoby zawsze tę samą ilość ciepła, bez względu na temperaturę wody. Mieszając m_1 kilogramów wody cieplej, o temperaturze t_1 , z m_2 kilogramami chłodniejszej, mającej temperaturę t_2 , otrzymywalibyśmy temperaturę mieszaniny:

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2},$$

gdyż woda cieplejsza, ostygając do temperatury końcowej t oddawałaby $m_1 (t_1 - t)$ kaloryi, a kosztem tego ciepła woda chłodniejsza ogrzewałaby się, pochłaniając $m_2 (t - t_2)$ kaloryi. Z porównania tych dwu ilości ciepła wynika istotnie wzór powyższy.

Drobne różnice, które okazują się w doświadczeniach tego rodzaju, pozwalają ściślej obliczyć ilości ciepła potrzebne do ogrzania jednostki masy

wody o jakąkolwiek ilość stopni, w jakiejkolwiek części skali temperatur. Do tego celu prowadzi także mierzenie ilości lodu stopionego przez wodę ogrzewaną do różnych temperatur. Tymi sposobami znaleziono liczby zestawione w następującej tablicy. W_t oznacza tam ilość kaloryi, które pochłania kilogram wody, ogrzewany od 0° do t° . W trzeciej kolumnie, z nagłówkiem c_t , dane są ilości ciepła przypadające średnio na stopień, w zakresie od 0 do t° , t. j. $c_t = \frac{W_t}{t}$ (c_t jest tak zw. średnie ciepło właściwe w tymże zakresie). Nakoniec γ — ciepło właściwe w temperaturze t — oznacza ilość kaloryi ciepła, które ogrzewają kilogram wody o stopień w sąsiedztwie temperatury t , np. od $t - \frac{1}{2}^\circ$ do $t + \frac{1}{2}^\circ$.

TABLICA CIEPŁA WŁAŚCIWEGO WODY.

t	W_t	c_t	γ
0	0	—	1,0069
5	5,028	1,0055	1,0041
10	10,041	1,0041	1,0016
15	15,045	1,0030	1,0000
20	20,042	1,0021	0,9993
25	25,040	1,0016	0,9999
30	30,043	1,0014	1,0011
40	40,070	1,0017	1,0044
50	50,130	1,0026	1,0076
60	60,222	1,0037	1,0109
70	70,347	1,0049	1,0141
80	80,505	1,0063	1,0174
90	90,695	1,0077	1,0207
100	100,919	1,0092	1,0240

PRZYKŁADY. Ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 gr wody od 15 do 40° jest: $W_{40} - W_{15} = 40,070 - 15,045 = 25,025$ małych kaloryi. Ciepło potrzebne do ogrzania 6 kilogramów wody od 0 do 35° wynosi $6 \times W_{35}$ kaloryi. Średnie ciepło właściwe od 0 do 86° nie jest zapisane w tablicy; przez interpolację znajdujemy jednak: $C_{86} = C_{80} + 0,6 (C_{90} - C_{80}) = 1,00714$; stąd $W_{86} = 1,00714 \times 86$.

19. KALORYMETR LODOWY. Najprostsze urządzenie do mierzenia ciepła (Wilcke, Black) jest to płasko ścięta bryła czystego lodu L (fig. 15), z wydrążeniem K , nakryta lodową płytą P . Wydrążenie K posiada stale temperaturę 0° , dopóki nie włożymy tam jakiego ciała

wydającego ciepło. Lód nie topi się wewnątrz, nawet gdyby powietrze otaczające było bardzo ciepłe, albowiem otoczony jest zewsząd ścianą, o temperaturze 0° ; ciepło zewnętrzne zostaje natomiast zużyte wskutek topienia się zewnętrznej powierzchni lodu, (na mrozie nie można tego przyrządu używać). Jeżeli natomiast w wydrążeniu *K* umieścimy np. zapaloną świecę, albo drut przewodzący prąd elektryczny, albo wrzucimy ciało gorące, wówczas po pewnym przeciągu czasu zbierze się tam woda, wskutek stopienia się pewnej ilości lodu. Ilość ciepła, wprowadzona do kalorymetru, oblicza się nader łatwo i rzypuszczam, że odważywszy znaleźlibyśmy *m gr* wody; wtenczas ciepło szukane będzie: $80,7 m$ kaloryi gramowych (ust. 17).

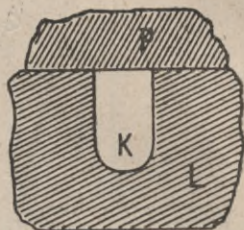


Fig. 15.

Znakomite ulepszenia kalorymetru lodowego zawdzięczamy Bunse-nowi. Zamiast ważyć wodę, której niepodobna zebrać dokładnie z powierzchni lodu, spostrzega się zmianę objętości, która, zachodzi podczas topnienia. Gram lodu zajmuje w temperaturze 0° objętość $1,09092 \text{ cm}^3$; stopiwszy się w tejże temperaturze na wodę, zajmuje tylko $1,00013 \text{ cm}^3$. Plekroć tedy kalorymetr pochłonie $80,7$ kaloryi gramowych, t. j. gdy gram lodu się stopi, łączna objętość lodu i wody zmniejszy się o $1,09092 - 1,00013 = 0,09079 \text{ cm}^3$.

Urządzenie przyrządu Bun-sena przedstawia figura 16. Jest to szklana bańka *B*, w którą wlotowana jest rurka *A*, otwarta na zewnątrz; na dnie w *K* zawiera ona cokolwiek wody. Bańka *B* napełniona jest czystą, przegotowaną wodą, którą zamraża się częściowo, tak, iżby dolna część rurki *A* okryła się jednolitą skorupą lodową. W dolnej części bańki i w szyjce *C*, wygiętej do góry znajduje się rtęć. Cały przyrząd zakopany jest w czystym

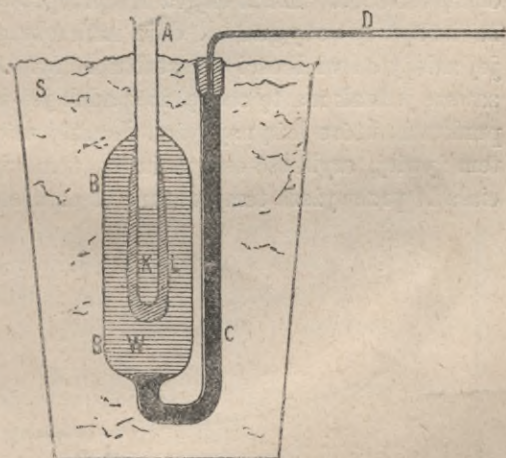


Fig. 16.

śniegu z wyjątkiem ujścia rurki *A* i szyjki *C*, w którą wetknięta jest na korku pozioma rurka włoskowata *D*, o jednostajnej a wymierzonej średnicy otworu.

Ciało wydające ciepło wprowadzamy na dno rurki A , do K . Ciepło udzielające się przez szkło lodowi sprawia, iż pewna objętość v cm^3 rtęci cofa się z rurki włoskowatej do kalorymetru, zastępując ubytek objętości spowodowany topnieniem lodu. Ilość ciepła Q oblicza się według proporcji: $Q : 80,7 = v : 0,09079$, skąd:

$$Q = 888,0 v \text{ kaloryi gramowych.}$$

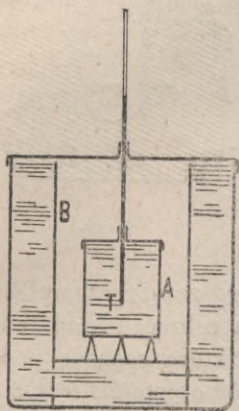


Fig. 17.

it. d.) przedstawiały temperatury, odpowiadające czasom, wyrażonym przez odcięte $OC\dots$. Linia ciągła K , przeprowadzona przez te punkty, zwana krzywą ostygnięcia, daje nam obraz ostygnięcia ciała A . Postać jej zależy od wielkości i kształtu naczyń A i B i od innych warunków; zawsze jednak ma tę cechę, iż spadek jej jest najbardziej stromy w tych punktach, które leżą najwyżej. Inaczej mówiąc, strata ciepła odbywa się tem żywiej, szybkość ostygnięcia jest tem większa, im więcej temperatura ciała A przewyższa temperaturę otoczenia.

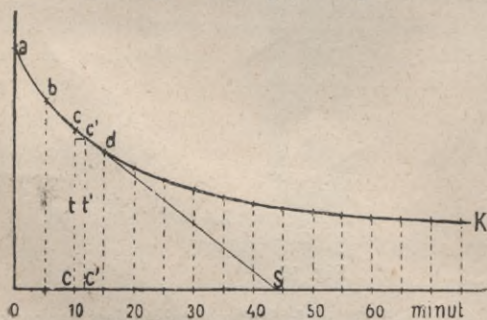


Fig. 18.

Szybkość ostygnięcia termometryczna (τ) jest to strata temperatury ciała ostygającego, przypadająca na jednostkę czasu, t. j. stosunek zniżenia temperatury ($t - t'$), w ciągu pewnego, niezmiernie krótkiego czasu (θ) do tegoż czasu:

$$\tau = \frac{t - t'}{\theta}.$$

W punkcie c krzywej ostygnięcia, odpowiadającym jakiegokolwiek temperaturze t , wykreślmy styczną cS . Szybkość ostygnięcia w chwili, kiedy temperatura jest t' , równa się widocznie ilorazowi długości cC , mierzonej podziałką stopni przez długość CS , mierzoną podziałką minut, gdyż $cC : CS = (Cc - C'c') : CC' = t - t' : \theta$.

Szybkość ostygnięcia kalorymetryczna (q) jest to strata ciepła ciała ostygającego przypadająca na jednostkę czasu, t. j. stosunek ilości kalorii Q , utraconych w ciągu pewnego, niezmiernie krótkiego czasu θ , do tegoż czasu:

$$q = \frac{Q}{\theta}.$$

Wyznaczywszy szybkość ostygnięcia termometryczną τ , na krzywej K , obliczamy q za pomocą tablicy ciepła właściwego wody (ust. 18). Znajdujemy tam ilość ciepła γ potrzebną do zmiany temperatury jednostki masy wody o jeden stopień, w sąsiedztwie temperatury t . Nie zważając na małą ilość ciepła, którą traci samo naczynie A (fig. 17), mamy:

$$Q = M \gamma (t - t'),$$

w czem M oznacza masę wody w naczyniu. Dzieliąc obustronnie przez τ znajdujemy:

$$q = M \gamma \tau.$$

Wykonawszy te pomiary i rachunki wstępne, możemy następnie używać naczynia A do mierzenia ciepła, jako kalorymetru. Wynika to z następującej uwagi. Ilość ciepła którą naczynie traci w jednostce czasu (q) zależy tylko od jego temperatury i od warunków otoczenia, nie zależy zaś wcale od tego, czy wewnątrz znajduje się woda, czy jakiegokolwiek inne ciało ostygające, albo wytwarzające ciepło. Naczynie takie (o ile jest zrobione z materiału nieprzeźroczystego dla promieniowania) oddaje ciepło tylko przez zewnętrzną swoją powierzchnię; ilekroć ściany jego mieć będą pewną temperaturę t , szybkość ostygnięcia kalorymetryczna (q) będzie ta sama, którą znaleźliśmy, gdy wewnątrz znajdowała się woda (termometryczna τ będzie inna, zależna od ciepła właściwego γ zawartego ciała).

a) Pomiar stałych źródeł ciepła. Przypuśćmy, że wewnątrz A znajduje się jakiegokolwiek stałe źródło ciepła, t. j. ciało wydające w równych czasach jednakowe ilości ciepła, np. paląca się świeca, albo drut przewodzący stały prąd elektryczny, albo wreszcie, że naczynie to trafiają z zewnątrz promienie słoneczne. Temperatura kalorymetru A będzie stopniowo podnosić się; dojdzie wreszcie do tego, że zysk ciepła

pobieranego ze źródła zrówna się ze stratą, którą naczynie A ponosi jednocześnie przez ostyganie. Od tej chwili temperatura przestanie wzrastać, przyjmie stałą wartość t . Szybkość ostygania kalorymetryczna q , odpowiadająca temperaturze t (znana z doświadczeń wstępnych) będzie wówczas zarazem wydajnością badanego źródła ciepła.

b) Pomiary w temperaturze zmiennej. Przypuśćmy, że woda w naczyniu A ostyga od jakiegokolwiek temperatury t_1 do innej t_2 , cokolwiek niższej, w przeciągu n minut. Oznaczywszy przez W ciepło utracone przez wodę, przez M jej masę, obliczymy jego ilość według wzoru $W = M (W_{t_1} - W_{t_2})$, biorąc W_{t_1} i W_{t_2} z tablicy w ust. 18. Wprowadźmy teraz do kalorymetru A inną ciecz na miejsce wody i ogrzejmy na nowo. Ostyganie od t_1 do t_2 w tem samym otoczeniu B , trwać będzie obecnie n' minut. Widocznem jest, że ciepło Q , utracone przez drugą ciecz, w ciągu ostygania od t_1 do t_2 będzie tyleż razy większe od W , ile razy czas n' przewyższa n . Szybkość ostygania bowiem, zależna od powierzchni, nie od zawartości naczynia, jest w obu razach ta sama; w drugim przypadku jednak działanie jej trwało $\frac{n'}{n}$ razy dłużej. Mamy więc: $Q = \frac{n'}{n} M (W_{t_1} - W_{t_2})$.

21. KALORYMETR WODNY. Najpospolitszy sposób mierzenia ciepła zasada się na spostrzeganiu zmian temperatury odważonej ilości wody. Dajmy na to, iż w pewnem zjawisku fizycznym, albo chemicznem, wywiązuje się ciepło w ilości Q kaloryi (wielkość niewiadoma), w temperaturze jakiegokolwiek, byle wyższej od temperatury t_1 wody w kalorymetrze. Urządzamy doświadczenie w taki sposób, żeby ciepło Q przeszło w całości do wody. Wskutek tego temperatura jej podniesie się do t_2 stopni. Jeżeli masa wody jest M gramów, wówczas otrzymamy od razu:

$$Q = M (W_2 - W_1)$$

W_1 jest to ilość ciepła, potrzebna do ogrzania grama wody od 0° do t_1 — podobnie W_2 od 0 do t_2 . Znajdujemy je w tablicy podanej w ust. 18.

Sposobu tego można również używać do mierzenia ciepła pochłanianego w różnych zjawiskach (np. w zjawisku topnienia lodu). Temperatura wody powinna być wtenczas wyższa od tej temperatury, w której ciepło jest pochłaniane. W tym razie bowiem woda dostarcza ciepła ciałom pochłaniającym; temperatura jej spada wskutek tego od t_1 do t_2 , a ciepło zużyte będzie:

$$Q = M (W_1 - W_2).$$

Jeżeli temperatury t_1 i t_2 tylko nie wiele się różnią, można powyższe wzory zastąpić następującym:

$$Q = M\gamma(t_2 - t_1)$$

γ oznacza tu ilość ciepła potrzebną do ogrzania grama wody o stopień, w pobliżu temperatur t_1 i t_2 ; wartości γ w różnych temperaturach podane są również w ust. 18.

Do pomiarów tego rodzaju służy przyrząd zwany kalorymetrem wodnym (Fig. 19). W istocie swej jest to naczynie metalowe K , w którym mieści się odważona ilość wody. Niezbędną częścią kalorymetru jest dalej termometr T , wskazujący temperaturę wody, tudzież miesządko M , służące do szybkiego wyrównywania temperatury całej masy wody (cienka blaszka w kształcie obrączki albo sierpa, osadzona na pręcie i poruszana do góry i na dół, za pomocą sznurka poprowadzonego przez krążek D). Chodzi jednak o to, żeby kalorymetr nie przyjmował z zewnątrz innego ciepła, oprócz Q , mającego się mierzyć; żeby też przyjętego ciepła na zewnątrz nie rozpraszał. Otóż straty takie lub zyski są nieuniknione, ilekroć temperatura kalorymetru różni się od temperatury otoczenia. Staramy się przeto zmniejszyć ile możności szybkość ostygnięcia kalorymetru: dajemy mu kształt walca tak szerokiego, jak jest wysoki (żeby przy danej pojemności powierzchnia była możliwie mała); srebrzymy zewnętrzną powierzchnię i polerujemy, żeby świeciła jak zwierciadło, doświadczenie nauczyło bowiem, że naczynia tak sporządzone najwolniej ostygają; na koniec odosabniamy kalorymetr od ciał otaczających, stawiając go na trójnogu S , o nóżkach ostro zakończonych, źle przewodzących ciepło (drzewo, kauczuk, albo korek).

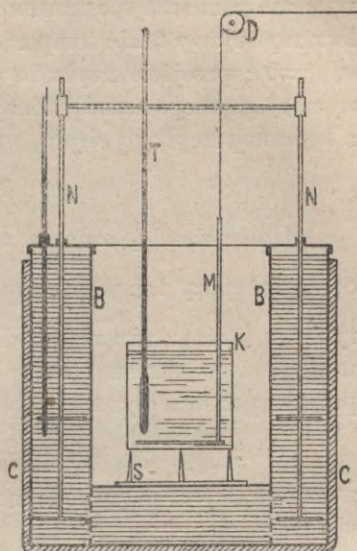


Fig 19.

Mimo te ostrożności kalorymetr traci w ciągu doświadczenia pewną niewielką ilość ciepła Q' . Ciepło to należy osobno obliczyć i dodać do tego, które wypada z ogrzewania się wody. Kalorymetr K ustawiony jest wewnątrz osłony B , o temperaturze jednostajnej i stałej; zadaniem jej jest ujednostajnić szybkość ostygnięcia kalorymetru. Jest to naczynie o podwójnych ścianach, zawierające wodę, zaopatrzone we własny

termometr i mieszadło N ; celem dokładniejszego powstrzymania zewnętrznych wpływów ogrzewających lub chłodzących, obszyte jest grubym wełnianym wołokiem.

W osłonie tej wyznaczamy uprzednio szybkość ostygnięcia kalorymetryczną naczynia K (jak w ust. 20) we wszelkich temperaturach jakie ono przyjmuje w ciągu pomiaru ciepła, t. j. między t_1^0 i t_2^0 . We właściwym zaś pomiarze spostrzegamy nie tylko te dwie temperatury skrajne, lecz zapisujemy także temperatury pośrednie, w równych odstępach czasu ($= \theta$); przejście ciepła do wody nie odbywa się bowiem nagle, lecz wymaga pewnego czasu. Znajdujemy w ten sposób, między początkiem a końcem przepływu ciepła, np. następujący szereg temperatur:

$$t_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \dots, \vartheta_n, t_2.$$

Otóż jeżeli q_1 oznacza znalezioną poprzednio szybkość ostygnięcia, odpowiadającą temperaturze $\frac{t_1 + \vartheta_2}{2}$ t. j. średniej temperaturze kalorymetru w ciągu pierwszego okresu θ , wtenczas ciepło utracone przezeń w ciągu tego okresu będzie: $\theta \cdot q_1$, i t. d. Ogółem tedy strata ciepła podczas pomiaru wynosi:

$$Q' = \theta (q_1 + q_2 + \dots + q_n),$$

w czem $q_2, q_3 \dots$ mają podobne znaczenie w następnych okresach, jak q_1 w pierwszym.

Nakoniec należy uwzględnić, że ciepło mierzone, wprowadzone do kalorymetru, nie ogrzewa samej tylko wody, lecz i naczynie K , tudzież termometr T i mieszadło M . Niechaj Q'' oznacza ilość kaloryi, potrzebną do ogrzania tych przedmiotów od t_1 do t_2 . Staramy się zmniejszyć to ciepło ile możności, robiąc kalorymetr bardzo lekki z cienkiej blachy. Zresztą Q'' daje się bez trudności obliczyć, jak to okażemy w następującym rozdziale.

Uwzględniwszy wszystkie poprawki, obliczamy ciepło wprowadzone do kalorymetru według wzoru poprawionego:

$$Q = M (W_2 - W_1) + Q' + Q''.$$

NIEKTÓRE ZASTOSOWANIA KALORYMETRU WODNEGO.

1. Dajmy na to, że chodzi o zmierzenie ilości ciepła, które oddaje jakiegokolwiek ciało stałe, podczas ostygnięcia od 100^0 do temperatury zwyczajnej. Celem dokładnego ogrzania ciała do 100^0 używamy termostatu parowego, którego urządzenie objaśnia fig. 20.

Jest to rurka blaszana R zatkana korkami A i B , otoczona blaszonym również rękawem S , ubranym w wołokową koszulkę. Między ścianami R i S przeprowadza się bystry strumień gorącej pary, wytwarzanej w oddzielnym kociołku, tak długo, dopóki ciało M , zawieszone na drucianej łapce wewnątrz rury, nie przyjmie nawskróś temperatury pary (termometru T) Wówczas ustawiamy termostat nad kalorymetrem, odejmujemy szybko dolny korek B , i przez odsunięcie drutu zamykającego łapkę rzucamy ciało M do wody kalorymetru. Ono ostyga tu od temperatury do której było ogrzane, do końcowej temperatury kalorymetru t_2 . Ciepło oddane kalorymetrowi oblicza się jak wyżej objaśniono.

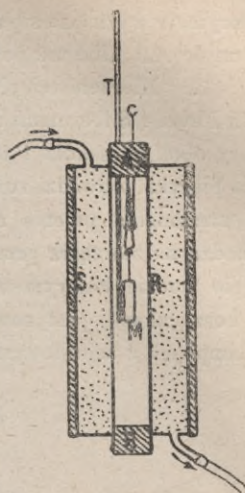


Fig. 20.

2. Pomiar ciepła oddanego przez gorące gazy, wymaga odmiennego przyrządu; gęstość bowiem gazów est tak mała, że chcąc otrzymać znaczniejsze ogrzanie wody kalorymetrycznej, musimy przepędzać przez kalorymetr większe objętości tych ciał. Prowadzimy tedy jednostajny strumień gazu naprzód przez metalową rurę AB (Fig. 21) nabitą otocznymi miedzianymi, umieszczoną w korytku G , w wodzie wrzącej. Do końca B tej rury przylutowany jest prze

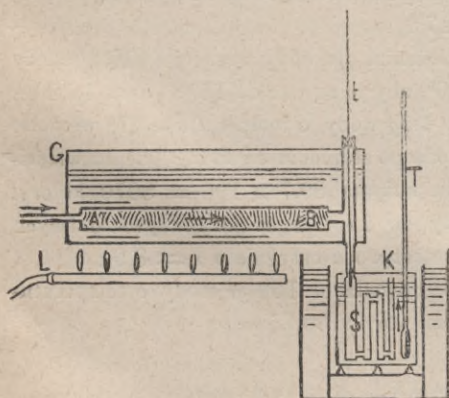


Fig. 21.

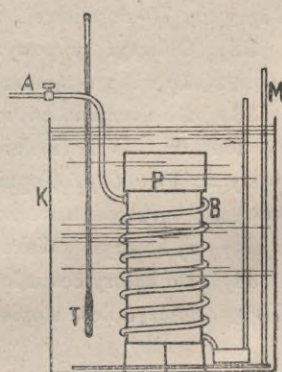


Fig. 22.

wód metalowy kształtu litery T . Dolne jego ujście prowadzi gaz ogrzany do kalorymetru K ; w ujście górne wetknięty jest na szczelnym korku termometr t , wskazujący temperaturę początkową gazu. Gaz oddaje ciepło wodzie kalorymetru za pośrednictwem systemu rurek srebrnych S , zanurzonych w kalorymetrze, nabitych srebrnymi otocznymi. Ilość gazu przeprowadzonego przez

kalorymetr wyznacza się mierząc, bądź to objętość, bądź ciężar gazu przed wejściem do AB , albo też po wyjściu z kalorymetru.

3. Mierzenie ciepła wydanego przez palące się ciała. Do doświadczeń tych Favre i Silbermann używali zamkniętego metalowego piecyka P (fig. 22), który obok mieszadła i termometru, zanurzony był w kalorymetrze. Do wnętrza piecyka prowadzi rura A , zasilająca ciała spalające się tlenem, potrzebnym do utrzymania palenia się. Gorące gazy, wydawane przez palące się ciała, uchodzą na zewnątrz przez długą węzownicę B , w której oziębiając się, oddają ciepło wodzie kalometrycznej. Ciała stałe (węgiel) wkładano do piecyka w koszyczkach platynowych, zapaliwszy je poprzednio. Ciecze paliły się w lampkach z asbestowym knotem.

Z A D A N I A.

29) Ile ciepła oddają 7 kg wody, ostygając od 95° do 20° ? *Odp.* Średnie ciepło właściwe od 0 do 95 jest 1,00845; zatem ciepło oddane $= 7(95,803 - 20,042) = 530$ kaloryi.

30) Jaką temperaturę otrzymamy po zmieszanii równych ilości (na wagę) wody o temperaturach 0° i 100° ? *Odp.* $50,33^{\circ}$.

31) Przyjąwszy, że ciepło właściwe wody jest w każdej temperaturze w przybliżeniu $= 1$, obliczyć temperaturę mieszaniny 5 kg wody 15 -stopniowej i 13 kg wody 70 -stopniowej. *Odp.* $54,7^{\circ}$.

32) Obliczyć, w powyższem założeniu, ile wody wrzącej (100°) należy dolać do 20 kg wody o temperaturze 10° , aby ją ogrzać do 15° ? *Odp.* 1,18 kg .

33) Do naczynia zawierającego 1 kg wody o temperaturze 17° włożono 100 gr lodu 0° . O ile (x) oziębi się woda po stopieniu się lodu? (ciepło właściwe wody $= 1$). *Odp.* Topnienie lodu zużywa $80,7 \times 100 = 8070$ kaloryi gramowych; ogrzanie utworzonej wody do $17 - x$ stopni zużywa dalszych 100 ($17 - x$) kaloryi. Wskutek tych strat woda ostygnie o $x = 8,9^{\circ}$.

34) Do kalorymetru lodowego wprowadzono 150 gr wody o temperaturze 70° . Obliczyć ilość stopionego lodu. *Odp.* 130,75 gr .

ROZDZIAŁ III.

ZMIANY TEMPERATURY. CIEPŁO WŁAŚCIWE.

22. OGRZEWANIE I OZIĘBIANIE. Przystępując do opisanja objawów, jakie wywołuje ciepło udzielone ciałom, zajmować się będziemy najprzód zmianami temperatury. Zjawiska ogrzewania się lub ostygnięcia ciał należy rozważać pod dwojakim względem: 1) co do ilości ciepła potrzebnego do ogrzania ciała, albo oddanego podczas ostygnięcia; 2) co do czasu, którego wymaga ogrzanie albo oziębienie ciała. O warunkach, od których zależy szybkość zmian temperatury, będzie mowa w rozdziale o ruchu ciepła, obecnie zajmować się będziemy jedynie ilościami ciepła.

Ogólnie mówiąc udzielenie ciepła sprawia zawsze wzrost temperatury, ujęcie — spadek; przypuszcza się przytem, że prócz zmian temperatury, ciało ogrzewane nie doznaje żadnych zmian, któreby były powodem utajania się ciepła.

Ogrzewanie i ostygnięcie są to zjawiska odwrotne względem siebie. Doświadczenia kalorymetryczne prowadzą w tej mierze do następującej zasady ogólnej: Ciało ostygające od jakiegokolwiek temperatury wyższej do niższej oddaje na zewnątrz tę samą ilość ciepła, którą przyjęło podczas ogrzewania w tym samym zakresie temperatur, byle podczas ostygnięcia wszystkie własności ciała były w każdej temperaturze pośredniej takie same, jakie ono posiadało w tejże temperaturze podczas ogrzewania się. Istotnie, zrozumiemy łatwo, że pewna ilość wody lub rtęci, ogrzewana np. od 0° do 100° bierze tyleż ciepła, ile oddaje ostygając od 100° do 0° . Gdyby jednak ogrzewanie zmieniało trwale własności ciała, jak to bywa np. podczas wypalania przedmiotów glinianych, wówczas można oczekiwać, że obie ilości ciepła nie będą jednakowe.

Uwagi te przysposabiają nas do zrozumienia następującej zasady, którą wypadnie nam niebawem zastosować: ilość ciepła potrzebna do ogrzania ciała zależy od tego, w jakich stanach ciało znajduje się podczas ogrzewania, czyli, jak się w tej mierze wyrażamy, jaką drogą ciało ogrzewane przechodzi ze stanu początkowego do końcowego, odpowiadającego temperaturze wyższej.

23. CIEPŁO WŁAŚCIWE. Różne ciała wymagają do ogrzania o jednakową ilość stopni różnych ilości ciepła. Naprzód ciepło jest proporcjonalne do ilości t. j. do masy ciała. Można było spodziewać się tego, wiedząc, że wszystkie cząstki ciała ogrzewają się równomiernie. Porównywając jednak ciała różne pod względem chemicznym lub fizycznym znajdujemy bardzo znaczne w tej mierze różnice, nawet gdy masy ich są jednakowe. Przekonywa o tem następujące proste doświadczenie. Ogrzejmy kilogram rtęci do 100 stopni i zmieszajmy ją szybko z kilogramem wody, oziębionej do 0°. Skoro temperatury się wyrównają, znajdziemy (uwzględnivszy nieuniknione straty ciepła w ciągu doświadczenia), że woda i rtęć będą miały spólną temperaturę: 3,22 stopni. Rtęć ostyga więc o 96,78 stopni. podczas gdy woda ogrzała się (kosztem ciepła oddanego przez rtęć) tylko o 3,22 stopni. Wnosimy stąd, że 3,22 kalorye ciepła, które ogrzewają kilogram wody o 3,22 stopnie, ogrzałyby kilogram rtęci o 96,78 stopni. Średnio biorąc przypada tedy na każdy stopień ogrzania rtęci $\frac{3.22}{66.78}$ t. j. prawie $\frac{1}{30}$ kaloryi. Ogrzanie rtęci można więc skutecznie wydatkiem ciepła 30 razy mniejszym, aniżeli także ogrzanie równej masy wody.

Stosunek $\frac{3.22}{96.78} = \frac{1}{30}$, który znaleźliśmy dopieroco dla rtęci nazywa się ciepłem właściwym tego ciała. Ciepło właściwe jest to stosunek ilości ciepła udzielonej jednostce masy jakiegokolwiek ciała, do przyrostu temperatury, który ciepło sprawia; krócej można powiedzieć: jest to ciepło przypadające na ogrzanie jednostki masy ciała o stopień.

Ciepło właściwe niema nic spólnego ze szybkością albo łatwością ogrzewania się ciał; ono jest raczej miarą kosztów ogrzewania, gdyż ciało mające wielkie ciepło właściwe pochłania dużo ciepła podczas ogrzewania, zużywa przeto wiele materiału opałowego.

Wartość ciepła właściwego zależy nie tylko od chemicznego rodzaju materji, lecz nawet w tem samym cieie zmienia się, zależnie od fizycznego stanu (np. w stali hartowanej jest cokolwiek inne niż w miękkiej). Zmienia się nakoniec z temperaturą ciała, (jak to wskazuje np. tablica

ciepła właściwego wody w różnych temperaturach, ust. 18); zwyczajnie wzrasta razem z temperaturą.

Gdyby ciepło właściwe było od temperatury niezależne, t. j. gdyby ogrzanie jednostki masy o stopień wymagało tej samej ilości ciepła c , w każdej temperaturze, wówczas ogrzanie masy m od t_1 do t_2 , t. j. o $t_2 - t_1$ stopni zużywałoby ciepło:

$$(1) \quad Q = mc(t_2 - t_1).$$

Wzór ten zasadniczy w nauce o ogrzewaniu może służyć także w przypadku, gdy ciepło właściwe nie jest stałe. W tym razie jednak współczynnik c nie będzie liczbą stałą, lecz przyjmować będzie różne wartości, zależnie od obu granic temperatury: t_1 i t_2 . Nazywa się on wówczas średnie ciepło właściwe w granicach t_1 do t_2 . Pospolicie zmienność ciepła właściwego, w różnych temperaturach, nie bywa znaczną, określa się je też zwykle jedną liczbą, jak to okazuje tablica podana niżej.

Prawdziwe ciepło właściwe (γ), w pewnej temperaturze, t jest to wartość współczynnika c w równaniu (1), gdy różnica temperatur t_1 i t_2 jest bardzo mała, a obie temperatury leżą blisko t .

24. CIEPŁO WŁAŚCIWE CIAŁ STAŁYCH I CIECZY. Mierzy się je przez ogrzanie odważonej ilości (m) ciała do pewnej temperatury wyższej a dokładnie określonej (t_2) i następne oziębienie w kalorymetrze wodnym lub lodowym do niższej temperatury t_1 . Przyrząd do ogrzewania był już opisany w ust. 21 (fig. 20). Z równania (1) wypada wówczas:

$$c = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}.$$

Ciepło właściwe wody w temperaturze 15° równe jest jednostce; w ogóle różni się nie wiele od 1. Woda zajmuje w tym względzie stanowisko wybitne; z nielicznymi wyjątkami żadne ciało nie wymaga do ogrzania się tyle ciepła jak woda. Dzięki tej właściwości woda ma ważne znaczenie jako zbiornik ciepła (wpływ morza na klimat; ogrzewanie mieszkań wodą gorącą); używamy jej również, gdy chodzi o utrwalenie temperatury, gdyż małe zyski lub straty ciepła wywołują bardzo nieznaczne wahanie się temperatury.

Ciepło właściwe cieczy jest pospolicie większe niż ciał stałych, a zarazem bywa w wyższym stopniu zmienne z temperaturą. Liczne przykłady tego zawiera następująca tablica ciepła właściwego.

TABLICA CIEPŁA WŁAŚCIWEGO

(w kaloryach gramowych na gram i stopień C)¹⁾.

<i>Ciała stałe:</i>	<i>Ciecze:</i>
Lód (−20 do −1) 0,502	Woda (15°) 1,000
Rtęć (−78 do −40) 0,0319	Rtęć (0 do 100) 0,0333
Platyna (0 do <i>t</i>) 0,0317 + 0,000006 . <i>t</i>	Alkohol (0°) 0,548
Miedź (0 do 100) 0,093	„ (16 — 30) 0,602
Cynk (0 do 100) 0,094	„ (160) 1,114
Mosiądz 0,094	Nafta 0,49
Żelazo 0,111	Kwas azot. 0,66
Drzewo 0,5—0,65	„ siark. 0,33
Wosk (6 — 26) 0,50	Eter (0 do 30) 0,54
„ (26 — 42) 0,82	80 cz. wody + 20 cz. alkoholu . 1,046
„ (42 — 58) 1,72	100 cz. wody + 30 cz. soli kuchen. 0,79
Kwarc 0,186	
Wapień 0,209	
Szkło 0,192	

CIEPŁO ATOMOWE I CZĄSTECZKOWE. Porównyując ciepło właściwe różnych pierwiastków chemicznych, w stanie stałym, z liczbami wyrażającymi względne ciężary ich atomów, uczeni francuscy Dulong i Petit dostrzegli (w r. 1819), że do ogrzania o stopień jednakowej liczby atomów rozmaitych pierwiastków stałych potrzebne są w przybliżeniu jednakowe ilości ciepła; niektóre pierwiastki jednak (węgiel, krzem, bor) uchylają się od tego prawa. Tak np. metal lit składa się z atomów, ważących 7 razy więcej niż atom wodoru; ciężar atomowy bismutu jest 208,4. Jeżeli przeto weźmiemy 7 gr litu i 208,4 gr bismutu, to masy te składać się będą z jednakowych liczb atomów. Otóż ciepło właściwe pierwszego z tych ciał wynosi: 0,9408, drugiego: 0,0305. Do ogrzania o stopień 7 gr litu potrzebne jest tedy ciepło: $7 \times 0,9408 = 6,58$; do ogrzania 208,4 gr bismutu: $208,4 \times 0,0305 = 6,35$, a więc bardzo mało różne.

Iloczyn *a . c* ciężaru atomowego przez ciepło właściwe można uważać jako liczbę proporcjonalną względem ciepła potrzebnego do ogrzania jednego atomu o stopień; iloczyn ten nazywa się ciepło atomowe.

¹⁾ Albo w kaloryach na kilogram.

CIEPŁO ATOMOWE.

Pierwiastek:	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>ac</i>
Lit (<i>Li</i>)	7,0	0,9408	6,6
Glin (<i>Al</i>)	26,9	0,212	5,7
Siarka (<i>S</i>)	31,8	0,178	5,7
Żelazo (<i>Fe</i>)	55,6	0,111	6,2
Miedź (<i>Cu</i>)	63,0	0,093	5,9
Cynk (<i>Zn</i>)	64,9	0,094	6,1
Srebro (<i>Ag</i>)	107,1	0,056	6,0
Platyna (<i>Pt</i>)	193,3	0,032	6,2
Ołów (<i>Pb</i>)	205,4	0,031	6,4
Węgiel (grafit) (<i>C</i>)	11,9	0,200	2,4
Krzem (<i>Si</i>)	28,2	0,165	4,6

Pominąwszy nawet wyraźne wyjątki (*C*, *Si* i parę innych) widzimy, że prawo Dulonga i Petita jest tylko w przybliżeniu prawdziwe. Wartości iloczynu *ac* wahają się około średniej 6,4. Zupełnej zgodności nie można zresztą spodziewać się, gdyż ciepło właściwe nie jest liczbą stałą, lecz zmienia się cokolwiek, zależnie od temperatury (w węglu zmienność ta jest nawet bardzo znaczna). Mimo to prawo Dulonga i Petita oddaje chemii ważne usługi, dozwala bowiem określać ciężary atomowe pierwiastków stałych, których ciepło właściwe zmierzono.

Według Neumanna i Koppa atomy wszystkich pierwiastków, łącząc się w cząsteczki, zachowują właściwe sobie wartości ciepła atomowego, jeżeli związek utworzony jest ciałem stałym. Prawo to jest również tylko przybliżone.

Dodając tedy ciepła atomowe atomów wchodzących w skład cząsteczki, otrzymamy t. zw. ciepło cząsteczkowe; jest to zarazem iloczyn ciężaru cząsteczki przez ciepło właściwe danego związku. Okazało się przytem, że jako ciepło atomowe wodoru w związkach stałych należy przyjmować liczby 2,3, tlenu 4, azotu 5; dla innych pierwiastków liczby wzięte z powyższej tablicy. Tak naprz. cząsteczka wody (lodu) ma skład H_2O ; ciepło cząsteczkowe $= 2 \times 2,3 + 4 = 8,6 = c \times (2 \times 1 + 15,88)$, gdyż ciężary atomowe wodoru i tlenu są 1 i 15,88. Obliczamy stąd $c = 0,488$, co nie różni się wiele od ciepła właściwego lodu. Siarkan miedziowy krystaliczny ma cząsteczki składu: $Cu SO_4 + 5 H_2O$. Obliczamy stąd ciężar cząsteczki $= 249$; ciepło cząsteczkowe $= 70,6$; przeto $c = \frac{70,6}{249} = 0,284$, zgodnie z doświadczeniem.

25. DWA RODZAJE CIEPŁA WŁAŚCIWEGO GAZÓW: Według zasady przytoczonej na końcu ust. 22 ilość ciepła potrzebna do ogrzania ciała zależy nie tylko od jego rodzaju pod względem chemicznym, od masy

i od temperatur, lecz nadto od warunków fizycznych, wśród których ogrzewanie się odbywa. W ciałach stałych wpływ ten jest nieznaczny, dzięki małej ściśliwości i nieznacznej rozszerzalności cieplnej. Gazy natomiast rozszerzają się znacznie, są łatwo ściśliwe; w skutek tego ciepło potrzebne do ogrzania gazów jest bardzo zależne od warunków, w jakich one znajdują się podczas ogrzewania.

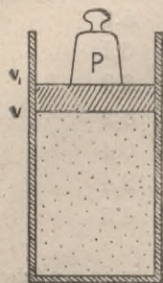


Fig. 23 A.

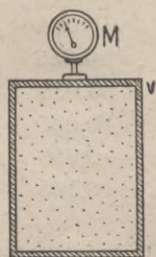


Fig. 23 B.

Odróżnimy w tej mierze dwa przypadki główne: a) gaz zostaje podczas ogrzewania pod stałym ciśnieniem zewnętrznym (fig. 23 A), zmienia swobodnie objętość w myśl prawa rozszerzalności (ust. 12); b) gaz zamknięty jest podczas ogrzewania w naczyniu niezmienniej pojemności (fig. 23 B) rozszerzania się niema, lecz prężność gazu wzrasta (ust. 13).

Obaczmy, że w pierwszym przypadku ogrzanie gazu wymaga większej

ilości ciepła: ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem (C_p) jest większe niż ciepło właściwe w stałej objętości (C_v).

26. CIEPŁO WŁAŚCIWE POD STAŁYM CIŚNIENIEM. Przyrząd kalorymetryczny do mierzenia ciepła oddanego przez gaz ostygający, (opisany w ust. 21, fig. 21) daje widocznie ciepło właściwe C_p , pod stałym ciśnieniem. Jeżeli bowiem przewód, przez który gaz przepływa jest dostatecznie przestronny, a prędkość prądu niewielka, wówczas prężność gazu w całym przewodzie jest prawie jednostajna i stała. W rurze ogrzewającej AB (fig. 21) gaz rozszerza się swobodnie; oziębiając się następnie w kalorymetrze (w rurkach S) kurczy się napowrót, a prężność jego, w całym przewodzie, jest przytem ciągle jednakowa.

Słowem, ogrzewanie i ostygnięcie odbywa się w takich warunkach, jak gdyby gaz był zamknięty w naczyniu pod tłokiem ruchomym, obciążonym stałym ciężarem P (fig. 23 A). Można by zapytać, o ile ciepło właściwe gazu byłoby zależne od wielkości tego ciężaru, t. j. od wartości stałego ciśnienia p , pod którym gaz zostaje podczas ogrzewania, lub, co na jedno wychodzi, od gęstości gazu. Celem zbadania wpływu ciśnienia Régnault¹⁾ zwięźlał ujście zewnętrzne K przewodu gazowego, do tego stopnia, żeby przepędzenie gazu wymagało większego ciśnienia (do 12-u atmosfer). Okazało się, że w zwyczajnych temperaturach ciśnienie p

¹⁾ Czytaj: Renjo.

wywiera wpływ bardzo nieznaczny na wartość ciepła właściwego. Ciepło potrzebne do ogrzania pewnej masy gazu, nie zależy od tego, czy gaz jest zgęszczony, czy też zajmuje większą objętość. Régnault przekonał się również, że ciepło właściwe powietrza, wodoru, azotu, tlenku węgla, w ogóle gazów zbliżonych do stanu gazu doskonałego (ust. 14) jest niezależne od temperatury; inne gazy okazują wzrastanie ciepła właściwego, podobnie, jak wszystkie niemal ciała stałe i ciecze.

TABLECICA CIEPŁA WŁAŚCIWEGO GAZÓW
pod stałym ciśnieniem.

	C_p	Gęstość względna δ	δC_p
Powietrze	0,2372	1,0000	0,2372
Tlen (O_2)	0,2175	1,1052	0,2404
Azot (N_2)	0,2438	0,9701	0,2364
Wodór (H_2)	3,409	0,0692	0,2358
Bezwodnik węglowy (CO_2) . .	0,202	1,5291	0,309
Para wodna (H_2O)	0,481	0,622	0,299
Para alkoholu (C_2H_6O)	0,453	1,589	0,721
Para rtęci (Hg)	0,0247	6,91	0,171

Ażeby porównać ilości ciepła, potrzebne do ogrzania równych objętości gazów rozmaitych (w jednakowych stanach, co do ciśnienia i temperatury), należy pomnożyć ciepło właściwe C_p przez masy równych objętości, a więc przez liczby proporcjonalne względem gęstości δ . Iloczyny te (podane w ostatniej kolumnie powyższej tablicy) wskazują, że ogrzanie równych objętości powietrza, wodoru, tlenu, azotu wymaga prawie równych ilości ciepła. Inne gazy i pary okazują znaczne różnice; iloczyn δC_p jest w ogóle tem większy, im większa jest liczba atomów, składających cząsteczkę gazu.

27. ZJAWISKA ADIABATYCZNEGO ZGĘSZCZANIA I ROZSZERZANIA SIĘ GAZÓW. Wspomnieliśmy wyżej, że ciepło właściwe gazów w stałej objętości (C_v) jest mniejsze od ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem (C_p). Nie łatwo wprawdzie okazać to za pomocą bezpośredniego pomiaru kalorymetrycznego, gdyż masa gazu, którą należałoby zamknąć w naczyniu o stałej pojemności, jest zbyt mała w porównaniu z masą samego naczynia. Do wniosku tego prowadzą jednak zjawiska, które zaraz opiszemy.

Doświadczenie uczy, że wszystkie ciała, (z wyjątkiem tych, które kurczą się w skutek ogrzewania) wytwarzają ciepło, gdy je zgęszczamy; nawzajem, rozprężając się, pochłaniają ciepło. Jeżeli te zmiany gęstości

odbywają się w sposób t. zw. adiabatyyczny (bez wymiany ciepła z otoczeniem), t. j. jeżeli nie dozwolimy ciepłu wytworzonemu przechodzić w ciała otaczające, rozprasać się, wówczas zgęszczenie wywołuje znaczne podniesienie się temperatury; rozszerzenie zaś, w podobnych warunkach, oziębia ciało.

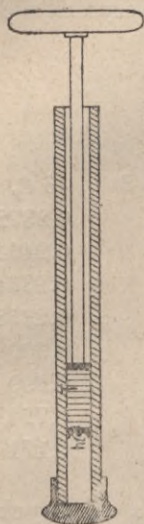


Fig. 24.

Dokładnie adiabatyczne zmiany gęstości nie są w rzeczywistości wykonalne, gdyż nie znamy ciała, któreby zupełnie nie przepuszczały ciepła. Możemy jednak zbliżyć się do warunków adiabatyczności, uskuteczniając zmiany gęstości tak szybko, żeby ciepło nie miało czasu rozprószyć się w znaczniejszej ilości w otoczeniu, albo też, jeżeli ciało oziębia się, przeniknąć doń z otoczenia.

Zmiany temperatury wskutek zgęszczania lub rozszerzania się, okazują się najwydatniej w gazach, dzięki znacznej ich ściśliwości. Przez silne a nagle zgęszczenie można powietrze do tego stopnia rozgrzać, że zapali hubkę albo lont; do tego doświadczenia służy tak zw. krzesiwo pneumatyczne (fig. 24). T jest tłok przystający szczelnie do ścian szklanego cylindra; w h umieszczony jest, w wydrążeniu tłoka, kawałek lontu. Oziębianie się powietrza wskutek rozrzedzenia można okazać z łatwością za pomocą czulego termoskopu, ustawionego pod dzwonem pompy pneumatycznej.

Zrozumiemy teraz bez trudności, że do ogrzania gazu pod stałym ciśnieniem (z rozszerzaniem się) potrzeba więcej ciepła, niż wówczas, gdy objętość gazu pozostaje niezmienną. W pierwszym razie bowiem potrzeba dodatkowej ilości ciepła, aby pokryć oziębienie, któreby wynikło z rozszerzania się.

Wyobraźmy sobie gaz w naczyniu A (fig. 23), zamknięty pod tłokiem ruchomym, na który działa stałe ciśnienie zewnętrzne p , równoważące prężność gazu. Objętość i temperatura gazu niechaj będą v i t , m jego masa. Ogrzejmy gaz pod stałym ciśnieniem p , do temperatury cokolwiek wyższej: $t + \vartheta$. Gaz rozszerzy się, a według prawa Charles'a (ust. 12) objętość jego powiększy się o:

$$(1) \quad v' = v_0 \alpha \vartheta = \frac{v}{1 + \alpha t} \cdot \alpha \vartheta = \frac{v \vartheta}{273 + t}.$$

W ciągu ogrzewania się gaz pochłonie ciepło:

$$(2) \quad Q = m C_p \vartheta$$

jeżeli C_p oznacza ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem.

Pytamy teraz, o ile stopni gaz byłby się ogrzał, gdybyśmy udzielili mu tej samej ilości ciepła, ale zarazem niedozwolili rozszerzać się, (trzymając tłok siłą na miejscu). Do tego przypadku możemy przejść od poprzedniego, jeżeli gaz ogrzany ciepłem Q do temperatury $t + \vartheta$ stopni i rozszerzony do objętości $v + v'$, wtłoczmy napowrót w objętość v , nie dodając mu przytem ciepła. Wiadomo, że takie zgęszczenie adiabatyczne ogrzeje gaz, dajmy na to jeszcze o τ stopni. Ostatecznie tedy ciepło Q podniosło temperaturę o $\vartheta + \tau$ stopni, a objętość nie zmieniła się. Wiadoczną jest rzeczą, że to samo podniesienie się temperatury $\vartheta + \tau$ byłoby nastąpiło, gdybyśmy gazowi wcale nie dozwolili zmieniać objętości, dając mu, jak poprzednio, Q jednostek ciepła. Oznaczywszy więc przez C_v ciepło właściwe w stałej objętości, mamy:

$$(3) \quad Q = m C_v (\vartheta + \tau).$$

Z równań (2) i (3) wypada

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{\tau}{\vartheta},$$

t. j. stosunek ciepła właściwego C_p do C_v w gazach jest zawsze większy od jedności (bo $\tau > 0$).

28. ADIABATYCZNE ZMIANY TEMPERATURY. Z ostatniego wzoru możemy dowiedzieć się, o ile stopni (τ) rozgrzewa się gaz, mający temperaturę bliską t , objętość bliską v , jeżeli zgęścimy go adiabatycznie, w taki sposób, żeby objętość zmniejszyła się w stosunku $v + v' : v$. Miarą zgęszczenia jest, jak wiemy, stosunek ($= \theta$) zmniejszenia v' objętości, do objętości początkowej $v + v'$, zamiast czego możemy napisać $v' : v = \theta$, albowiem według założenia v' jest bardzo małe. Wzór poprzedzający daje:

$$\tau = \vartheta \frac{C_p - C_v}{C_v}.$$

Wyrażając tu ϑ przez temperaturę t i zgęszczenie θ , według (1), otrzymamy:

$$(4) \quad \tau = (273 + t) \theta \frac{C_p - C_v}{C_v}.$$

Nie trudno przekonać się, iż tenże sam wzór (4) stosuje się także do rozszerzania, czyli rozprężania się adiabatycznego. Wówczas τ oznacza zniżenie temperatury, θ oznacza w tym razie rozszerzenie, t. j. stosunek przyrostu objętości do objętości pierwotnej (t. I, str. 246).

PRZYKŁAD. Suche powietrze, zajmujące objętość 100 cm^3 w temperaturze 20° ściskamy szybko do objętości 95 cm^3 ; dostrzegamy ogrzanie się o $5^\circ,93$. Obliczyć wartość ciepła właściwego w stałej objętości. W przykładzie tym mamy $t = 20^\circ$, $\theta = \frac{1}{20}$, $\tau = 5,93$, nadto znamy $C_p = 0,2372$. Wzór (4) daje: $\frac{C_p - C_v}{C_v} = 0,405$, skąd $C_v = 0,168$.

Oziębianie się powietrza, wskutek rozszerzania się, zostało zastosowane w przemyśle do mechanicznego otrzymywania niskich temperatur, do fabrykacji lodu, o czym będzie mowa obszerniej w termodynamice.

Cząstka powietrza atmosferycznego uniesiona prądem wiatru do warstw wyższych, w których ciśnienie jest mniejsze, rozpręża się, a w następstwie tego oziębia się. Wiatr spływający po stokach gór w doliny ogrzewa się. Wskutek nieustannego mieszania się cząstek powietrza wytwarza się w atmosferze spadek temperatury od ziemi w górę. W warunkach normalnych temperatura pewnej warstwy, w wysokości z nad ziemią, równa się tej temperaturze, do którejby oziębiła się, wskutek rozprężenia adiabatycznego cząstka powietrza, podniesiona od ziemi do uważanej wysokości. Atmosfera znajduje się wtenczas w równowadze obojętnej, gdyż cząstka powietrza podniesiona z ziemi w górę, np. przypadkowym powiewem wiatru, nabywa tę samą temperaturę, a więc ten sam ciężar właściwy, jaki panuje w danej warstwie. Równowaga atmosfery będzie natomiast stałą, ilekroć temperatura spada mniej szybko, niż w warunkach normalnych; cząstka podniesiona uzyskałaby wówczas temperaturę niższą, gęstość większą od warstw otaczających, przeto spadłaby z powrotem ku ziemi. Przeciwnie, silne rozgrzanie się ziemi i dolnych warstw powietrza pod wpływem słońca może doprowadzić do zachwiania równowagi. Skoro bowiem spadek temperatury stanie się znacznie większy od normalnego, dolne powietrze wzbija się gwałtownym prądem w górę, sprawiając miejscowe burze, połączone zazwyczaj z silnym opadem i grzmotami, jakie zdarzają się często w gorącej porze roku, zwłaszcza w okolicach zwrotnikowych.

Normalny spadek temperatury w atmosferze suchej można obliczyć jak następuje. Przyjmijmy, że na powierzchni ziemi jest $t = 0^\circ$, $p = 760 \text{ mm}$. Weźmy pod uwagę warstwę, w której gęstość powietrza jest zmniejszona dajmy na to o $\frac{1}{100}$ w stosunku do gęstości na ziemi. Podstawiając we wzorze (4): $\theta = \frac{1}{100}$, $t = 0^\circ$, $\frac{C_p - C_v}{C_v} = 0,405$ znajdziemy $\tau = 1,106^\circ$. Otóż jeżeli zmniejszymy gęstość o $\frac{1}{100}$, a zarazem temperaturę o $1,106$ stopni, natenczas według praw Boyle'go i Charles'a, ciśnienie stanie się $= 760 \times \frac{99}{100} \times \left(1 - \frac{1,106}{273}\right) = 749,4 \text{ mm}$, t. j. o $10,6 \text{ mm}$ mniejsze niż na ziemi. Wiedząc, że w pobliżu ziemi spadek barometru o $10,6 \text{ mm}$ odpowiada wzniesieniu około 100 m , wnosimy, że na tę wysokość wypadałaby zniżka temperatury o $1,106^\circ$,

albo okrągło 1° . W rzeczywistości spadek temperatury jest prawie dwa razy mniejszy (1° na 200 m), co tłumaczymy obecnością pary wodnej w powietrzu.

29. SPRĘŻYSTOŚĆ ADIABATYCZNA. PRAWO POISSONA. Zgęszczenie powiększa zawsze prężność gazu i wywięzuje ciepło. Jeżeli wykonywamy je tak wolno, żeby ciepło mogło rozproszyć się (zgęszczenie w stałej temperaturze, izotermiczne), wówczas zmiany prężności odbywają się zgodnie z prawem Boyle'go: prężność zmienia się proporcjonalnie względem gęstości.

Zgęszczenie adiabatyczne natomiast zwiększa prężność w wyższym stopniu, gdyż obok zwiększonej gęstości działa w tym razie i podwyższenie temperatury. Sprężystość adiabatyczna jest przeto większa od izotermicznej.

Weźmy pod uwagę pewną objętość v gazu w temperaturze t , początkowo pod ciśnieniem p . Pytamy, o ile zwiększy się prężność p , gdy gaz ściśniemy adiabatycznie do objętości v_1 , cokolwiek mniejszej od v . Gdyby zgęszczenie to było izotermiczne, gaz uzyskałby, według prawa Boyle'go, prężność: $\frac{pv}{v_1}$. Skoro jednak temperatura jego wzrasta jednocześnie (według wzoru 4, ust. 28) do $t + \tau$, przeto prężność $\frac{pv}{v_1}$ uzyskana drogą izotermiczną, zwiększa się jeszcze dodatkowo (ust. 13) do wartości:

$$p_1 = \frac{pv}{v_1} \cdot \frac{1 + \alpha t + \alpha \tau}{1 + \alpha t} = \frac{pv}{v_1} \cdot \left(1 + \frac{\tau}{273 + t}\right).$$

Oznaczmy całkowity przyrost prężności $p_1 - p$ przez f , będzie wtenczas:

$$\begin{aligned} f &= \frac{pv}{v_1} \left(1 + \frac{\tau}{273 + t}\right) - p = \frac{pv}{v_1} + \frac{pv}{v_1} \cdot \frac{v - v_1}{v} \cdot \frac{C_p - C_v}{C_v} - p = \\ &= p \frac{v - v_1}{v_1} + p \frac{v - v_1}{v_1} \cdot \frac{C_p - C_v}{C_v} = p \frac{v - v_1}{v_1} \cdot \frac{C_p}{C_v}. \end{aligned}$$

Założyliśmy, że v_1 jest mało co mniejsze od v , gdyż wzór (4) stosuje się tylko do małych zgęszczeń. Jeżeli v i v_1 różnią się bardzo mało możemy zgęszczenie θ wyrazić zarówno wzorem $\frac{v - v_1}{v_1}$, jak $\frac{v - v_1}{v}$; oznaczywszy

dalej, przez skrócenie, stosunek $\frac{C_p}{C_v}$ literą k , otrzymamy:

$$(5) \quad f = k p \theta.$$

Wnosimy stąd, iż współczynnik sprężystości σ , (tom I, ust. 135), t. j. stosunek przyrostu prężności f do zgęszczenia θ ma wartość:

$$\sigma = \frac{f}{\theta} = kp$$

w przypadku, gdy zgęszczenie jest adiabatyczne; w zgęszczeniu izotermicznym natomiast (por. tom I, ust. 181) jest $\sigma = p$, t. j. k razy mniejsze. Takie jest uzasadnienie wzoru, który przytoczyliśmy w tomie I-ym, na str. 282, obliczając prędkość głosu c w gazach. Istotnie, fale głosowe wzbudzają zgęszczenia i rozrzedzenia zmieniające się tak szybko, iż wywołane przez nie zmiany temperatury, cząstek gazu przewodzącego głos, nie mają czasu wyrównać się; gaz oddziaływa tedy sprężystością adiabatyczną, nie izotermiczną (Laplace 1816). Oznaczywszy przez d gęstość gazu powinniśmy obliczać prędkość głosu według wzoru:

$$(6) \quad c = \sqrt{\frac{\sigma}{d}} = \sqrt{\frac{kp}{d}}$$

Wzór (5) służy tylko w przypadku, gdy zgęszczenia adiabatyczne są bardzo małe. Gdyby chodziło o obliczenie zmiany prężności, wynikającej ze znacznej zmiany objętości gazu, należałoby rozłożyć daną zmianę na szereg zgęszczeń kolejnych, bardzo małych, i dodać do siebie odpowiednie przyrosty prężności, obliczone według (5). Rachunek wyższy prowadzi w tym razie do następującej zależności ciśnienia od objętości:

$$(7) \quad p_1 v_1^k = p v^k;$$

p i v oznaczają tu prężność i objętość gazu przed zgęszczeniem; p_1 jest prężność, którą gaz uzyska, gdy go ściśniemy adiabatycznie do mniejszej objętości v_1 .

Prawo to znalezione przez Poissona, wyraża ściśliwość adiabatyczną gazów; podczas gdy prostsze równanie Boyle'ego: $p_1 v_1 = p v$ stosuje się do ściśliwości izotermicznej.

30. STOSUNEK OBU RODZAJÓW CIEPŁA WŁAŚCIWEGO, $C_p : C_v$, oznaczony wyżej literą k , można wymierzyć rozmaitymi sposobami; poczem z wiadomej z doświadczenia wartości ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem otrzymuje się pośrednio wartość C_v . Do pomiaru stosunku k używa się jednej z następujących dwu metod:

a) przez wymierzenie prędkości głosu w gazie badanym (np. sposobem Kundta, tom I, str. 449). Z wzoru (6) otrzymujemy:

$$k = \frac{c^2 d}{p};$$

b) przez pośredni pomiar zmiany temperatury w skutek adiabatyicznego zgęszczenia. Clément i Desormes uczynili to w sposób następujący: Gaz badany znajduje się w bani szklanej *B*, (fig. 25), połączonej z czułym manometrem wodnym *M*. Z początku gaz jest cokolwiek rozrzedzony; manometr wskazuje ciśnienie $b - f$ (b jest ciśnienie barometryczne). Otwieramy na chwilę kurek *K*, o szerokim otworze; powietrze wpada do wnętrza, wskutek czego niżka ciśnienia f , wykazywana dotąd przez manometr znika. Niebawem jednak po zamknięciu kurka występuje na nowo obniżenie ciśnienia o f' , gdyż gaz, zgęszczony adiabatyicznie przez wpadające powietrze i rozgrzany, wraca stopniowo do temperatury pierwotnej. Teorya tego doświadczenia, które prowadzi łatwo do obliczenia stosunku k , jest taka: Po-

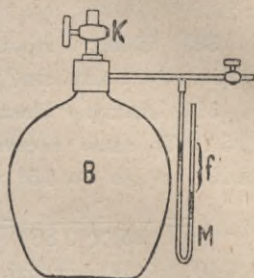


Fig. 25.

wietrze wpadające do bani udziela gazowi zgęszczenia (według 5): $\theta = \frac{f}{k(b-f)}$;

stąd według (4) wynika ogrzanie: $\tau = (273 + t) \frac{f}{k(b-f)} (k - 1)$; prężność gazu jest wówczas b . Ostygając napowrót do t gaz zmniejsza prężność do $b - f'$, przyczem według prawa Charles'a: $\frac{b}{b-f'} = \frac{1 + \alpha t + \alpha \tau}{1 + \alpha t} = 1 + \frac{\tau}{273 + t} = 1 + \frac{f}{b-f} \cdot \frac{k-1}{k}$, skąd: $k = \frac{f}{f-f'} \cdot \frac{b-f'}{b}$.

Ponieważ f' jest bardzo małe w porównaniu z b przeto, kładąc jedność, zamiast drugiego ułamka, można napisać: $k = \frac{f}{f-f'}$.

CIEPŁO WŁAŚCIWE W STAŁEJ OBJĘTOŚCI
i stosunek k .

	k	C_v		k	C_v
Powietrze	1,405	0,168	Bezwod. węglowy	1,305	0,154
Tlen	1,403	0,155	Para rtęciowa	1,666	0,016
Azot	1,41	0,172	Para wodna	1,28	0,377
Wodór	1,41	2,42			

Z A D A N I A.

35) O ile stopni ciepło w ilości 3 kaloryi ogrzeje następujące masy: 1 *kg* wody, 1 *kg* żelaza, 0,5 *kg* żelaza, 2 *kg* rtęci? Odp. 3°; 27°; 54°; 45°.

36) O ile stopni ta sama ilość ciepła ogrzeje 1 litr każdego z tych ciał?
 Odp. 3°; 3,43°; 6,68°.

37) Jaką temperaturę otrzymamy po zmieszaniu 2 *kg* rtęci ($c = \frac{1}{30}$) ogrzanej do 50° i 3 *kg* wody 20° ($c = 1$)? *Odp. $2 \times \frac{1}{30} (50 - t) = 3(t - 20)$; $t = 21,9$.*

38) Obliczyć stosunek ilości ciepła potrzebnych do ogrzania równych objętości rtęci i alkoholu? *Odp. $13,5 \times 0,0333 : 0,789 \times 0,602$.*

39) Naczynie blaszane napelnione wrzącą wodą ostygło w ciągu 35 *min* do 15°. To samo naczynie napelnione olejem (ciężar wł. 0,88) ogrzanym do 100° ostygło do 15° w ciągu 14 *min*. Obliczyć ciepło właściwe oleju.

Odp. $c = \frac{14}{35 \times 0,88} = 0,45$.

40) 700 *gr* miedzi ogrzanej do 100° wrzucono do kalorymetru lodowego; miedź stopiła 81,5 *gr* lodu. Obliczyć jej ciepło właściwe. *Odp. $80,7 \times 81,5 = c \times 700 \times 100$; $c = 0,094$.*

41) Ile ciepła potrzeba, aby zamienić 60 *gr* lodu, mającego temperaturę -12°, na wodę o temperaturze 0°? *Odp. $60 \times 0,502 \times 12 + 60 \times 80,7 = 5155$ kaloryi gramowych.*

42) Naczynie mosiężne ($c = 0,094$) kalorymetru wodnego waży 45,2 *gr*, mieszadło (mosiężne) 11,5 *gr*, szkło termometru 3,7, a rtęć 14,6 *gr*. Kalorymetr zawiera 135,4 *gr* wody. Wrzuciwszy do kalorymetru 33,764 *gr* żelaza ogrzanego do 99,94° dostrzegamy wzrost temperatury kalorymetru od 13,794 do 16,217°. Obliczyć ciepło wł. żelaza. *Odp. $33,764 \times c (99,94 - 16,217) = (16,217 - 13,794) (135,4 \times 1,000 + 56,7 \times 0,094 + 3,7 \times 0,192 + 14,6 \times 0,033)$; $c = 0,12$.*

43) Średnie ciepło właściwe żelaza od 0 do t° wyraża się wzorem: $C_t = 0,11 + 0,00007 t$. Wrzuciwszy 1 *kg* żelaza rozgrzanego do czerwoności do lodu, uzyskano 1 *kg* wody. Obliczyć temperaturę żelaza. *Odp. $0,11 t + 0,00007 t^2 = 80,7$; $t = 540^\circ$.*

44) Celem zmierzenia temperatury pieca, ogrzano w nim kulę platynową, ważącą 100 *gr*. Kula ta wrzucona szybko do 500 *gr* wody ogrzała ją od 12,17 do 19,62°. Obliczyć temperaturę pieca. *Odp. 995°.*

45) Jaką liczbą wyraża się ciepło właściwe rtęci jeżeli za jednostkę ciepła przyjmiemy *erg* (kalorya gramowa 15° = 41890000 *ergów* = 42706 *Gr cm*). *Odp. $0,0333 \times 41890000$ *ergów* na gram i stopień.*

46) Rtęć spadająca z wysokości 2,225 *m* ogrzewa się wskutek uderzenia o ziemię, o 0,1573°. Obliczyć stąd dynamiczny równoważnik kaloryi. *Odp. Niechaj m oznacza ciężar rtęci w kilogramach. Wówczas: praca zużyta przez uderzenie = 2,225 *Km gm*; ciepło wytworzone = 0,1573 \times 0,0333 *m kaloryi*.
 Zatem: $J = \frac{2,225}{0,1573 \times 0,0333} = 425$ *Kgm* na kaloryę.*

47) Znając ciepło właściwe rtęci skrzepłej, obliczyć w przybliżeniu ciężar atomowy. *Odp.* $6,4 : 0,0319 = 200$.

48) Ile ciepła potrzeba do ogrzania o 10° powietrza znajdującego się w pokoju wysokim 5 m, długim 10, a szerokim 6 m. *Odp.* Około 850 kaloryj.

49) Naczynie (fig. 23 A) zawierające powietrze pod tłokiem ruchomym, obciążonym stałym ciśnieniem 1 atmosfery, ogrzewamy od 0 do 20° . Jaką wartość ma stosunek pracy wykonanej przez powietrze rozszerzające się, do równoważnika dynamicznego ciepła, które ono pochłania? *Odp.* $1033,24 \times \times 773,36 \times \frac{1}{273} \times 20 : 0,2372 \times 42700 \times 20 = 0,29$.

50) Obliczyć prężność jaką uzyskaloby powietrze (dane pod ciśnieniem atmosferycznym) wskutek zgęszczenia adiabatycznego do połowy objętości. *Odp.* $2^{1,405} = 2,65 \text{ atm}$.

51) Jaką temperaturę uzyskaloby powietrze wskutek powyższego zgęszczenia, jeżeli temperatura przed zgęszczeniem była 15° ? *Odp.* Prężność i gęstość powietrza po zgęszczeniu są znane, przeto według wzoru 8, ust. 15:

$$1 + \frac{t}{273} = \left(1 + \frac{15}{273}\right) \cdot \frac{2,65}{2}; \quad t = 108,6^{\circ}.$$

52. Obliczyć prędkość głosu w bezwodniku węglowym w temperaturze 0 (wysokość atmosfery jednolitej = 5225,8 m, tom I, str. 350).

Odp. $\sqrt{5225,8 \times 9,806 \times 1,305} = 258,6 \text{ m/sek}$.

53) W bani szklanej, zamkniętej kurkiem, znajduje się powietrze suche. Temperatura jego jest 17° , prężność 758 mm rt. Stan barometru = 740. Otwieramy kurek na chwilę. Jaka będzie temperatura powietrza natychmiast po zamknięciu kurka? Jaka prężność będzie w bani, gdy temperatura wróci do 17° ? *Odp.* $15^{\circ}; 745 \text{ mm}$.

ROZDZIAŁ IV.

TOPNIENIE I ROZPUSZCZANIE SIĘ CIAŁ STAŁYCH.

31. WPLYW CIEPŁA NA WŁASNOŚCI CIAŁ STAŁYCH. Energia w postaci ciepła należy do czynników działających najpotężniej na ustrój materii. Siła, energia dynamiczna, nadają się tylko do robót stosunkowo grubych, do poruszania mas większych, do ich odkształcania, do rozrywania na części. Działanie ciepła przenika nierównie głębiej w wewnętrzny ustrój ciał, wywołuje z łatwością skutki, jakich nie zdołalibyśmy uzyskać za pomocą najsubtelniej zbudowanej maszyny. Ogólnie mówiąc, ciepło działa na materię w sposób rozsadzający, zluźniający związek i spójność cząstek: topi ciała stałe, ciecze zamienia na gazy, rozrywa związki chemiczne. Działaniem mechanicznym, np. za pomocą najmniejszego pilnika, moglibyśmy zamienić kawałek metalu zaledwie na gruboziarnisty pyłek, a już wcale nie byłibyśmy w stanie rozerwać kamienia wapiennego na bezwodnik węglowy i wapno palone. Ciepło działa na materię podobnie jak np. grad niezliczonych pocisków i uderzeń, rzuconych na oślep ze wszystkich stron na mury budowli; wstrząsa, burzy i rozsypuje w gruzy. W tej części wykładu nie mamy jednak zamiaru zagłębiać się w podobne porównania i teorie. Poprzednio wypada poznać zjawiska same i prawa ich doświadczeniem stwierdzone.

Ciepło ogrzewając ciała stałe, osłabia i zmniejsza własności, które przedewszystkiem znamionują stan stały: sprężystość postaci i twardość. Jako przykład przytaczamy sztywność (τ) i sprężystość na wyciąganie (ϵ) miedzi miękiej (w $Gr/cm^2 \times 10^6$).

Temperatura	τ	ϵ
15°	450	1052
100°	426	983
200°	397	786

Niemniej znacznym zmianom ulegają granice sprężystości. Przez ogrzewanie granice te ścieśniają się, ciało staje się coraz więcej plastycznym i podobnym do cieczy o wielkiem tarciu wewnętrznym; nakoniec topi się zupełnie, t. j. staje się cieczą ruchliwą.

Przemiany te okazuje wyraźnie szkło; twarde i kruche w temperaturze zwyczajnej, pod wpływem ciepła przechodzi przez wszystkie stopnie wzrastającej plastyczności i miękości, aż do stanu zupełnie ciekłego. Ciało plastyczne można uważać jako nader ścisłą mieszaninę cząsteczek stałych z cząsteczkami już stopiouemi; tem objaśnia się możność spajania oddzielnych kawałków takiego ciała w bryłę jednolitą. Żelazo kowalne, w temperaturze czerwonego żaru, jest miękie, plastyczne, daje się łatwo spajać (szwajkować); podobnie zachowuje się platyna.

Odjęcie ciepła, obniżenie temperatury, sprowadza ciała napowrót do stanu pierwotnego, o ile przez samo ogrzewanie nie nastąpiło trwałe przeobrażenie (np. chemiczne). Ciecze nabywają w tych warunkach coraz wzrastającej lepkości, przechodzą następnie wstecz przez stany plastyczne, nakoniec krzepną na ciała stałe.

Zmiany własności fizycznych pod wpływem ciepła idą częstokroć w parze z głębszemi przeobrażeniami chemicznemi (rozkład, np. zwęglanie się drzewa). Jednak i pierwiastki niektóre doznają wskutek ogrzewania przeobrażeń wewnętrznego ustroju, które odbywają się w pewnych określonych temperaturach, a są pospolicie połączone z wywiązywaniem się lub pochłonięciem ciepła; zjawiska te zalicza się również do zmian chemicznych. Tak np. selen bezpostaciowy ogrzany do 97° zamienia się na masę krystaliczną, przyczem wywiązuje znaczną ilość ciepła, temperatura podnosi się wyżej 200° . Podczas ogrzewania żelaza zachodzi w temperaturze $698 - 870^{\circ}$ (zależnie od gatunku) nagła zmiana ustroju, połączona z pochłonięciem ciepła. Naodwrot żelazo ostygające, rozżarza się na chwilę w pobliżu tej temperatury (rekalescencya), poczem ostyga dalej. Cynk w zwyczajnej temperaturze jest kruchy; ogrzany do 150° staje się plastyczny, daje się łatwo walcować. Własność tę zachowuje nawet po ostygnięciu; silniejsze ogrzanie, wyżej 200 znowu mu ją odejmuje.

32. TOPNIENIE I KRZEPNIĘCIE. Przemiana ciała stałego na ciecz, działaniem ciepła, nazywa się topnieniem; krzepnięcie jest to przemiana odwrotna, cieczy na ciało stałe, wskutek odjęcia ciepła.

W wielkiej liczbie przypadków (szkło, воск) przemiany te odbywają się tak, jak opisaliśmy w poprzedzającym ustępie: w pewnej temperaturze niskiej t_1 ciało jest stałe, w innej t_2 wyższej, jest cieczą ruchliwą; podczas ogrzewania od t_1 do t_2 przechodzi nieznacznem stopniowaniem od stanu stałego do ciekłego. Są jednak ciała (lód), w których owe

temperatury t_1 i t_2 są niezmiernie bliskie sobie, albo zlewają się w jedną. Temperaturę taką, jeżeli istnieje, nazywamy temperaturą topnienia. Ciało ogrzane choćby najmniej powyżej tej temperatury jest zawsze cieczą; w niższej nie topi się wcale. W temperaturze topnienia ciała może istnieć zarówno w postaci stałej jak i ciekłej.

Do topnienia ciał służyć może jakiegokolwiek źródło ciepła (albo ciało ogrzane) byle temperatura jego była wyższa od temperatury topnienia danego ciała; w przeciwnym razie nie możnaby nawet ogrzać ciała do temperatury topnienia. Do stopienia platyny nie wystarcza piec zwykły, choćby najbardziej rozpalony (topi się w dmuchawce tlenowej, to jest w płomieniu wodoru, albo gazu świetlnego, zasilanym tlenem czystym); rtęć natomiast topi się na powietrzu, nawet podczas kilkunastu stopni mrozu.

TABLICA TEMPERATUR TOPNIENIA I KRZEPNIĘCIA.

Azot	—214	Ołów	326
Tlenek węgla	—211	Cynk	412
Dwusiarek węgla	—110	Sól kuchenna	815
Alkohol 95%	—130,5	Srebro	968
Bezwodnik węglowy	—56,7*)	Złoto	1072
Rtęć	—38,5	Miedź	1082
Lód	0	Żelazo czyste	1800
Oliwa	5	Żelazo lane	1100
Masło	31	Stal	1300—1400
Wosk	64	Platyna	1775
Parafina	52—56	Iryd	1950
Cyna	226,6		

Przez odjęcie ciepła można ciało stopione sprowadzić napowrót do stanu stałego. W tym celu należy otoczyć je ciałami o temperaturze choćby cokolwiek niższej od temperatury topnienia. Stopione masło krzepnie w temperaturze zwyczajnej; woda krzepnie skoro temperatura powietrza spadnie niżej zera. Jeżeli ciało stopione jest w zetknięciu choćby z drobną tylko okruszyną skrzepłego już ciała, wówczas: krzepnięcie odbywa się w tej samej temperaturze jak topnienie, w ten sposób, iż około wspomnianego zarodka stałego narastają stopniowo masy skrzepłe, często w postaci krystalicznej.

W braku takiego zarodka krzepnięcie częstokroć się opóźnia. Czysta ciecz, oziębianą zwolna i ostrożnie (bez wstrząśnięć), przechodzi łatwo

*) Pod ciśnieniem 5,1 atm.

w stan przeziębiony; krzepnięcie nie następuje, jakkolwiek temperatura cieczy spadła niżej temperatury topnienia. Kawałek stały tego samego ciała wrzucony do takiej cieczy, usuwa przeziębienie natychmiast; ciecz krzepnie szybko, a temperatura jej podnosi się (ust. 33). Ciało w postaci stałej nie może tedy istnieć powyżej temperatury topnienia; ciecz można jednak oziębic poniżej temperatury krzepnięcia.

Najgorętszym źródłem ciepła, jakim rozporządzamy w celu topienia ciał trudno topliwych, jest węgiel, rozpalony prądem elektrycznym (łuk elektryczny), temperatura jego wynosi około 3300°. W piecu elektrycznym platyna i iryd topią się łatwo, węgiel mięknie lecz nie topi się. Na drugim miejscu stoi wspomniana wyżej dmuchawka tlenowa (temperatura około 2500°). Do zamrażania ciał mających niskie temperatury krzepnięcia służą rozmaite mieszaniny mrozzące (ust. 40), bezwodnik węglowy stały, zarobiony eterem (—79°), albo tlen ciekły (—182,4° pod ciśn. atmosf.).

33. CIEPŁO UTAJONE TOPNIENIA. Ogrzewając lód, mający temperaturę kilka stopni niższą od 0°, dostrzeżemy przedewszystkiem, że temperatura jego podnosi się, a objętość zwiększa się, jak w innych ciałach stałych. Skoro dojdziemy do temperatury 0° okażą się na jego powierzchni pierwsze ślady wody ciekłej. Samo jednak ogrzanie do temperatury topnienia nie wystarcza jeszcze do stopienia lodu. W lodowni mającej ściśle temperaturę 0° moglibyśmy, jak wiadomo, przechowywać lód w stanie stałym przez czas nieograniczony.

Aby skutecznie stopienie należy koniecznie dostarczać ciepła, otoczyć np. naczynie jakim ciałem mającym temperaturę wyższą od 0°. W miarę dopływu ciepła ilość lodu zmniejsza się, ilość wody przybywa; lód topi się na powierzchni. Termometr umieszczony w tej mieszaninie wody i lodu wskazuje, jak wiemy, stale temperaturę 0° (pod warunkiem jednak, że przez usilne mieszanie staramy się o szybkie rozprowadzenie ciepła w całej masie). Ciepło dopływające z ogniska nie podnosi temperatury ciała topniejącego, lecz zostaje przez nie pochłoniętem i zużytem na przemianę stanu stałego na ciekły. W obec termometru ciepło to utaja się, zwiemy je przeto ciepłem utajonem topnienia.

Każdy gram lodu, zamieniając się na wodę, zużywa w ten sposób pewną określoną ilość ciepła. Całkowita ilość ciepła pochłonięta podczas topnienia pewnej masy lodu jest przeto proporcjonalna do masy topniejącej. W podobny sposób jak lód zachowują się wszelkie ciała stałe, mające określoną temperaturę topnienia, bez względu na

wysokość tej temperatury. Miarą ciepła utajonego jest ilość ciepła potrzebna do przemiany jednostki masy (1 gr.) ciała stałego na ciecz w temperaturze topnienia.

Temperatura ogniska niema zgoła wpływu na temperaturę ciała topniejącego. Im gorętsze jest źródło ciepła, tem szybciej i obficiej dopływa ciepło, tem szybciej ciało się topi, lecz termometr wskazuje zawsze tę samą temperaturę. Czas potrzebny do stopienia pewnej masy ciała (ogrzanego poprzednio do temperatury topnienia) jest tedy zależny: 1) od szybkości dopływu ciepła ze źródła ogrzewającego; 2) jest proporcjonalny względem ilości (masy) ciała mającego się stopić; 3) przy jednakowej szybkości dopływu ciepła i równych masach, te ciała topią się prędzej, które mają mniejsze ciepło utajone (na jednostkę masy).

Zrozumiemy łatwo, że wymierzenie ciepła utajonego topnienia lodu jest to to samo, co porównanie jednostki lodowej ciepła z kaloryą (ust. 17); wartość jego jest więc 80,7 kaloryi gramowych na gram lodu (albo tyleż kaloryi kilogramowych na kilogram). Do porównania w tej mierze różnych ciał posłuży następująca

TABLICA CIEPŁA UTAJONEGO TOPNIENIA

(w kaloryach na kilogram).

Lód 80,7	Cynk 28,13	Cyna 14,25
Wosk 42	Platyna 27,18	Olów 5,37
Zelazo lane 33	Srebro 21,07	Rtęć 2,82

Niepospolicie wysoka wartość ciepła utajonego jest powodem, że lód (śnieg) topi się stosunkowo powoli; olów przeciwnie topi się tak nagle, iż wydaje się czasem, jakoby kawałek metalu odrazu w całej masie przemieniał się na ciecz.

O ile zjawisko topnienia jest nierozdzielnie połączone z pochłonięciem ciepła, o tyle krzepnięcie idzie zawsze w parze z wywiązywaniem się ciepła. Ciecz krzepnąca jest źródłem ciepła. Wynika to stąd, że podczas krzepnięcia cieczy, podobnie jak podczas topnienia ciała stałego, temperatura zachowuje wysokość niezmienną, aż do całkowitego ukończenia przemiany. Aby np. zamrozić wodę, należy odebrać jej ciepło. W tym celu otaczamy ją ciałami zimniejszemi od 0°; zrazu termometr spada, doszedłszy jednak do 0° zostaje na tym stopniu (przy należytem mieszaniu), aż do zamrożenia całej masy, pomimo nieprzerwanego odpływu ciepła do ciał ziębiących.

To dowodzi, że ciecz krzepnąca wydaje ciepło ze siebie; gdyby bowiem tak nie było, temperatura musiałaby spadać bez przerwy. Stałość temperatury podczas krzepnięcia tłumaczy się tem, że ciepło wytwarzające się równoważy dokładnie jednoczesną stratę ciepła na zewnątrz, albowiem ilość cieczy krzepnącej jest proporcjonalna względem ilości ciepła odpływającego.

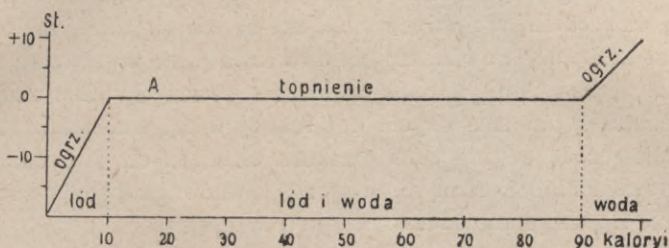


Fig. 26.

Ciecze przeziębione uwalniają również ciepło w chwili skrzepnięcia. Tego dowodzi nagle podnoszenie się temperatury (ust. 32). Wzrost temperatury może dojść aż do normalnej temperatury topnienia; nie może jej jednak przekroczyć, gdyż wtedy ciało skrzepłe nie mogłoby istnieć. Jeżeli przeziębienie było nieznaczne, to na razie krzepnie tyle cieczy, ile potrzeba, żeby ciepło uwolnione ogrzało całą masę do normalnej temperatury topnienia.

Zupełną stałość temperatury podczas topnienia i krzepnięcia okazują tylko te ciała, które (podobnie jak lód) mają ściśle określoną temperaturę topnienia, które wskutek niezmiernie małego podniesienia temperatury przechodzą bezpośrednio ze stanu stałego w ciekły, lub naodwrot. W ciałach, które mięknią i topnieją stopniowo podczas ogrzewania termometr okazuje tylko większe lub mniejsze zwolnienie biegu; w tym razie nie można oddzielić ciepła zużytego na ogrzanie, od ciepła utajonego, pochłoniętego podczas zmiany stanu.

Stosunki te objaśniają dostatecznie linie *A* (Fig. 26) i *B* (Fig. 27). Linia łamana *A* wyobraża przebieg temperatury 1 grama lodu (od -20° do $+10^{\circ}$) pod wpływem ciepła, dostarczonego jednostajnie w odmierzonych ilościach. Linia *B* wyobraża w podobny sposób zachowanie się ciała nie mającego określonej temperatury topnienia.

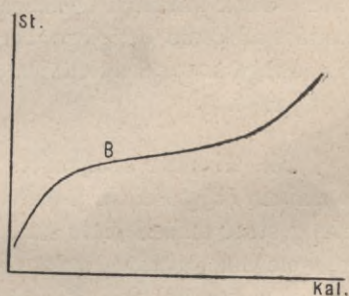


Fig. 27.

34. RÓWNOWAGA TERMODYNAMICZNA. Widzieliśmy, że lód i woda mogą istnieć stale obok siebie w niezmienniej ilości, jeżeli temperatura obojga jest 0° , byle wszelka wymiana ciepła z ciałami otaczającymi była wstrzymana. Jest to najprostszy a typowy przykład t. zw. równowagi termodynamicznej dwu ciał. Naczynie zawierające wodę, a w niej kawałki lodu, umieszczone w lodowni mającej dokładnie 0° , przejdzie w stan równowagi termodynamicznej z chwilą, gdy woda i lód przybiorą wspólną temperaturę 0° ; wówczas lód nie będzie się topił, ani też woda nie będzie krzepła. Powiadamy, że dwa ciała (albo więcej ciał) są w równowadze, jeżeli istnieją obok siebie (w zetknięciu albo zmieszaniu) a nie zmieniają ani mas swych, ani żadnej innej własności. Te same ciała umieszczone w innych warunkach termicznych i dynamicznych, mogą ulegać zmianom różnym, wówczas równowaga będzie zwichniętą, rozpocznie się wzajemne oddziaływanie (reakcja).

Szkoło i woda są zwykle w równowadze; jednak w temperaturach wysokich i pod ciśnieniem znacznem szkło rozpuszcza się zwolna w wodzie. Sól wsypana do wody nie będzie w równowadze z wodą, rozpuszcza się w niej; z chwilą jednak, gdy woda nasyci się solą roztwór i sól będą nadal w równowadze.

Podobnego rodzaju jest równowaga lodu i wody, tudzież innych ciał topniejących w jednej określonej temperaturze. Lód i woda gorąca nie tworzą układu zrównoważonego, lód topi się, woda ostyga; woda 0° i lód -10° również oddziaływają na siebie, lód ogrzewa się, woda krzepnie. Obok warunku termicznego równości temperatur koniecznem jest nadto spełnienie drugiego warunku, dynamicznego; obaczmy zaraz, że równowaga zostaje zwichniętą, lód topi się, skoro zwiększymy ciśnienie zewnętrzne.

35. ZMIANY OBJĘTOŚCI. Topnienie ciał połączone jest pospolicie ze zmianą objętości, t. j. ciało ciekłe w temperaturze topnienia posiada inną gęstość aniżeli ciało stałe. W przeważnej liczbie przypadków (siarka, stearyna, parafina, cyna, ołów, rtęć) ciało rozszerza się topniejąc — krzepnąc kurczy się. Znamy jednak ciała (lód, żelazo lane, bismut), które w stanie stałym mają większą objętość, a mniejszą gęstość niż w ciekłym.

Rozszerzanie się wody zachodzi nagle, w chwili krzepnięcia. Jeżeli woda zamarza w naczyniu szczelnie zamkniętem, napełnionem całkowicie wodą, wówczas lód tworzący się może rozerwać ściany naczynia. Woda i lód są bowiem tak trudno ściśliwe i mało podatne, że znaczne (9%) zwiększenie objętości podczas krzepnięcia wytwarza olbrzymie ciśnienie. Grubościenne żelazne flaszki, skały i t. p. pękają wskutek zamarzania wody.

36. WPŁYW CIŚNIENIA. Zamrożenie wody przez odjęcie ciepła połączone jest ze zwiększeniem objętości; wielkie ciśnienie zewnętrzne natomiast zmniejsza objętość. Nasuwa się przeto przypuszczenie, że ciśnienie wywarte z zewnątrz, przeszkadzać będzie krzepnięciu, natomiast sprzyjać będzie topnieniu.

J. Thomson dowiódł istotnie na zasadzie praw termodynamiki (rozdz. VII), że pod ciśnieniem większem od atmosferycznego lód topi się w temperaturze niższej od zera; woda zaś krzepnie dopiero wówczas, gdy oziębimy ją do owej temperatury niższej od zera. Jest to prawo ogólne: temperatura topnienia i krzepnięcia każdego ciała, które rozszerza się podczas przejścia w stan stały, zniża się tem więcej, im większemu ciśnieniu ciało jest poddane; natomiast, ciała zmniejszające objętość podczas krzepnięcia, topią się i krzepną pod ciśnieniem w temperaturze podwyższonej.

W. Thomson sprawdził ten wniosek teoretyczny następującem doświadczeniem. Przyrząd Oerstedta, służący do zgęszczania cieczy (tom I, str. 289) napełniono mieszaniną wody i lodu drobno tłuczonego. Termometr wewnątrz umieszczony wskazuje 0° . Skoro jednak podniesiemy ciśnienie, termometr spada cokolwiek i zatrzymuje się na stopniu tem niższym, im większe wywarto ciśnienie. Doświadczenie okazało, zgodnie z teorią, że każda atmosfera dodana do zwyczajnego ciśnienia atmosferycznego zniża temperaturę topnienia lodu o $0,0074^{\circ}$ (porównaj zadanie 178-me).

Wnosimy stąd, że równowaga termodynamiczna wody z lodem zależną jest od ciśnienia. Pod ciśnieniem atmosferycznem ciała te mogą być w równowadze tylko w temperaturze 0° . Zwiększenie ciśnienia zwinie równowagę; wówczas bowiem ciała mają temperaturę topnienia niższą od zera, a ponieważ były ogrzane do 0° , przeto część lodu musi stopić się bez pomocy ciepła zewnętrznego. Istotnie w tych warunkach topi się tyle lodu, ile potrzeba, iżby wskutek pochłonięcia ciepła utajonego temperatura mieszaniny zniżyła się do nowej temperatury równowagi, odpowiadającej zwiększonemu ciśnieniu zewnętrznemu. Lód można tedy stopić przez samo ciśnienie bez pomocy ciepła.

Kawalki lodu, mające temperaturę 0° , można przez ciśnienie spojć w jedną bryłę, (przymarzenie lodu — regelacja). W punktach bowiem zetknięcia bryłki topią się wskutek ciśnienia, a woda, utworzona w temperaturze niższej od zera, uwolniwszy się od ciśnienia krzepnie natychmiast i skleja luźne kawalki. Na tem polega robienie śnieżek przez zciskanie śniegu topniejącego w dłoni. Śnieg zimny i suchy nie daje się formować w śnieżki, gdyż dłonią nie

można wyrzeźcić dostatecznego ciśnienia. Dzięki przymarzaniu lód, jakkolwiek kruchy, zachowuje się pod ciśnieniem jak ciało plastyczne; pęka wprawdzie, lecz natychmiast spaja się w nowej postaci.

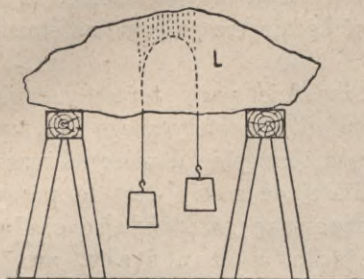


Fig. 28.

Topnienie lodu pod ciśnieniem można okazać w następujący prosty sposób (Fig. 28). Na kawałek lodu *L*, wsparty na dwu koźlach kładziemy cienki drut, obciążony na końcach ciężarami, po kilka kilogramów. Pod ciśnieniem drutu lód topi się szybko; w ciągu kilkunastu minut drut przecina całą bryłę, ale w taki sposób, że po przejściu drutu obie części pozostają przymarzłe do siebie.

ZADANIA.

54) Kilogram wody wrzącej (100°) mieszamy z kilogramem lodu 0° . Obliczyć temperaturę mieszaniny (ciepło właściwe wody = 1). *Odp.* 10° .

55) Ile potrzeba lodu, aby oziębic 3 kg miedzi od 20° do 0° . *Odp.* Najmniej 70 gr.

56) Fiaszka żelazna napelniona jest całkowicie wodą. Obliczyć w przybliżeniu wartość ciśnienia, które w niej powstaje w chwili zamarzania wody, przyjmawszy 39,000 atmosfer jako przypuszczalny współczynnik ścisłości lodu. *Odp.* Około 3500 atm.

57) W jakiej temperaturze topiłby się lód pod tem ciśnieniem gdybyśmy przyjęli, że zmniejszenie temperatury topnienia jest proporcjonalne względem ciśnienia. *Odp.* -26° .

58) Do kalorymetru zawierającego 1200 gr wody 10° wiano 700 gr ołowiu stopionego, ogrzanego 30° wyżej temperatury topnienia. O ile stopni (*x*) podniosła się temperatura wody (ciepło właściwe ołowiu ciekłego = 0,0402). *Odp.* $1200 \cdot x = 700 \cdot 0,0402 \cdot 30 + 700 \cdot 5,37 + 700 \cdot 0,032 \cdot (326 - 10 - x)$; $x = 9,6^{\circ}$.

59) Pół kilograma ołowiu stopionego, mającego temperaturę topnienia zmieszano z 1700 gr śniegu 0° . Obliczyć temperaturę mieszaniny, po nastaniu równowagi termodynamicznej. *Odp.* $13,6^{\circ}$.

60) W wodzie ciekłej, przziębionej do -12° , wywołujemy krzepnięcie przez wrzucenie okruszyny lodu. Jaka część masy skrzepnie? *Odp.* Ciepło wywiązane przez krzepnącą masę *m*, jest $80,7 m$; ono powinno wystarczyć do ogrzania całej masy *M* od -12 do 0° , przeto $\frac{M}{m} = \frac{3}{20}$.

37. ROZTWORY. Przemianę ciała stałego na ciecz, za sprawą ciepła nazwaliśmy topnieniem. Przemiana podobna może atoli odbywać się także wskutek zmieszania z drugim ciałem, bez konieczności dostarczenia ciepła z zewnątrz; wówczas nazywamy ją roztwarzaniem, albo rozpuszczaniem się jednego ciała w drugim. Ciecz utworzona nazywa się roztworem. Roztwory powstają nie tylko przez zmieszanie ciała stałego z cieczą (rozpuszczalnikiem), np. soli z wodą; nazwa ta obejmuje wszelkie mieszaniny ciekłe i jednolite dwu albo więcej ciał, które pierwotnie były stałe ciekłe lub gazowe. Roztworem jest np. mieszanina wody i wyskoku; roztwór powstaje również, gdy zmieszamy sól kuchenną z lodem, sól metaliczny z potasem, powietrze z wodą i t. p. Ogólnie mówiąc, roztwór powstaje wtenczas, gdy w danych warunkach (temperatury i ciśnienia) jakiegokolwiek ciała wprowadzone w zetknięcie nie mogą istnieć obok siebie w równowadze termodynamicznej, lecz przenikając się wzajemnie tworzą ostatecznie jednolitą mieszaninę ciekłą.

W wielkiej liczbie przypadków rozpuszczanie się ciał jest zjawiskiem ograniczonym; jeżeli np. do wody wsypimy nadmiar soli kuchennej, wówczas tylko pewna ograniczona ilość soli rozpuści się, pozostała, nierozpuszczona sól znajduje się będzie nadal w równowadze z utworzonym roztworem. Roztwór taki, zawierający w sobie największą ilość ciała, jaką rozpuszczalnik zdolny jest przyjąć w danych warunkach, nazywa się roztworem nasyconym.

Topnienie ciał zachodzi w jednej tylko określonej temperaturze; rozpuszczanie się, natomiast, może odbywać się w różnych temperaturach: sól np. rozpuszcza się w wodzie zimnej, letniej w gorącej. W niższych temperaturach jednak ciała są pospolicie w większej ilości rozpuszczalne. W następującej tablicy podane są ilości gramów kilku ciał potrzebne do nasycenia 100 gr. wody w różnych temperaturach.

TABLICA ROZPUSZCZALNOŚCI W WODZIE

(gr ciała na 100 gr wody).

	0°	20°	40°	100°
Sól kuchenna ($Na Cl$)	35,52	36,01	36,64	39,61
Saletra (KNO_3)	13,32	31,20	63,97	247,00
Siarkan miedziowy ($Cu SO_4 + 5 H_2O$).	31,61	42,31	56,90	203,32
Siarkan cynkowy ($Zn SO_4 + 7 H_2O$)	43,02	53,13	63,52	95,03
Cukier trzcinowy ($C_{12} H_{22} O_{11}$)	185,5	202,8	315,5	—

Roztwór nienasycony można zamienić na nasycony przez dodanie brakującej ilości ciała rozpuszczonego, albo przez odjęcie nadmiaru

rozpuszczalnika (np. przez odparowanie), lub nakoniec przez oziębienie do tej temperatury, w której ilość ciała zawarta w roztworze wystarcza do nasycenia rozpuszczalnika.

Skoro roztwór stał się już nasyconym, natenczas dalsze odparowywanie, albo też dalsze oziębianie sprawi, iż nadmiar ciała rozpuszonego wydzieli się z roztworu. Ciała stałe wydzielają się przeważnie w postaci krystalicznej. Może tu nastąpić zjawisko podobne do przeziębienia (ust. 32): w braku zarodka, około którego pierwsze wydzielające się cząstki mogłyby się skupić, roztwór przechodzi w stan przesycony.

Nie wszystkie ciała mają rozpuszczalność ograniczoną; niektóre mieszają się w każdym stosunku (np. woda z wyskokiem, wyskok z eterem). Inne znowu mają rozpuszczalność ograniczoną w temperaturach niższych, a mieszają się w każdym stosunku powyżej pewnej temperatury „krytycznej.” Mieszając eter etylowy z większą ilością wody (co najmniej 1 cz. eteru na 10 wody) otrzymamy roztwór wzajemny eteru w wodzie i wody w eterze. Płyn dzieli się na dwie warstwy różnej gęstości, w dolnej jest wodny roztwór eteru (eteru 1 : wody 10) w górnej eteryczny roztwór wody (3 wody : 100 eteru). Podobnie zachowuje się np. mieszanina wody i kwasu karbolowego (fenolu) w temperaturach niższych od +68; powyżej tej temperatury obydwa ciała mieszają się w każdym stosunku.

Różne są sposoby określenia składu roztworów:

a) Skład roztworu, albo stężenie liczebne, jest to stosunek masy ciała rozpuszczonego do masy rozpuszczalnika. Np. nasycony roztwór wodny soli kuchennej w temperaturze 20° ma skład 36 : 100. Wyraziwszy całą masę roztworu liczbą 100, otrzymamy skład procentowy; $36 \times \frac{100}{136} : 100 \times \frac{100}{136}$ t. j. 26,5% soli i 73,5% wody.

b) Skład cząsteczkowy. Niechaj m i m' będą masy ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika, ρ i ρ' ich ciężary cząsteczkowe. Ilorazy $\frac{m}{\rho} = n$ i $\frac{m'}{\rho'} = n'$ są proporcjonalne względem ilości cząsteczek tych ciał; przeto stosunek $n : n'$ wskazuje skład cząsteczkowy roztworu, t. j. n' cząsteczek rozpuszczalnika zmieszane są z n cząsteczkami ciała rozpuszczonego.

c) Stężenie (koncentracja) roztworu jest to stosunek masy ciała rozpuszczonego do objętości roztworu. Jest to wielkość podobna do gęstości ciał jednorodnych: gdybyśmy usunęli w myśli rozpuszczalnik, wówczas koncentracja wyrażałaby gęstość ciała, rozproszanego po tej objętości, jaką zajmowało w roztworze. Jednostką stężenia jest przeto gr/cm^3 .

Znając skład roztworu nie możemy jeszcze obliczyć stężenia, chociażbyśmy znali gęstość obu składników, gdyż podczas roztwarzania zachodzi pospolicie małe zmniejszenie się objętości — zagęszczenie — zależne od rodzaju ciał.

d) Stężenie cząsteczkowe jest to wielkość proporcjonalna względem ilości cząsteczek (molekuł, drobin) rozpuszczonych w jednostce objętości roztworu. Wyraża się zwyczajnie przez ilość „cząsteczek gramowych” rozpuszczonych w litrze roztworu. Cząsteczka gramowa (ust. 15 e) pewnego ciała, jednorodnego pod względem chemicznym, jest to masa, ważąca tyle gramów, ile ciężar cząsteczkowy (drobinowy) ma jedności; jest to rodzaj jednostki wagowej, zastosowanej do natury chemicznej każdego ciała. Tak np. roztwór soli kuchennej ($NaCl$, ciężar cząsteczkowy = $22,88 + 35,19 = 58,07$), o koncentracji 5-ciu cząsteczek gramowych w litrze, zawiera $5 \times 58,07$, t. j. $290,35$ gr soli w litrze.

38. CIEPŁO ROZPUSZCZANIA SIĘ. Rozpuszczanie się ciał stałych jest i w tem podobne do topnienia, że pospolicie łączy się z pochłanianiem ciepła. Są wprawdzie ciała, które rozpuszczając się wywiązują ciepło; w tych przypadkach przypuszcza się, że obok zjawiska fizycznego — zmiany stanu skupienia — zachodzą zmiany chemiczne, połączone z uwalnianiem ciepła.

Topnienie ciał, (pod danem stałym ciśnieniem zewnętrznym) przywiązane jest do jednej stałej temperatury. Z tego powodu topnienie wymaga dostarczania ciepła z zewnątrz; ciała nie mogą topnieć kosztem własnego ciepła, gdyż wówczas oziębiłyby się niżej temperatury topnienia.

Natomiast rozpuszczanie się może się odbywać zarówno w niższych jak w wyższych temperaturach; ciała mogą przeto czerpać ciepło, potrzebne do zmiany stanu skupienia, z własnej swej masy i z masy rozpuszczalnika; wówczas temperatura ich zniża się wskutek rozpuszczania się. Istotnie, jeżeli rozpuścimy np. sól kuchenną w takiej ilości wody, żeby się utworzył roztwór nasycony, temperatura spadnie w ciągu rozpuszczania się o $2,5$ stopni; azotan amonowy rozpuszczony w wodzie ($60:100$) obniża temperaturę prawie o 30° i t. p.

Ciepło utajone rozpuszczania się jest to ilość ciepła, którą pochłania jednostka masy (1 gr.) ciała, rozpuszczając się w stałej temperaturze, w pewnej ilości rozpuszczalnika. Ciepło to zależy od temperatury, w której ciało się rozpuszcza, od rodzaju ciała i rozpuszczalnika, tudzież od ilości rozpuszczalnika. Pospolicie ono jest tem większe, im bardziej rozcieńczony roztwór powstaje; to pochodzi stąd, że rozcieńczenie roztworu stężonego pochłania również ciepło, podobnie jak rozpuszczanie się ciała stałego. Gram soli kuchennej, rozpuszczony w temperaturze 0° w takiej ilości wody, żeby powstał roztwór nasycony,

pochłania około 9,6 kaloryi gramowych; rozcieńczając roztwór ten wielką ilością wody, sprawimy pochłonięcie dalszych 22,4 kaloryi gr. Ogółem tedy, rozpuszczenie 1 gr soli w wielkiej ilości wody pochłonie około 32 kaloryi gramowych. W tychże samych warunkach gram saletry (KNO_3) pochłania 96, azotanu amonowego (NH_4NO_3) 92, salmiaku (NH_4Cl) blisko 80 kaloryi gramowych; jednak gram kwasu siarkowego (H_2SO_4) wywiązuje około 180 kaloryi gramowych.

Oziębienie, jakie otrzymano, rozpuszczając s gr soli w w gr wody, zależy nietylko od ilości ciepła (λ), pochłoniętego podczas rozpuszczania, lecz nadto od ciepła właściwego roztworu utworzonego. Oznaczając przez t temperaturę początkową wody i soli, przez c ciepło właściwe roztworu, a przez t' temperaturę do której roztwór oziębiłby się (gdyby dopływ ciepła z zewnątrz był zupełnie wstrzymany) mamy:

$$\lambda = c (s + w) (t - t').$$

Wzór ten dozwala zarazem obliczyć ciepło utajone λ , skoro w doświadczeniu kalorymetrycznem zmierzylismy $t - t'$, c , tudzież s i w .

39. ZAMARZANIE ROZTWORÓW. Roztwór należy uważać jako mieszaninę jednolitą, aż do najdrobniejszych części, dwu ciał, nie zmieniających wzajemnie chemicznej swej natury. Przez usunięcie jednego ciała (np. odparowanie) można otrzymać drugie w takim stanie, w jakim znajdowało się przed rozpuszczeniem. Rozdział taki daje się skutecznie także przez oziębienie, albo zamrożenie. Wyobraźmy sobie np. roztwór soli kuchennej w wodzie, zawierający stosunkowo wiele soli. Oziębając dojdziemy rychło do tej temperatury, w której ilość soli zawarta w roztworze wystarcza do nasycenia rozpuszczalnika. Dalsze odejmowanie ciepła sprawi wydzielanie się soli w stanie stałym (krystalizowanie się). Im mniejsze było pierwotne stężenie roztworu, tem większego potrzeba oziębienia, aby wydzielić sól (albowiem rozpuszczalność rośnie pospolicie z temperaturą).

Jeżeli przeciwnie rozpuszczalnik ma wielką przewagę w roztworze, wówczas pod wpływem oziębienia wydzielac się będzie tylko rozpuszczalnik w stanie skręplonym. Wodne roztwory soli, zamarzając, wydzielają lód czysty. Obecność ciała rozpuszczonego w łonie rozpuszczalnika ma jednak wpływ znaczny na przebieg zamarzania. Ono zniża temperaturę krzepnięcia rozpuszczalnika, tem więcej, im większe było stężenie roztworu. Tak np. roztwór wodny soli kuchennej, składu 1 soli : 100 wody, nie krzepnie w temperaturze 0° , jak woda czysta, lecz dopiero w $-0,6^\circ$. Woda morska zamarza w $-2,2^\circ$. Linia AB

na fig. 29 wskazuje temperatury krzepnięcia roztworów wodnych soli kuchennej, zawierających na 100 cz. wody: 0, 10, 20... cz. soli. Roztwór niema stałej temperatury krzepnięcia, gdyż wydzielając lód staje się coraz więcej stężonym, przez co temperatura krzepnięcia zmniejsza się. Przez temperaturę krzepnięcia roztworu, o pewnym danym stężeniu, należy więc rozumieć tę temperaturę, w której roztwór pozostaje w równowadze termodynamicznej z lodem.

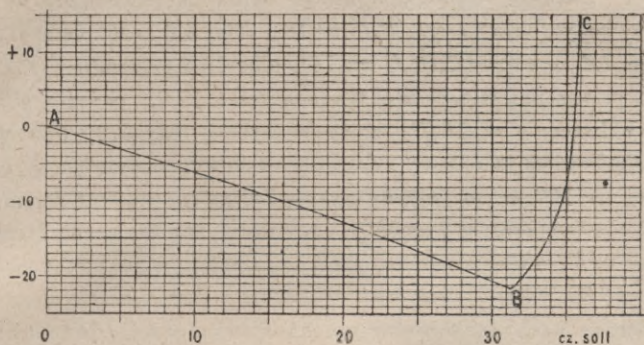


Fig. 29.

Linia *BC* (fig. 29) wskazuje znowu temperatury wydzielania się soli, t. j. temperatury, w których roztwory różnego stężenia są nasycone (jest to linia rozpuszczalności; porówn. z tablicą w ust. 37). Linia ta przecina się z poprzednią w punkcie *B*, odpowiadającym składowi 31,3 : 100 i temperaturze $-21,5^{\circ}$. Roztwór tego składu staje się nasyconym dopiero w temperaturze $-21,5^{\circ}$; zarazem zaczyna wydzielać lód; podczas oziębiania wydziela się tedy jednocześnie sól i lód, mieszanina zwana kryohidratem. Oziębiając tedy jakkolwiek roztwór solny otrzymujemy wydzielanie się soli lub lodu, zależnie od tego, czy początkowa zawartość soli była większa lub mniejsza od tej, która odpowiada składowi kryohidratu. W pierwszym przypadku stężenie maleje, w drugim wzrasta w miarę zniżania się temperatury; w temperaturze krzepnięcia kryohidratu (najniższej, do jakiej płynny roztwór można oziębić) cała masa zaczyna krzepnąć, zachowując stałą temperaturę krzepnięcia, na podobieństwo cieczy jednorodnych.

PRAWO RAOULT'A I VAN'T HOFFA. Porównywając temperatury krzepnięcia mało stężonych roztworów różnych ciał w tym samym rozpuszczalniku, Raoult dostrzegł, że zmniejszenie temperatury krzepnięcia, t. j. różnica temperatur krzepnięcia czystego rozpuszczalnika i roztworu, zależy tylko od ilości cząste-

czek (molekuł) rozpuszczonych w pewnej stałej ilości rozpuszczalnika, bez względu na rodzaj ciała rozpuszczonego. Prawo to mające ważne zastosowanie w chemii (do wyznaczania ciężarów cząsteczkowych ciał rozpuszczonych) można wypowiedzieć w sposób następujący: 1) niżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika w roztworach rozcieńczonych jest w przybliżeniu proporcjonalne względem ilości ciała rozpuszczonego; 2) roztwory różnych ciał w pewnym rozpuszczalniku, mające ten sam skład cząsteczkowy, zamarzają w tej samej temperaturze. Tak np. roztwory w kwasie octowym, zawierające na 100 gr kwasu 1,8 gr wody (ciężar cząst. $H_2O = 18$), albo 4,6 gr alkoholu ($C_2H_6O = 46$), albo 7,4 gr eteru ($C_4H_{10}O = 74$), albo 15,2 gr kamfory ($C_{10}H_{16}O = 152$) i t. p. krzepną w tej samej temperaturze: 12,8, podczas gdy czysty kwas octowy krzepnie w 16,7°; niżenie wynosi tedy 3,9. Wszystkie te roztwory mają bowiem jednakowy skład cząsteczkowy, mianowicie $\frac{1}{10}$ cząsteczki gramowej na 100 gr rozpuszczalnika.— Zniżeniem cząsteczkowem Raoult nazywa niżenie temperatury krzepnięcia roztworu zawierającego 1 cząsteczkę gramową na 100 gr rozpuszczalnika. W kwasie octowym jako rozpuszczalniku ono ma wartość 39. 3) Według van't Hoffa niżenia cząsteczkowe w różnych rozpuszczalnikach są w prostym stosunku względem kwadratu temperatury topnienia bezwzględnej ($t + 273$), w odwrotnym względem ciepła utajonego topnienia rozpuszczalnika.

Zbierając powyższe trzy prawa otrzymamy następujący wzór na niżenie τ temperatury krzepnięcia t jakiegokolwiek rozpuszczalnika w roztworze rozcieńczonym, zawierającym m gr ciała na m' gr rozpuszczalnika:

$$\tau = K \frac{m}{m'} \frac{(t + 273)^2}{\mu, \lambda}$$

μ oznacza tu ciężar cząsteczkowy ciała rozpuszczonego, λ ciepło utajone topnienia 1 gr rozpuszczalnika (w kal. gram.). Wartość współczynnika proporcjonalności K jest okrągło 2. Jeżeli w powyższym wzorze założymy $m' = 100$ gr, $\frac{m}{\mu} = 1$, wówczas τ przedstawiać będzie niżenie cząsteczkowe $= \frac{2}{100} \frac{(t + 273)^2}{\lambda}$. W kwasie octowym ($t = 16,7^\circ$, $\lambda = 43,2$) wzór ten daje niżenie cząsteczkowe $= 80,7$; w wodzie ($t = 0$, $\lambda = 80,7$) $= 18,7$ i t. p. Wyjątek stanowią jednak roztwory wodne tych ciał, które w roztworze przewodzą dobrze prąd elektryczny, t. zw. elektrolity (sole, silne kwasy i zasady); niżenie cząsteczkowe wywołane przez nie jest prawie dwa razy większe (35 — 40). Tłumaczy się to tem, że cząsteczki ich w roztworze wodnym rozpadają się (dysocjacja elektrolityczna) na dwie części zwane jonami. Cząsteczki rozpuszczone są tedy liczniejsze, aniżeli by wypadało z rachunku opartego na ciężarze cząsteczkowym ciał, przeto odpowiednio większe jest niżenie.

Topnienie aliażów (stopów). Zniżenie temperatury krzepnięcia przez domieszkę obcych ciał rozpuszczalnych jest prawem powszechnem, stosuje się do wszelkich stanów skupienia. Aliaże, t. j. mieszaniny kilku metali można uważać jako skrzące roztwory jednego metalu w drugim. Istotnie aliaże mają w ogóle temperatury topnienia niższe, niż metale czyste Srebro (temp. topn. 968°) i miedź (1082°) stopione w stosunku 3 : 1, dają aliaż topiący się w 850° ; żelazo lane (roztwór węgla w żelazie) jest znacznie łatwiej topliwe od czystego. Zniżenie występuje nader dobitnie w t. zw. aliażach łatwo topliwych; niektóre topnieją w gorącej wodzie, np. 2 cz. bismutu (267°), 1 cz. ołowiu (326°), 1 cz. cyny (227°) dają aliaż topniejący w 95° (metal Rosego); 15 bismutu, 8 ołowiu, 4 cyny i 3 kadmu dają jeszcze niższą temperaturę topnienia, około 60° .

40. MIESZANINY MROŻĄCE. Zużycie ciepła, towarzyszące zamianie ciał stałych na ciecze, czy to przez stopienie, czy przez rozpuszczanie, bywa często używane do otrzymywania niskich temperatur, do oziębiania albo zamrażania ciał. Lód czysty, topniejąc, odejmuje ciałom otaczającym znaczną ilość ciepła (każdy kilogram lodu około 80 kal.); nie jest jednak przydatny do otrzymywania temperatur niższych od zera. Znaczniejsze oziębienie można otrzymać, sprawiając jakimkolwiek sposobem, żeby lód topił się w temperaturze niższej od zera. Można by to uzyskać np. przez wywarcie na lód wielkiego ciśnienia (ust. 36). Nierównie skuteczniej działają jednak t. zw. mieszaniny mrozące, lodu z ciałami rozpuszczalnymi w wodzie, np. z solą kuchenną, chlorkiem wapniowym krystalicznym, z kwasem siarkowym lub solnym i t. p.

Woda zmieszana z kwasem siarkowym, albo z solą, krzepnie w temperaturze niższej od zera. Dodając przeto którego z tych ciał do lodu drobno tłuczonego, otrzymamy mieszaninę, która nie może zostawać w równowadze termodynamicznej w temperaturze 0° , gdyż jej temperatura topnienia leży niżej. Działaniem dodanej soli lód topi się więc (bez pośrednictwa zewnętrznego ciepła), a jednocześnie sól rozpuszcza się. Obydwie zmiany pochłaniają tyle ciepła, iż temperatura mieszaniny obniża się znacznie. Najniższa temperatura, jaką można otrzymać za pomocą podobnej mieszaniny nie może oczywiście być niższą od temperatury, w której utworzony roztwór krzepnie. Tak np. lód z solą kuchenną nie może dać temperatury niższej od $-21,5^{\circ}$. Czy to minimum będzie osiągnięte lub nie, to zależy zresztą jeszcze od ilości ciepła pochłoniętego i od ciepła właściwego roztworu.

Podobne naruszenie wzajemnej równowagi termodynamicznej, jaką okazuje lód z solą, spotykamy w wielu ciałach stałych. Np. metale sód i potas, kamfora i mentol, topią się wzajemnie przez zetknięcie w zwykłej temperaturze.

Drugi rodzaj mieszanin mrozących stanowią ciała stałe rozpuszczające się w cieczach. Granicą możliwego znizienia temperatury w tym razie jest ta temperatura, w której rozpuszczona ilość ciała nasycza ciecz, albo w której utworzony roztwór krzepnie. Obnizenie dające się uzyskać zależy nadto od ilości ciepła pochłoniętego podczas rozpuszczania się, tudzież od ciepła właściwego roztworu utworzonego (ust. 38).

Z A D A N I A.

61) Ile cukru potrzeba, aby otrzymać w temperaturze 40° roztwór nasycony zawierający 800 gr wody? *Odp.* $2\frac{1}{2}$ kilog.

62) Ile soli kuchennej potrzeba do utworzenia $\frac{1}{2}$ litra roztworu nasyconego w temperaturze 20° (gęstość roztworu $1,2 \text{ gr/cm}^3$? *Odp.* 158,9 gr.

63) Obliczyć skład procentowy, stężenie i stężenie cząsteczkowe tego roztworu. *Odp.* $26,5\%$; $0,318 \text{ gr/cm}^3$; 5,45 cząsteczek gramowych na litr.

64) W jakiej temperaturze krystalizuje się sól kuchenna z roztworu mającego skład 33 : 100? *Odp.* $-17,5^{\circ}$ (Fig. 29).

65) W 728 gr wody 16° rozpuszczono 100 gr soli kuchennej, wskutek czego temperatura zniżyła się o 1,9 stopni. Obliczyć ciepło pochłonięte podczas rozpuszczania się soli (ciepło właściwe roztworu 0,87). *Odp.* 1,37 kaloryi.

66) Jakie oziębienie można otrzymać, tworząc roztwór nasycony wodny soli kuchennej w temperaturze 0° (ciepło wł. roztworu 0,77). *Odp.* Do $-3,3^{\circ}$.

67) Gram azotanu amonowego, rozpuszczając się w równej ilości wody pochłania 53 małych kaloryi, tworząc roztwór, którego temperatura nasycenia jest -6° , a ciepło właściwe 0,678. Ile soli tej (m gramów) należy użyć, aby zamrozić kilogram wody mającej pierwotnie 20° ? *Odp.* Jeżeli temperatura składników (m gr soli i m gr wody) roztworu przed rozpuszczeniem była 20° , natenczas na oziębienie własne roztworu do 0° wyjdzie $2m \cdot 0,678 \cdot 20$ kal.; pozostałe $53m - 2m \cdot 0,678 \cdot 20$ powinny wystarczyć na oziębienie do 0° i zamrożenie wody (100 000 kal.). Stąd $m = 3860$ gr.

68) Roztwór 10 gr cukru w litrze wody zamarza w temperaturze $-0,054^{\circ}$; obliczyć ciężar cząsteczkowy cukru, przyjmując, że znizienie cząsteczkowe w wodzie jest 18,7. *Odp.* 346 (rzeczywista wartość jest 342).

69) Obliczyć znizenie cząsteczkowe dla roztworów wodnych soli kuchennej, wiedząc, że roztwór 1 : 100 krzepnie w $-0,6^{\circ}$. *Odp.* $0,6 \times 58,07 = 35$.

70) Obliczyć (na zasadzie prawa van't Hoffa) ciepło utajone topnienia benzolu, wiedząc, że temperatura topnienia benzolu czystego jest $+4,9^{\circ}$, a znizenie cząsteczkowe temperatury krzepnięcia roztworów benzolowych = 53. *Odp.* 29 małych kaloryi na gram.

71) Rozpuszczenie, w temperaturze 0° , 1 gr chlorku wapniowego krystalicznego ($\text{Ca Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) w 0,7 grama wody (jest to skład kryohidratu, topniejącego w temperaturze -55°) pochłania 23 małych kaloryi; roztwór utworzony ma ciepło właściwe 0,661. O ile stopni oziębi się roztwór? *Odp.* $23 : 1,7 \times 0,661 = 20,5^{\circ}$.

72) O ile korzystniejszą będzie ta mieszanina, gdy wodę zastąpimy śniegiem? *Odp.* Ciepło pochłonięte $= 23 + 0,7 \times 80,7 = 79$ kal. wystarczy do oziębienia roztworu do -55° , a nadto zostanie jeszcze nadwyżka 17 kal., której można użyć do oziębienia innych ciał do -55° .

ROZDZIAŁ V.

PAROWANIE CIECZY.

41. PAROWANIE. Przemiana cieczy na parę odbywa się również za sprawą ciepła, podobnie jak topnienie, albo rozpuszczanie się ciał stałych. Parowanie cieczy połączone jest z pochłonięciem i utajeniem pewnej ilości ciepła. Z tego powodu, jeżeli nie dostarczamy ciepła z zewnątrz, w dostatecznej ilości, ciecz parująca oziębia się, zużywając własne swoje ciepło.

Odjęcie ciepła parze, sprawia przemianę odwrotną, pary na ciecz; zowiemy to skraplaniem się pary. Zjawisko to uwalnia ciepło utajone parowania.

Parowanie cieczy na powierzchni swobodnej odbywa się w każdej temperaturze. Jako przykłady wystarczy przypomnieć wysechanie wody w naczyniach otwartych, wysechanie ziemi i ciał mokrych, parowanie morza, zasilające powietrze wodą atmosferyczną i t. p. Z tego powodu chcąc zapobiedz parowaniu, zamykamy ciecz w naczyniach szczelnie zatkanych. Powietrze otaczające ciecz nie stanowiłoby zatyczki szczelnej, gdyż pary mieszają się łatwo z powietrzem i rozprzestrzeniają się w niem. Obecność powietrza wpływa tylko o tyle, że parowanie odbywa się powoli; im gęstsza jest atmosfera otaczającego gazu, tem wolniej ciecz paruje. Przykrycie powierzchni wody warstwą oliwy zapobiega skutecznie parowaniu, gdyż para wodna nie miesza się z oliwą.

42. WRZENIE. Szybkość czyli obfitość parowania różnych cieczy jest nader rozmaita (w zwyczajnej temperaturze eter paruje szybko, rtęć albo olej bardzo wolno); podwyższenie temperatury zwiększa parowanie wszystkich cieczy.

Nie mniej wybitny jest wpływ ciśnienia wywartego na ciecz przez otaczającą atmosferę; im mniejsze to ciśnienie, tem szybciej ciecz paruje, gdyż atmosfera jest rzadszą. Dzieje się to wszakże naprzód tylko na powierzchni. Z chwilą jednak, gdy ciśnienie zewnętrzne zniży się do pewnej wartości (zależnej od temperatury i od rodzaju cieczy) sposób parowania od razu się zmienia. Ciecz paruje wtenczas nietylko na powierzchni swobodnej, lecz i wewnątrz; w wielu miejscach na ścianach naczynia, albo na powierzchni ciał stałych znajdujących się w cieczy, pojawiają się bańki pary, z razu drobne, szybko wzrastają przez parowanie na swej powierzchni, wzbijają się w górę, a na ich miejsce tworzą się coraz nowe i wprowadzają całą masę cieczy w ruch burzliwy. Zjawisko to nazywamy wrzeniem.

Uważaliśmy dotąd ciecze jako ciała mające samoistną objętość, niezależną od zewnętrznych warunków. Okazuje się teraz, że własność ta przysługuje cieczom dopóty tylko, dopóki są przymuszone do pozostawania w stanie ciekłym, przez dostatecznie wielkie ciśnienie zewnętrzne. Podobnie jak np. bezwodnik węglowy, w temperaturze 20° , wymaga co najmniej 56,4 atmosfer ciśnienia zewnętrznego, aby pozostawał w naczyniu w stanie ciekłym, tak też zachowują się inne ciecze. Przekonamy się niebawem, że w tejże temperaturze 20° woda wymaga co najmniej około $\frac{1}{40}$ atmosfery, alkohol prawie $\frac{1}{17}$, eter etylowy przeszło $\frac{1}{2}$ atmosfery, aby zachował trwale stan ciekły.

Ciecz ściśniona mocno przez otaczającą atmosferę powietrza, albo innego gazu, paruje zrazu tylko na powierzchni; prężność jej wewnętrzna równoważy się wtenczas z ciśnieniem zewnętrznym. Gdy to ciśnienie maleje, zmniejsza się również prężność cieczy; jeżeli ciśnienie zewnętrzne spadnie do tej wartości, przy której zaczyna się wrzenie, równowaga ustaje, prężność cieczy nie zmniejsza się nadal. Jest to najmniejsza wartość, jaką prężność statyczna cieczy może mieć w danej temperaturze. Ciecz umieszczona w atmosferze wywierającej ciśnienie mniejsze od owej wartości najmniejszej, wrze burzliwie i zamienia się w całości na parę. Zjawiska te można łatwo okazać na cieczach (eter) umieszczonych pod dzwonem pompy pneumatycznej.

Wspomniano wyżej, że owo najmniejsze ciśnienie, wystarczające do zapobieżenia wrzeniu, zależy zarówno od rodzaju cieczy, jak od jej temperatury. Wszystkie ciecze stosują się w tej mierze do następującego prawa: im wyższa jest temperatura cieczy, tem większego potrzeba ciśnienia zewnętrznego, aby utrzymać ciecz w równowadze w stanie ciekłym, t. j. zapobiedz wrzeniu.

Woda w temperaturze zwyczajnej (20°) wymaga $\frac{1}{40}$ atmosfery; w 100 stopniach 1 atmosferę; woda ogrzana do 200 stopni pozostawać będzie

w stanie ciekłym dopiero pod ciśnieniem przeszło 15 atmosfer; w temperaturze $364,3^{\circ}$ wymaga zaś prawie 200 atmosfer ciśnienia. Powyżej $364,3^{\circ}$ nie można utrzymać wody w stanie skroplonym żadnym ciśnieniem, choćby największem. Jest to t. zw. temperatura krytyczna (ust. 53); wysokość jej jest różna w różnych cieczech.

Ciecze, których równowaga termodynamiczna w zwyczajnej temperaturze wymaga ciśnienia większego od ciśnienia atmosfery (bezwodnik węglowy) nie mogą być trzymane w naczyniach otwartych. Z drugiej strony, ciecze które w zwykłej temperaturze wrą dopiero pod ciśnieniem mniejszem od atmosferycznego, można doprowadzić do wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym przez podwyższenie temperatury. Wrzenie zaczyna się zwyczajnie z chwilą, gdy wskutek podwyższenia temperatury ciśnienie atmosferyczne zrówna się z tą prężnością najmniejszą, pod którą ciecz może pozostawać jeszcze w stanie ciekłym, (która, jak powiedzieliśmy, wzrasta razem z temperaturą). Z tego powodu temperatura wrzenia cieczy na powietrzu atmosferycznym zmienia się razem ze stanem barometru. Przez temperaturę wrzenia normalną rozumie się temperaturę, w której ciecz wrze pod ciśnieniem jednej atmosfery t. j. 760 mm rtęci, w szerokości 45° , w poziomie morza.

TABLICA TEMPERATUR WRZENIA POD CIŚNIENIEM ATMOSFERY.

Wodór	—243,5	Alkohol etylowy	+78,26
Azot	—194,4	Woda	+100,00
Tlenek węgla	—190	Benzyna	90—110
Powietrze (około)	—191	Nafta	150—270
Argon	—187	Anilina	183,7
Tlen	—182,4	Olej lniany	316
Etylen	—103,5	Kwas siarkowy 95%	295
Amoniak	—38,5	Rtęć	357,25
Eter etylowy	+34,87	Siarka	444,53
Dwusiarczek węgla	+46,2	Cynk	929,6

Celem wymierzenia temperatur wrzenia wody pod rozmaitemi ciśnieniami, Régnault używał następującego przyrządu (fig. 30). Woda *W* wrze w kociołku miedzianym *K*. Kociołek zamknięty jest szczelnie przykrywą, mającą dwa otwory; przez jeden otwór wprowadzony jest termometr *T* osłonięty żelazną rurą, zamkniętą u spodu i zawierającą nieco rtęci, celem lepszego wyrównania temperatury. Przez drugi otwór uchodzi para, rurą *AA*, wiodącą do obszernej bani *B*, połączonej z ma-

nometrem *M* i (przez rurkę *P*) z pompą pneumatyczną zgęszczającą, albo rozrzedzającą powietrze we wnętrzu przyrządu. W ten sposób wrzenie odbywa się w atmosferze sztucznej, której ciśnienie można dowolnie zmieniać a na manometrze mierzyć.

Para uchodząca z kociołka do rury *AA* skrapla się tu i ścieka napowrót do kociołka, gdyż rura otoczona jest rękawem *C*, przez który przepuszcza się ciągły strumień zimnej wody, od *E* do *F*.

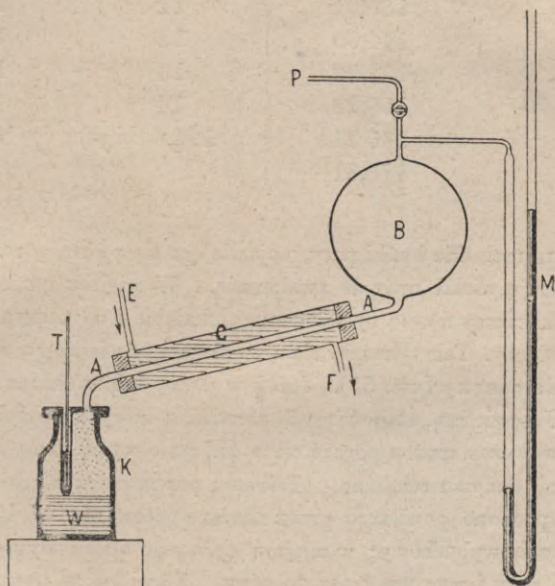


Fig. 30.

Dzięki temu urządzeniu można utrzymywać wodę we wrzeniu przez czas dowolnie długi. Dopóki ciśnienie panujące we wnętrzu kociołka, przez manometr *M*, nie zmienia się, dopóty wrzenie odbywa się w temperaturze stałej, którą odczytuje się na termometrze *T*.

Wyniki tych doświadczeń mają ważne zastosowanie w teorii maszyn parowych. Znając ciśnienie panujące w kotle parowym możemy na zasadzie tych pomiarów określić temperaturę wody wrzącej i pary. Do gotowania przedmiotów, wymagających temperatury wyższej od 100° używa się kociołka Papina. Jest to kocioł zamknięty, opatrzony klapą bezpieczeństwa obciążoną, w którym wrzenie wody odbywa się w temperaturze podwyższonej, odpowiadającej zwiększonemu ciśnieniu pary.

TABLICA TEMPERATUR WRZENIA WODY
pod ciśnieniem zwiększonym¹⁾.

Ciśnienie	Temperatura	Ciśnienie	Temperatura
<i>atn.</i>	<i>stopni C.</i>	<i>atn.</i>	<i>stopni C.</i>
1	100,00	9	175,77
2	120,60	10	180,31
3	133,91	11	184,50
4	144,00	12	188,41
5	152,22	13	192,08
6	159,22	14	195,53
7	165,34	194,6 (kryt)	364,3
8	170,81		

Pierwsze małe bańki pary, pojawiające się z chwilą rozpoczynającego się wrzenia, mają wielki opór do zwalczania. W miejscu gdzie taka bańka się tworzy, cząstki cieczy muszą być oderwane od siebie i od naczynia, wbrew spójności która je łączy. Tem tłumaczy się zjawisko opóźnionego wrzenia, albo przegrzania cieczy (ust. 51). Jeżeli w cieczy lub na ścianach naczynia nie ma banieczek powietrza, stanowiących zarodki, z których mogłyby się utworzyć bańki pary, wówczas można ogrzać ciecz znacznie wyżej temperatury wrzenia, odpowiadającej danemu ciśnieniu. Takiemu przegrzaniu ulegają łatwo ciecze, z których wypędzono powietrze przez dłuższe gotowanie. W końcu zaczynają wrzeć w sposób wybuchowy; w miejscu słabszego oporu wywiązuje się nagle znaczna ilość pary i wyrzuca ciecz do góry. Zjawiska te bywają niekiedy powodem rozerwania kotłów parowych. Przegrzaniu cieczy można zapobiec przez wprowadzenie powietrza do cieczy np. przez wrzucenie kawałka ciała stałego, które przez pewien czas pozostawało w zetknięciu z powietrzem.

Innego rodzaju (pozorne) opóźnienie wrzenia okazują ciecze będące w zetknięciu z ciałami rozpalonemi do wysokiej temperatury. Krople wody rzucone na rozżarzoną blachę metalową zachowują przez dłuższy czas stan ciekły i kształt zbliżony do kulistego (stan sferoidalny), biegając niespokojnie po gorącej powierzchni; temperatura ich nie osiąga przytem nawet 100°. Zjawiska te tłumaczą się obfitem parowaniem na powierzchni; ciecz oddzielona od ciała rozżarzonego warstewką ciągle odnawiającej się pary otrzymuje w swej masie stosunkowo mało ciepła. W chwili gdy blacha ostygnie cokolwiek, a kropla dotknie się jej bezpośrednio, następuje odrazu wrzenie.

¹⁾ Temperatury wrzenia wody pod ciśnieniami mniejszemi od atmosferycznego znajdują się w tablicy przy końcu ustępu 49.

43. PRAWA WRZENIA. 1) Ciecz otoczona atmosferą, wywierającą stałe ciśnienie, zaczyna wrzeć w temperaturze zupełnie określonej, zależnej od rodzaju cieczy i od wartości zewnętrznego ciśnienia. Temperatura wrzenia jest tem wyższa, im większe to ciśnienie. Prawo to stosuje się widocznie tylko do przypadku normalnego, spokojnego wrzenia. Temperatura wrzenia wybuchowego cieczy przegrzanej, zależy nietylko od ciśnienia zewnętrznego, ale nadto od ilości rozpuszczonego powietrza, od czystości naczynia i innych warunków przypadkowych. Ściśle biorąc, temperaturę wrzenia odnosić należy nie do cieczy, lecz do pary uchodzącej z cieczy (ust. 7), chociażby z tego względu, że wewnątrz cieczy ciśnienie nie jest stałe i określone, lecz zwiększa się z głębokością.

Celem podtrzymania wrzenia przez czas dłuższy, nie dość jest ogrzać ciecz do odpowiedniej temperatury wrzenia, nadto potrzeba nieustannie dostarczać jej ciepła z zewnątrz. Wiadomo, że woda przestaje natychmiast gotować się, skoro zdejmiemy naczynie z ognia. Im obfitszy jest dopływ ciepła, tem szybciej odbywa się wrzenie,* t. j. tem większa ilość cieczy zamienia się w pewnym czasie na parę.

Jednakże, 2) jeżeli ciśnienie zewnętrzne jest stałe, a ciecz sama nie ulega zmianie wskutek gotowania, wówczas przez cały przeciąg wrzenia temperatura jej zachowuje wartość stałą, niezależną od rodzaju i temperatury ogniska. Termometr zanurzony w cieczy ogrzewanej przestaje podnosić się z chwilą, gdy ciecz zaczyna wrzeć; wskazuje następnie temperaturę stałą pomimo nieprzerwanego dopływu ciepła. Temperatura wrzenia nie zależy od tego, czy ognisko jest więcej lub mniej gorące; w każdym razie jednak temperatura źródła ciepła powinna być choć cokolwiek wyższą od temperatury wrzenia. Im jest wyższą, tem obfitszy jest dopływ ciepła, tem szybciej ciecz paruje. Dzięki tej niezależności temperatury wrzenia od rodzaju ogniska, można było przyjąć temperaturę wrzenia wody jako punkt stały skali termometrycznej (ust. 7).

44. CIEPŁO PAROWANIA. Zjawiska wrzenia podlegają tedy, jak widzimy, podobnym prawom, jak zjawiska topnienia ciał stałych (ust. 33). Stałość temperatury wrzenia dowodzi, iż przemiana stanu ciekłego na gazowy, podobnie jak stałego na ciekły, połączona jest z pochłonięciem pewnej ilości ciepła. Ciecz wrząca pochłania ciepło dostarczane jej przez ognisko, a mimo to tworząca się para nie jest gorętszą od cieczy. Ciepło zostało tedy zużyte nie na podniesienie temperatury, lecz na rozerwanie związku cząstek cieczy — na zmianę stanu. Jest to nowy rodzaj ciepła utajonego, zwany ciepłem parowania. Ilość ciepła zużywająca się pod-

czas parowania jest widocznie proporcjonalna względem ilości tworzącej się pary. Zwykle oblicza się je na jednostkę masy (1 gr) pary albo cieczy wyparowanej. Ciepło utajone parowania jest to ilość ciepła, potrzebna do przemiany jednostki masy cieczy na parę tej samej temperatury.

Przemiana odwrotna, pary na ciecz, t. j. skroplenie pary, bez zmiany temperatury, jest połączona z oswobodzeniem ciepła utajonego w parze. Inaczej mówiąc, para, (np. para stustopniowa otrzymana z wrzącej wody) skraplać się będzie o tyle, i w takiej ilości, o ile postaramy się o odebranie jej ciepła utajonego, przez zetknięcie z ciałami od niej zimniejszemi.

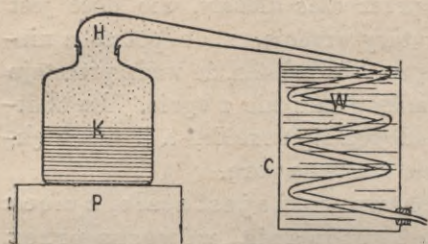


Fig. 31.

Wyobraźmy sobie np. pospolity przyrząd destylacyjny (fig. 31); para wytwarza się przez gotowanie cieczy w kociołku *K*, następnie przechodzi przez nakrywę (helm) *H* do węzownicy *W*, zanurzonej w naczyniu (chłodnicy) napelnionem zimną wodą. Tu para się skrapla i wycieka na zewnątrz jako płyn przekroplony (destylat).

Gdyby temperatura chłodnicy była równa temperaturze wrzenia cieczy, która zarazem jest temperaturą pary, wówczas para nie skraplałaby się wcale, pozostałaby suchą. W rzeczywistości skroplenie odbywa się tem różniej, im niższą jest temperatura chłodnicy. Przebieg skroplenia można wyobrażać sobie w ten sposób, że para gorąca oddaje chłodnicy na-przód ciepło utajone parowania, zamieniając się na ciecz równie gorącą; następnie ciecz ta ostyga, dopóki temperatura jej nie wyrówna się z temperaturą chłodnicy. Wskutek tego woda w chłodnicy ogrzewa się znacznie; gdyby jej nie odnawiano, temperatura chłodnicy podniosłaby się stopniowo, niemal do temperatury wrzenia cieczy przekraplanej.

Wprowadzając do chłodnicy parę gorącą, o temperaturze wrzenia θ , otrzymujemy o wiele większe podwyższenie temperatury wody, aniżeli gdybyśmy wprowadzili tam równą ilość cieczy o tejże temperaturze θ . Nadwyżka tłumaczy się uwalnianiem ciepła utajonego podczas skroplenia. Zastosowanie tego zjawiska jest ogrzewanie mieszkań gorącą parą.

Na tej samej zasadzie polega sposób mierzenia wartości ciepła utajonego parowania cieczy, albo raczej równego mu ciepła skroplenia. Różne przyrządy używane w tym celu, są to przyrządy destylacyjne, w których miejsce chłodnicy zastępuje kalorymetr. Dajmy na to, iż w ciągu pewnego czasu przedestylowaliśmy do węzownicy umieszczonej w kaloryme-

trze m gramów cieczy, wskutek czego kalorymetr wykazał jednocześnie zysk Q jednostek ciepła. Oznaczywszy przez θ temperaturę wrzenia, przez t temperaturę chłodnicy (końcową temperaturę kalorymetru), przez c ciepło właściwe cieczy skroplonej (w zakresie θ do t), nakoniec przez L wartość ciepła parowania jednostki masy cieczy, otrzymamy równanie:

$$Q = mL + mc(\theta - t),$$

z którego oblicza się niewiadomą wielkość L .

Z doświadczeń Régnaulta okazuje się, że wartość L nie jest bynajmniej stała, lecz zależy od tego, w jakiej temperaturze θ parowanie, albo wrzenie cieczy się odbywa. Im wyższa temperatura, tem mniejsza jest wartość ciepła parowania; w temperaturze krytycznej równa się zeru.

TABLICA CIEPŁA PAROWANIA WODY.

Temperatura θ .	Ciepło parowania L . <i>kalory gramowych na gram.</i>
0°	602
20°	590
50°	572
100°	537

W temperaturach wyższych, aż do $t = 200^\circ$, można obliczać ciepło parowania wody dość dokładnie według następującego wzoru wysnutego z doświadczeń Régnaulta:

$$L = 608 - 0,709 t.$$

Wartość ciepła parowania wody jest niezwykle wielka. Gdyby zagrzanie pewnej ilości wody od 0° do 100° trwało, dajmy na to, 10 minut, wówczas wygotowanie jej całkowite w 100 stopniach, przy równie szybkim udzielaniu ciepła, zajęłoby prawie godzinę (53 minut).

W następującej tablicy podane są wartości ciepła parowania kilku cieczy (w kaloryach gramowych na gram cieczy, albo w kilogramowych na kilogram) w odpowiednich temperaturach wrzenia normalnych.

TABLICA CIEPŁA PAROWANIA.

Rtęć (357°)	62	Eter etyl. (35°).	90
Tlen (-182°)	80	Alkohol etyl. (78°)	201
Dwusiarczek węgla (46°)	86	Woda (100°)	537

45. OZIĘBIENIE WSKUTEK PAROWANIA. Wszystko, co powiedzieliśmy wyżej o utajaniu się ciepła podczas wrzenia, stosuje się również do parowania cieczy na powierzchni, w temperaturach niższych. Wszakże wrzenie jest również parowaniem — na powierzchni baniek pary tworzących się w głębi cieczy. Zjawisko wrzenia jest przywiązane do jednej określonej temperatury, zależnej od ciśnienia zewnętrznego. Z tego powodu ciepło potrzebne do podtrzymania wrzenia powinno być dostarczane z zewnętrznego źródła; ciecz nie może wrzeć kosztem własnego ciepła, gdyż przez zużycie tego ciepła temperatura opadłaby, wrzenie ustaloby natychmiast.

Parowanie zwyczajne natomiast, powierzchniowe, może odbywać się zarówno w wyższej, jak niższej temperaturze. Zewnętrzne źródło ciepła nie jest w tym przypadku konieczne. Istotnie, doświadczenie codzienne uczy, że ciecze parujące na otwartem powietrzu oziębiają się poniżej temperatury otoczenia. Jest to objaw zużywania się i utajania ciepła, którego dostarcza sama ciecz i najbliższe jej otoczenie. Temperatura cieczy parującej na otwartem powietrzu przestaje opadać wtenczas, gdy dopływ ciepła z otoczenia zrównoważy jednoczesne zużycie ciepła przez parowanie. Termometr zwilżony wskazuje zawsze temperaturę niższą, aniżeli suchy. Jako dalsze przykłady oziębienia wskutek parowania można przytoczyć: chłód jakiego doznajemy, gdy ciało jest mokre (zwłaszcza jeżeli parowanie jest przyśpieszone przez wiatr); chłodzenie wody przez owinięcie naczynia mokrem płótnem; zimno powstające podczas parowania eteru i t. p.

Obniżenie temperatury wskutek parowania zależy w pierwszym rzędzie od szybkości parowania, t. j. od ilości tworzącej się pary. Przez umyślne przyśpieszenie parowania można uzyskać temperatury bardzo niskie. Tak np. przepędzając strumień powietrza przez eter, otrzymuje się oziębienie kilkunastu stopni niżej zera. Parowanie można również przyśpieszyć przez zmniejszenie ciśnienia atmosfery za pomocą pompy; ciecze bardzo lotne np. eter, zaczynają wówczas wrzeć, w temperaturze niskiej, odpowiedniej zmniejszonemu ciśnieniu. Oziębienie jest zresztą zależne także od wartości ciepła parowania.

Zużycie ciepła przez ciecze parujące stosuje się do otrzymywania niskich temperatur, tudzież do fabrykacji lodu. Woda parująca pod dzwonek pompy pneumatycznej oziębia się; aby ją tym sposobem zamrozić, trzeba jednak szybko usuwać tworzącą się parę (przez pochłonięcie zgęszczonym kwasem siarkowym). Na tej zasadzie polegają używane w przemyśle przyrządy Carré'go do fabrykacji lodu; inny system tegoż wynalazcy opiera się na pochłonięciu ciepła przez wyparowanie skroplonego amoniaku.

Do najdzielniejszych źródeł zimna należą gazy skroplone, parujące na otwartem powietrzu, albo pod ciśnieniem zmniejszonym za pomocą pompy pneumatycznej. Skroplony bezwodnik węglowy, wypuszczony na powietrze z żelaznego zbiornika, oziębia się, parując, tak znacznie, że krzepnie na ciało stałe. Etylen zgęszczany w zbiorniku żelaznym w temperaturze mieszaniny śniegu i soli, skrapla się na ciecz. W naczyniu otwartem ciecz ta oziębia się wskutek parowania aż do temperatury wrzenia normalnej (-103.5); zmniejszając ciśnienie, Wróblewski i Olzowski uzyskali temperaturę niższą jeszcze o czterdzieści kilka stopni. Ciż sami uczeni uzyskali temperaturę $-182,4$ za pomocą tlenu wrzącego pod ciśnieniem atmosferycznym; pod działaniem pompy pneumatycznej temperatura tlenu spada do dwustu kilkudziesięciu stopni niżej zera.

Z A D A N I A.

73) W Zakopanem (wysokość 827 *m* nad morzem) woda wrze średnio w temperaturze $97,32^{\circ}$. Jednocześnie na szczycie Łomnicy temperatura wrzenia wynosi $91,45^{\circ}$, przy średniej temperaturze powietrza $+10^{\circ}$. Obliczyć wysokość Łomnicy. (Ciśnienie *p*, odpowiadające temperaturze wrzenia *t*, można znaleźć w obszerniejszych tablicach fizycznych. Można je również obliczyć według następującego wzoru empirycznego, który stosuje się do tych ciśnień, jakie zdarzają się w atmosferze:

$$\text{Log } p = 0,01555 + \frac{t + 20}{29,725 + 0,12156 \cdot t}.$$

Odp. (Patrz tom I, str. 359):

$$827 + 18460 \cdot \frac{283}{273} \cdot 0,99988 \left[\frac{97,32 + 20}{29,725 + 0,12156 \cdot 97,32} - \frac{91,45 + 20}{29,725 + 0,12156 \cdot 91,45} \right] = 2633 \text{ m.}$$

74) W jakiej temperaturze wrze woda, gdy barometr wskazuje ciśnienie 742,7 *mm*? *Odp.* $99,36^{\circ}$.

75) Obliczyć stan barometru w Krakowie (szer. geogr. 50° , wzniesienie 200 *m* nad morzem), przy którym woda wrze w temperaturze dokładnie 100° . *Odp.* 759,68 *mm rt.*

76) Woda mająca 30° umieszczona jest pod dzwonem pompy pneumatycznej. Jak dalece trzeba rozrzedzić powietrze, ażeby zaczęło się wrzenie? *Odp.* 31,5 *mm rt.*

77) Kociołek Papina zamknięty jest klapą bezpieczeństwa o przekroju kołowym 12 mm średnicy. Jakim ciężarem należy obciążyć klapę, aby woda w kociołku wrzała w 150 stopniach? *Odp. 5,49 kg.*

78) Do kalorymetru ważącego 120 gr (mosiądzu) zawierającego 450 gr wody 15-stopniowej, wprowadzono strumień pary wodnej 99,5-stopniowej. Ilość pary skroplonej była 17 gr, a kalorymetr ogrzał się do 37,3°. Obliczyć ciepło parowania wody w temperaturze 99,5°. *Odp. 17 L + 17 (100,405 — 37,360) = 120 · 0,094 · 22,3 + 450 (37,360 — 15,045); L = 542 kal/gr.*

79) Kalorymetr wodny, zawierający 800 gr wody, umieszczony jest w otoczeniu mającym 20°. Z kalorymetru paruje na minutę 0,04 gr wody. Obliczyć temperaturę stałą t , którą woda przyjmie w tych warunkach, wiedząc, że szybkość ostygnięcia τ (ust. 20) jest proporcjonalna względem różnicy temperatur kalorymetru i otoczenia, a wartość jej jest 0,027 stopni na minutę, gdy różnica wspomniana wynosi 1°. *Odp. 590 · 0,04 = (20 — t) 0,027 · 800 · 0,9993; $t = 18,9^\circ$.*

80) Ogrzanie pewnej ilości wody od 0° do 100° ciepłem jednostajnie dopływającym trwa 10 minut. Ile czasu wymagać będzie wyparowanie tej wody w temperaturze 100°, jeżeli dopływ ciepła nie zmieni się? *Odp. 53 min. 5 sek.*

81) Kilogram węgla spalając się daje około 8000 kalorii; połowa tego ciepła rozprasza się nieużytecznie w piecu. Obliczyć ilość węgla potrzebną do wyparowania w temperaturze 100° metra sześciennego wody, mającej z początku 20°. *Odp. 155 kg.*

82) Ile pary wytwarza się w kotle parowym, kosztem 1 kg węgla? *Odp. Około 7 kg.*

83) Kilogram żelaza 20° umieszczono w strumieniu suchej 100° pary wodnej, aż do zupełnego przegrzania się. Ile wody skropliło się na żelazie? *Odp. 16,48 gr.*

84) Wodę oziębioną do 0° zamrażamy pod pompą pneumatyczną z pomocą kwasu siarkowego, pochłaniającego parę. Ile wody wyparuje, zanim reszta skrzepnie? *Odp. Prawie $\frac{1}{3}$.*

85) Doświadczenie okazało, że w chłodnicy przyrządów destylacyjnych, otoczonej zimną wodą, skrapla się około 2 kg pary wodnej na godzinę, na metr kwadratowy powierzchni chłodnicy i na stopień różnicy temperatury pary i chłodnicy. Ile metrów kwadratowych (S) powinna mieć chłodnica przyrządu, który ma dostarczać 30 litrów wody na godzinę; ile wody zimnej (M) należy dolewać na godzinę, jeżeli woda ta ogrzewa się w ciągu godziny od 10° do 40°? *Odp. $S = \frac{1}{5} m^2$; $M = 590 kg$.*

86) W rurach otoczonych powietrzem 15°, przewodzących parę wodną, 100°, skrapla się około 1,8 kg pary, na godzinę i m^2 powierzchni rur. Ile m^2

powierzchni skraplającej potrzeba do ogrzania parą pokoju, jeżeli mamy dostarczać 3000 kaloryi na godzinę, a woda skroplona odpływa z powrotem do kotła? *Odp.* Około 3 m².

87) W kalorymetrze wodnym umieściliśmy szklaneczkę zawierającą skroplony tlen, wrzącą w temperaturze $-182,4^{\circ}$. Tlen parujący, zebrany w wannie pneumatycznej, zajmował objętość 8 litrów, w temperaturze 17° , pod ciśnieniem 740 mm rt. Obliczyć ciepło parowania tlenu (L), mając następujące dane: szklaneczka waży 10 gr, kalorymetr mosiężny 80 gr, woda 400 gr; początkowa temperatura kalorymetru była 17° ; po wyparowaniu tlenu i wyrównaniu się temperatur spadła do 14° . *Odp.* Tlen waży 10,479 gr, przeto:

$$10,479 L = 3 \cdot 400 - 3 \cdot 80 \cdot 0,094 - 10 \cdot 0,192 \cdot 196,4.$$

46. PAROWANIE W NACZYNIACH ZAMKNIĘTYCH. Celem dokładnego wyjaśnienia zjawisk parowania i wrzenia należy przedewszystkiem poznać własności par czystych, niezmeszanych z powietrzem. Opiszemy w tym celu przebieg parowania cieczy w naczyniu ograniczonym, zawierającym tylko ciecz i jej parę.

Wyobraźmy sobie naczynie walcowe (fig. 32), zaopatrzony w tłok ruchomy, pozwalający zmieniać pojemność a przytem zamykający naczynie szczelnie. Wewnątrz znajduje się pewna ilość cieczy, np. wody, a dolna powierzchnia tłoka przylega z początku do jej powierzchni nie zostawiając miejsca dla pary. Skoro podniesiemy tłok cokolwiek do góry, wówczas pomiędzy cieczą a tłokiem utworzy się próżnia, która wskutek parowania cieczy zapełni się natychmiast parą. Ażeby utrzymać tłok w tem położeniu w równowadze należy wywierać nań z zewnątrz ciśnienie, równe prężności pary znajdującej się w naczyniu.



Fig. 32.

W ogólności część tylko cieczy ulegnie przemianom na parę, tem większa, im więcej miejsca zrobimy wewnątrz naczynia przez przesunięcie tłoka. Reszta cieczy zostanie na dnie w stanie ciekłym. Dopóki temperatura i ciśnienie zewnętrzne, tudzież pojemność naczynia, nie zmieniają się, dopóty ciecz i para pozostawać będą w równowadze termodynamicznej; ciecz nie paruje więcej, ani też para nie skrapla się. Powiadamy w tym razie, że wewnątrz naczynia, nad cieczą, jest nasycone parą, t. j. że zawiera największą ilość pary, jaką w danej temperaturze może w sobie pomieścić. Para zaś, będąca w tym stanie, pozostająca w równowadze z cieczą, nazywa się parą nasyconą; ona posiada największą gęstość i największą prężność, jaką para uważanej cieczy może mieć w danej temperaturze.

Parowanie cieczy w naczyniu zamkniętem jest zjawiskiem ograniczonem; ustaje z chwilą, gdy wytworzy się ilość pary wystarczająca do nasycenia danej pojemności naczynia.

Zwiększając pojemność przez wysunięcie tłoka, wywołujemy dalsze parowanie cieczy. Znowu tworzy się tyle pary, ile potrzeba do nasycenia objętości dodanej — poczem na nowo ustala się równowaga termodynamiczna cieczy i pary. Pary jest teraz więcej, zajmuje objętość proporcjonalnie większą; zresztą własności jej są pod każdym względem takie same, jak pierwiej, o ile temperatura nie zmieniła się po zmianie objętości.

Tym sposobem można wszystką ciecz przemienić na parę przez stopniowe powiększanie naczynia. W chwili gdy ostatek cieczy wyparuje naczynie będzie jeszcze nasycone parą (para nasycona sucha). Wszelako, jeżeli zwiększymy pojemność naczynia poza tę granicę, para stanie się nienasyconą, gdyż w objętości danej mogłaby pomieścić się większa ilość pary. Para taka, mająca mniejszą gęstość, aniżeli para nasycona w tej samej temperaturze, nazywa się parą przegrzaną (gdyż, jak dowiemy się niżej, para nasycona sucha zamienia się na przegrzaną także przez podwyższenie temperatury). Para przegrzana w własnościach swych podobna jest zupełnie do gazów: zwiększenie pojemności naczynia sprawia ubytek prężności i gęstości, w przybliżeniu według prawa Boylego.

Zmniejszenie pojemności naczynia, ściskanie pary przegrzanej, wywołuje wprost odwrotny szereg przemian. Zrazu prężność pary wzmaga się, gęstość rośnie również, dopóki para nie stanie się nasyconą. Od tej chwili prężność i gęstość przestają wzrastać, a tylko ilość pary zmienia się, albowiem dalsze ściskanie pary nasyconej sprawia częściowe jej skroplenie, t. j. nadmiar wydziela się (przeważnie na ścianach naczynia) jako ciecz. Wróciwszy do objętości, od której zaczęliśmy doświadczenie, otrzymamy znowu naczynie pełne cieczy, nie zawierające wcale pary.

Opisane tu zjawiska parowania cieczy i skraplania się pary, wskutek zmian pojemności naczynia, łatwo jest okazać za pomocą przyrządu wyobrażonego na fig. 33. Rurka szklana AC zawiera parę (od A do B) i warstwę cieczy (np. eteru,

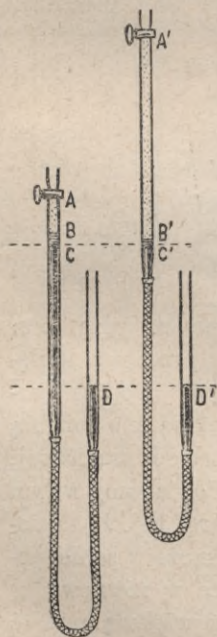


Fig. 33.

od *B* do *C*). Miejsce łoka zajmuje słup rtęci. Różnica wysokości poziomów rtęci w rurze *te* i w rurze *D*, połączonej z pierwszą węzłem gumowym, pozwala zarazem zmierzyć prężność pary (prężność = wysokość barometru, mniej pionowy odstęp poziomów *C* i *D*). Podnosząc rurkę zawierającą ciecz do góry, do *A' C'*, zwiększamy ilość pary, lecz prężność jej nie zmienia się (jak okazano na rysunku), dopóki w rurze znajduje się choćby najmniejsza ilość cieczy.

47. WŁASNOŚCI PARY NASYCONEJ. a) Prężność. Z doświadczeń opisanych w poprzedzającym ustępie okazuje się, że prężność pary nasyconej, znajdującej się w równowadze z cieczą, jest niezależna od pojemności naczynia i od ilości cieczy; zmniejszenie pojemności w stałej temperaturze wywołuje częściowe skroplenie pary; zwiększenie sprawia, iż część cieczy paruje; prężność nie ulega przytem zmianie.

Nadzwyczaj wydatny wpływ wywiera natomiast temperatura. Prężność pary nasyconej cieplej jest zawsze większa niż chłodnej. Nie należy tu stosować prawa Charles'a, według którego zmienia się prężność gazów. Wpływ temperatury na prężność pary jest bowiem podwójny: ogrzanie zwiększa prężność istniejącej już pary, a nadto wytwarza nową, przez odparowanie pewnej ilości cieczy. Z tego powodu prężność pary nasyconej zwiększa się nierównie więcej, aniżeli by zwiększała się, wskutek takiego samego ogrzania, prężność np. powietrza. Silne ogrzanie kotła zawierającego wodę byłoby bardzo niebezpieczne, podczas gdy w kotle napełnionym powietrzem prężność urosłaby do niewielu atmosfer. Zresztą różne cieczce wytwarzają w tej samej temperaturze pary o nader rozmaitej prężności; np. w 20 stopniach nasycona para eteru ma prężność 432,8, alkoholu 44,5, wody 17,36, rtęci 0,02 mm rtęci.

Prężność pary nasyconej zależy tylko od temperatury i od rodzaju cieczy parującej.

Celem zmierzenia prężności pary nasyconej w różnych temperaturach można użyć przyrządu opisanego w poprzedzającym ustępie (fig. 33). W istocie swej jest to barometr, zawierający (zamiast próżni Toricellego) ciecz i jej parę. W porównaniu z barometrem zwyczajnym stan jego jest niższy, właśnie o szukaną prężność pary. Podobnej metody używał Régnault w sławnych badaniach nad prężnością pary wodnej i innych cieczy. Celem wyznaczenia wpływu temperatury górna część rurki barometrycznej, zawierająca ciecz i parę, była umieszczona w kąpielu wodnej, której temperaturę można było zmieniać.

Jeżeli prężność pary przenosi jedną atmosferę wówczas trzeba uciec się do innych sposobów. Najważniejszym z nich jest sposób

polegający na dostrzeganiu temperatur wrzenia pod rozmaitymi ciśnieniami. Pod danem ciśnieniem zewnętrznym ciecz wrze dopiero w pewnej dostatecznie wysokiej temperaturze. Zjawisko to tłumaczy się tem, że bańki pary wewnątrz cieczy mogą tworzyć się, wzrastać i uchodzić na zewnątrz dopiero w tej temperaturze, w której prężność pary staje się co najmniej równą ciśnieniu wywieranemu z zewnątrz na ciecz.

Ciecz wrze w tej temperaturze, w której prężność pary nasyconej równa się ciśnieniu ciężącemu na powierzchni cieczy. Przez temperaturę wrzenia rozumie się tu, jak zawsze, temperaturę pary uchodzącej z cieczy. Prężność pary wodnej w 100° równa się tedy 1 atmosferze; tyleż wynosi prężność pary eteru w 35° , tlenu ciekłego w $-182,4^{\circ}$ i t. p.

Widoczna tedy, że wymierzenie temperatur wrzenia, pod różnemi ciśnieniami, daje zarazem prężność pary w tychże temperaturach. W ust. 42 opisaliśmy przyrząd (fig. 30) używany do tych badań (Régnauld). Tablica temperatur wrzenia, podana na końcu tego ustępu, jest zarazem tablicą prężności pary. Znajdujemy tam np., że w temperaturze $180,31^{\circ}$ prężność pary wodnej nasyconej wynosi 10 atmosfer i t. p. Obszerniejsza tablica prężności pary wodnej zamieszczona jest na końcu następującego ustępu; ma ona niepospolitą ważność zarówno w nauce czystej jak i w zastosowaniach technicznych.

DESTYLACJA W NACZYNIACH ZAMKNIĘTYCH. Wyobraźmy sobie dwa naczynia *A* i *B* połączone rurą *C*, lecz zresztą zamknięte, zawierające ciecz i jej parę. Jeżeli będziemy ogrzewali *A*, a chłodzili zarazem naczynie *B*, wówczas ciecz będzie wrzała w *A* a jednocześnie para skraplać się będzie w *B*; słowem

ciecz będzie destylować się z *A* do *B*, dopóki jej nie zabraknie w *A*. W naczyniu cieplejszem prężność pary jest większa, niż w chłodzonym; różnica tych ciśnień wprowadza w ruch prąd pary zdążający z *A* do *B*. Ciśnienia w *A* i *B* będą nie wiele różne od prężności pary nasyconej, odpo-

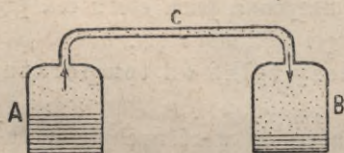


Fig. 34.

wiadających temperaturom tych naczyń. Własności par nasyconych, wyłożone w ostatnich dwu ustępach, stosują się, ściśle biorąc, tylko do stanów równowagi. Jednakże, jeżeli destylacja odbywa się powoli, wówczas w obrębie każdego z naczyń *A* i *B* ciśnienia będą niemal jednostajne i nie wiele różne od odpowiednich prężności pary nasyconej.

Skoro wszystka ciecz przejdzie do naczynia chłodniejszego, wówczas w obu naczyniach zapanuje jedno ciśnienie, nastąpi równowaga, ponimo że naczynie *A* jest cieplejsze niż *B*, będzie to ciśnienie pary nasyconej, odpo-

wiadające temperaturze naczynia *B*. W każdym przypadku równowagi prężność pary nasyconej odpowiada temperaturze najchłodniejszej części naczynia.

48. b) GĘSTOŚĆ PARY NASYCONEJ. Z doświadczeń opisanych w ust. 46-ym wynika również, że gęstość pary nasyconej jest niezależna od pojemności naczynia, t. j. nie daje się ani przez ściskanie zwiększyć, ani przez rozszerzenie pomniejszyć. W ostatnim przypadku para powinna pozostawać w zetknięciu z zapasem cieczy, w przeciwnym razie gęstość zmniejszałaby się, lecz para przestałaby być nasyconą.

Gęstość pary nasyconej, podobnie jak prężność, zależy tylko od rodzaju pary i od temperatury.

Wyobraźmy sobie naczynie zamknięte, zawierające ciecz i parę (nasyconą). Ogrzanie takiego naczynia jest zawsze połączone z wyparowaniem pewnej ilości cieczy; oziębienie sprawia częściowe skroplenie się pary. Tem wytłumaczyliśmy nader szybkie wzrastanie prężności pary nasyconej podczas ogrzewania (ust. 47). Stąd wnosimy zarazem, że gęstość pary nasyconej jest tem większa, im wyższą jest temperatura, gdyż do nasycenia pewnej objętości potrzeba tem większej masy pary, im cieplejsze jest naczynie i para.

Jeżeli dwa naczynia (równej lub nierównej pojemności), zawierające parę i tę samą ciecz (w równej lub nierównej ilości) ogrzejemy do tej samej temperatury, wówczas prężności pary w obydwu naczyniach będą jednakowe, gdyż one zależą tylko od temperatury. Podczas stopniowego ogrzewania obu naczyń może się jednak zdarzyć, że w jednym lub drugim zabraknie cieczy. Od tej temperatury począwszy równość ciśnień ustanie; dalsze ogrzewanie wywoła silniejszy wzrost prężności w tem naczyniu, które zawiera jeszcze ciecz. W drugim naczyniu para stanie się przegrzaną, przeto prężność jej wzrastać będzie daleko wolniej, mianowicie w takim mniej więcej stosunku, w jakim zwiększałaby się prężność gazu.

Na tej uwadze polega sposób mierzenia gęstości pary nasyconej, wynaleziony przez Fairbairna i Tate'go. Jedno naczynie, odmierzonej pojemności, zawierało małą, dokładnie odważoną ilość cieczy; drugie tę samą ciecz w nadmiarze. Oba naczynia połączone były rurką podobną do *U*, zawierającą rtęć (fig. 35). Powietrze wydalono z obydwu naczyń i ogrzewano je w wspólnej kąpieli. W pewnej temperaturze (tem wyższej,

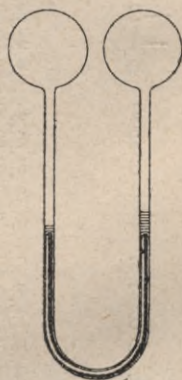


Fig. 35.

im więcej cieczy wprowadzono do naczynia wymierzonego) poziomy rtęci w ramionach rurki łączącej zaczynały się poruszać: jeden na dół, drugi do góry. Było to znakiem, że w tej temperaturze, ciecz odważona zamieniła się w zupełności na parę i nasycała znaną pojemność naczynia. Z wiadomej masy i objętości pary można łatwo obliczyć jej gęstość (w tej temperaturze, w której równość ciśnień ustala).

Zamiast gęstości podaje się zwykle jej odwrotność: objętość właściwą pary nasyconej, t. j. ilość centymetrów sześciennych, które zajmuje gram uważanego ciała w stanie pary nasyconej.

TABLICA PRĘŻNOŚCI I OBJĘTOŚCI WŁAŚCIWEJ NASYCONEJ PARY WODNEJ.

Temperat. Stopn. C.	Prężność mm rt.	Objęt. wł. (cm^3/gr)	Temperat. Stopn. C.	Prężność mm rt.	Objęt. wł. (cm^3/gr)
—10	2,15		20	17,36	58720
—9	2,33		21	18,47	
—8	2,51		22	19,63	
—7	2,72		23	20,86	
—6	2,93		24	22,15	
—5	3,16		25	23,52	43963
—4	3,41		26	24,96	
—3	3,67		27	26,47	
—2	3,95		28	28,07	
—1	4,25		29	29,74	
0	4,57	204680	30	31,51	33266
1	4,91		40	54,87	19644
2	5,27		50	91,98	12049
3	5,66		60	148,89	7653
4	6,07		70	233,31	5014
5	6,51	150230	80	354,87	3379
6	6,97		90	525,47	2334
7	7,47		100	760,00	1650
8	7,99		110	1075,37	1190
9	8,55		120	1491,28	875
10	9,14	108510	130	2030,28	655
11	9,77		140	2717,63	498
12	10,43		150	3581,23	384
13	11,14		160	4651,62	300,1
14	11,88		170	5961,66	237,5
15	12,67	79346	180	7546,92	190,1
16	13,51		190	9442,70	153,8
17	14,40		200	11688,96	125,7
18	15,33		(kryt.) 364,3	147900	4,812
19	16,32				

TABLICA PRĘŻNOŚCI PARY NASYCONEJ.

R t e ć.		Alkohol etyl.		Eter etyl.	
Temperatura	Prężn. mm.	Temperatura	Prężn. mm.	Temperatura	Prężn. mm.
0	0,0002	0	12,7	0	184,4
20	0,0013	20	44,0	20	432,8
50	0,013	50	219,9	34,87	760,0
100	0,285	78,26	760,0	50	1264,8
200	18,25	100	1697,6	100	4953,3
300	242,2	235 (K)	65 atm.	197 (K)	35,8 atm.
357,25	760,0				
400	1588,0				

E t y l e n.		T l e n.		Bezwodnik węglowy.	
Temperatura	Prężn. mm.	Temperatura	Prężn. mm.	Temperatura	Prężn. atm.
—150,4	9,8	—211	8	—78,5 (stały)	1,0
—132	56,0	—194	179	—65 (topn.)	3,5
—122	146,0	—189,4	334	—20	19,9
—111	346,0	—185	534	0	34,4
—103,5	760,0	—182,4	760,0	20	56,4
+10,1 (K)	51 atm.	—118,8 (K)	50,8 atm.	31,35 (K)	72,9

49. WŁASNOŚCI PARY PRZEGRZANEJ. Wiemy już, że parę nasyconą, suchą, można przemienić w parę przegrzaną, bądź przez ogrzanie, bądź przez zwiększenie objętości. Para przegrzana wywiera mniejszą prężność (zmienną, zależną od objętości) i jest rzadsza od pary nasyconej, w tej samej temperaturze. W atmosferze pary przegrzanej ciecz może jeszcze parować, w nasyconej już nie.

a) Ściśliwość. Do badania własności par przegrzanych można użyć przyrządu opisanego w ust. 46 (fig. 33), w podobny sposób, jak się używa tego przyrządu do sprawdzania w gazach prawa Boyle'go. Zwiększywszy dostatecznie pojemność *AC* zamkniętego ramienia przyrządu sprawimy, iż ciecz wyparuje, a para stanie się przegrzaną. Przekonamy się wówczas, że dalsze zwiększanie objętości (w stałej temperaturze) wywoła podobny ubytek prężności, jak gdyby w przyrządzie znajdował się gaz. Prężność pary przegrzanej możemy uczynić tak małą, jak się podoba, jeżeli zwiększymy pojemność naczynia bardzo znacznie, albo jeżeli wprowadzimy doń bardzo mało cieczy.

Słowem, pary przegrzane zachowują się pod każdym względem podobnie jak gazy: powietrze, wodór, tlen i t. p.; z tą jednak różnicą, że prężność gazów można zwiększyć nieograniczenie, przez silne ściśnienie, podczas gdy prężność pary przegrzanej przestaje wzrastać z chwilą, gdy wskutek zgrzeszenia para stanie się nasyconą.

Ścisłość par przegrzanych podlega w przybliżeniu prawu Boyle'go; przekonano się jednak, że w pobliżu stanu nasylenia pojawiają się znaczniejsze zboczenia (zwłaszcza w temperaturach wysokich); w tym stanie para jest cokolwiek łatwiej ściśliwą, aniżeli gaz doskonały, podlegający ściśle prawu Boyle'go.

b) Rozszerzalność. Ogrzewając parę przegrzaną, bądź to pod stałym ciśnieniem, bądź w stałej objętości, dostrzegamy zjawiska podobne, jak w gazach: w pierwszym przypadku rozszerzanie się, w drugim wzrost prężności. Pary przegrzane stosują się również w przybliżeniu do prawa Charles'a, a współczynnik rozszerzalności nie różni się wiele od liczby $\frac{1}{273}$. I w tym względzie zboczenia znaczniejsze pojawiają się w pobliżu stanu nasylenia, t. j. wówczas, gdy gęstość pary jest wielka.

Okazuje się tedy, że do par przegrzanych można stosować równania zasadnicze, podane w ust. 14 dla gazów — byle pary były dostatecznie odległe od stanu nasylenia.

c) Gęstość. Sprawdzenie bezpośrednio własności dopiero co opisanych, przyrządem Boyle'go albo dilatometrem, jakkolwiek możliwe i nieraz wykonywane, jest jednak połączone z mnogimi trudnościami. Pospolicie doświadcza się ściśliwości i rozszerzalności par drogą pośrednią, mianowicie mierząc ich gęstość.

Ponieważ znajomość gęstości par jest i z innych względów (zwłaszcza w chemii) nader pożyteczną, przeto wskażemy krótko, jak się ją mierzy.

Wiadomo, że stosunek gęstości dwu gazów, mających równe temperatury, a zostających pod jednakowem ciśnieniem, jest liczbą stałą (gęstość względna), niezależną od szczególnych wartości tych temperatur i ciśnień (ust. 15), byle obydwa gazy stosowały się do praw Boyle'go i Charles'a. Jeżeli się tedy okaże, że gęstość względna jakiej pary, w porównaniu, dajmy na to, z gęstością powietrza albo wodoru, ma wartość stałą niezależną od ciśnienia i temperatury, w której pomiar był wykonany, wówczas będzie to dowodem, że para stosuje się do praw wspomnianych, nie gorzej jak powietrze albo wodór.

Mierzenie gęstości względnej polega zaś na następującej zasadzie. Odważoną ilość, m gramów, cieczy przemienia się w parę przegrzaną, dostatecznie oddaloną od stanu nasylenia (można użyć do tego przyrządu jak fig. 33, albo szklanego balonika). Wyznacza się objętość v cm^3 , którą

para zajmuje, a jednocześnie zapisuje się jej prężność p (milimetrów rtęci), tudzież temperaturę t . Gęstość pary w doświadczeniu tem jest $d = \frac{m}{v}$; liczba ta sama przez się niema wartości, zależy bowiem w wysokim stopniu od temperatury użytej w doświadczeniu i od ciśnienia. Porównajmy ją jednak z gęstością d' powietrza, mającego tę samą co para temperaturę t i tę samą prężność p *mm rt.* (ust. 15):

$$d' = \frac{0,00129327}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{p}{760}$$

Obliczając stosunek $d : d'$ otrzymamy gęstość względną

$$\rho = \frac{m(1 + 0,00367 t) 760}{0,00129327 p v}, \text{ albo}$$

$$(1) \quad \rho = 587660 \frac{m}{p v} (1 + 0,00367 t).$$

Jeżeli w stanie (p, t) , do którego pomiar się odnosi, para była dostatecznie przegrzana, wówczas liczba ρ nie będzie zależną od temperatury ani od ciśnienia użytego; zmienność jej wskazywałaby, że para nie ulega prawom Boyle'go i Charles'a, albo że jej ustrój chemiczny zmienia się, zależnie od temperatury i ciśnienia. Gdybyśmy porównywali gęstość pary z gęstością wodoru, który jest 14,39 razy rzadszy od powietrza, wówczas należałoby powyższą wartość ρ pomnożyć jeszcze przez 14,39. Widzimy tedy, że wyznaczenie gęstości pary polega na zmierzeniu czterech wielkości: m, v, p i t . Pomijamy tu opis szczegółowy przyrządów i metod (Gay-Lussac'a i Hofmanna, Dumasa, Mayera i innych; patrz zadania: 95 i 96) używanych do uskutecznienia tego pomiaru, odsyłając czytelnika do podręczników chemii.

Weźmy jako przykład parę wodną. W stanie mocno przegrzanym, gęstość pary wodnej, w stosunku do gęstości powietrza, znaleziono równą liczbie 0,622 (blisko $\frac{5}{8}$); t. j. objętość pewnej ilości pary wodnej jest większa, w stosunku $1 : 0,622 = 1,608$ (prawie $8 : 5$), od objętości zajmowanej przez taką samą masę powietrza — w założeniu równych temperatur i ciśnień.

Zastosujemy tę liczbę do pary wodnej nasyconej w temperaturze 100° (mającej przeto prężność $= 760$ *mm rt.*), a to w tym celu, aby się dowiedzieć o ile prawa zasadnicze gazów stosują się aż do tej granicy.

Gram powietrza zajmowałby w powyższych warunkach objętość

$$773,2 (1 + 0,00367 \times 100) = 1057 \text{ cm}^3.$$

Przeto objętość właściwa pary, w założeniu stałej względem powietrza gęstości, byłaby:

$$1057 \times 1,608 = 1700 \text{ cm}^3.$$

Tymczasem wiemy, według pomiarów Fairbairna i Tate'go (ust. 48, tablica), że objętość rzeczona wynosi tylko 1650 cm^3 . Potwierdza się tedy, co powiedzieliśmy pierwej, że w pobliżu stanu nasycenia ciśnienie rosnące zgęszcza parę w wyższym stopniu, aniżeli by wypadało według prawa Boyle'go. W każdym razie zboczenie to nie jest zbyt wielkie, gdyż, jak to wynika z przytoczonego przykładu, wynosi tylko 3%, a w temperaturach niskich jest jeszcze mniejsze.

Ważność liczby ρ w chemii polega na tem, że gęstości par dwu ciał (związków albo pierwiastków) mają się jak ich ciężary cząsteczkowe (ust. 15 e). Przyjąwszy ciężar cząsteczkowy wodoru = 2, obliczamy ciężar cząsteczkowy pary według wzoru $\mu = 28,78 \rho$, dowiedzionego w przytoczonym ustępie.

Nawzajem, znając ciężar cząsteczkowy z doświadczeń chemicznych, możemy obliczyć t. zw. teoretyczną gęstość pary. Naprzykład, ciężar cząsteczkowy wody H_2O jest 18; przeto gęstość pary w stosunku do wodoru będzie $18 : 2 = 9$, w stosunku zaś do powietrza $9 : 14,39 = 0,625$, co zgadza się dostatecznie z doświadczeniem.

Należy tu wspomnieć, że gęstość pary niektórych związków chemicznych zmienia się wskutek ogrzewania tak znacznie, iż anomalii tej nie można przypisywać zboczeniu od zasadniczych praw gazowych. Chemicy przypisują tę zmianę gęstości rozpadaniu się związku, wskutek ogrzewania, na związki prostsze, przez co zmienia się oczywiście ciężar cząsteczkowy, a wślad za nim gęstość pary (dysocjacja, ust. 87).

50. WYKREŚLNE PRZEDSTAWIENIE WŁASNOŚCI PAR. W ust. 13-ym opisaliśmy sposób kreślenia linii wyobrażających graficznie własności gazów pod względem ściśliwości, rozszerzalności, gęstości i t. p. Podobne linie izotermiczne można wykreślić także dla par.

Weźmy pod uwagę 1 gr. wody, w temperaturze 100° , pod ciśnieniem cokolwiek większem od 1 atmosfery (760 mm). W tych warunkach woda będzie ciekłą, a objętość jej wynosi: $1,04 \text{ cm}^3$. Wykreśmy dwie proste ov i op (fig. 36) tworzące prostokątny układ osi i odmierzymy $Oa = 1,04$, $aA = 760$, biorąc jakiegokolwiek długości jako jednostki objętości i ciśnień. Położenie punktu A na płaszczyźnie pOv wyobrażać będzie stan wody w tych warunkach. Odcięta Oa i rzędna aA przedstawiają (według umówionych podziałek) objętość i ciśnienie; obok punktu A dopisujemy temperaturę 100° .

Pomyślmy dalej, że woda znajduje się w naczyniu, którego pojemność można dowolnie zmieniać, np. w walcu o ruchomym tłoku (fig. 32). Wstawmy to naczynie w kąpiel wodną lub parową o stałej temperaturze 100° i zwiększajmy z wolna pojemność przez wysuwanie tłoka. Wiadomo z ust. 46, że prężność materji wypełniającej naczynie zostawać będzie stała na wysokości 760 mm rt. , dopóki wszystka ciecz nie zamieni się na suchą parę nasyconą; objętość 1 gr pary będzie wówczas $Ob = 1650 \text{ cm}^3$ (patrz tablica w ust. 48). Widoczna tedy, że punkt wyobrażający objętość i prężność posuwać się będzie podczas parowania po prostej AB , równoległej do osi ov . Punkt B odpowiada stanowi suchej pary nasyconej.

Dalsze zwiększanie objętości, powyżej 1650 cm^3 , sprawi, iż para stanie się przegrzaną; prężność będzie zmniejszać się, w przybliżeniu według prawa Boyle'go. Z tego wynika, że począwszy od punktu B w stronę rosnącej objętości, linia izotermiczna będzie podobną do linii izotermicznej gazów, opisaną w ust. 13; linia zniża się coraz więcej, lecz nie dosięga nigdy (w skończonej objętości) osi ov , t. j. prężność nie spada aż do wartości zero.

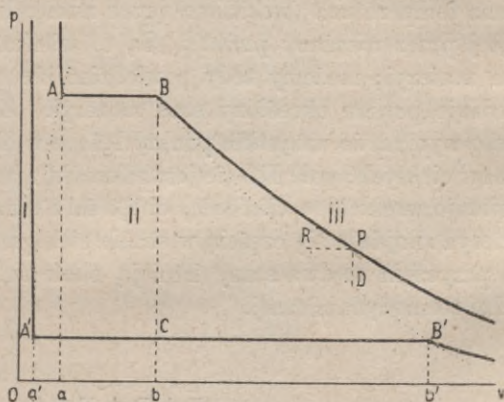


Fig. 36.

Linia izotermiczna ma jeszcze trzecią gałąź od punktu A na lewo. Zmniejszając objętość wody ciekłej, choćby bardzo niewiele, spotykamy odrazu opór bardzo znaczny, odpowiadający małej ściśliwości wody. Związek przeto (izotermiczny) między objętością a prężnością wody ciekłej uwidatni się na rysunku linią, wznoszącą się stromo do góry po lewej stronie punktu A .

W podobny sposób można wykreslić linie izotermiczne należące do innych temperatur. Postać ich ogólna będzie podobna do tej, którą właśnie poznaliśmy, lecz rozmiary będą inne, zależnie od wysokości temperatury. Np. w temperaturze 50° prężność pary nasyconej jest tylko $92 \text{ mm rt.} = a'A'$ (fig. 36); objętość wody ciekłej $Oa' = 1,01 \text{ cm}^3$ nie różni się wiele od objętości w temperaturze 100° , lecz objętość pary nasyconej, którą przedstawia odcięta punktu B' , $Ob' = 12049 \text{ cm}^3$, jest

o wiele większa niż w temperaturze 100° . Wykreśliwszy w ten sam sposób linie izotermiczne dla wielu temperatur otrzymamy na płaszczyźnie *pov* szereg punktów takich jak $A : A, A', \dots$ określających objętości graniczne materji w stanie ciekłym, i szereg punktów B, B', \dots wskazujących objętości pary nasyconej, a zarazem objętości graniczne pary przegrzanej. Łącząc te dwa szeregi punktów liniami ciągłymi otrzymamy dwie krzywe: $A, A' \dots$, którą nazwiemy linią cieczy, i $B, B' \dots$, stanowiącą linię pary (nasyconej).

Linie te dzielą płaszczyznę rysunku na trzy pola: I, II, III, odpowiadające różnym stanom materji. Każdemu punktowi na płaszczyźnie *pov* odpowiada pewna objętość i prężność (spółrządne punktu), tudzież pewna temperatura (wskazana przez numer linii izotermicznej, przechodzącej przez uważany punkt). Są to wielkości określające całkowicie stan materji; możemy tedy powiedzieć, że położenie każdego punktu wskazuje pewien określony stan materji. Z tego co się wyżej powiedziało wynika, że wszystkie punkty leżące w obszarze pola I-go należą do stanów ciekłych; pole III-cie jest zakresem pary przegrzanej. Pole II-gie obejmuje wreszcie te ciśnienia, objętości i temperatury, w których dana materja znajduje się częścią w stanie ciekłym, częścią jako para nasycona, przyczem te dwa stany istnieją obok siebie w zetknięciu, w równowadze termodynamicznej.

Z A D A N I A.

88) Kociołek zawierający wodę wrzącą i parę wodną zamykamy szczelnie i oziębiamy w lodzie. Jaką prężność uzyska para? *Odp.* 4,57 mm rt.

89) Jak wielka prężność panuje w kotle ogrzanym do 140° , zawierającym wodę i parę wodną? *Odp.* 3,576 atm.

90) Do próżni barometru dostała się woda. O ile barometr wskazuje za nisko w temperaturze $+17^{\circ}$? *Odp.* O 14,4 mm.

91) Ile wody potrzeba do nasycenia parą objętości metra sześciennego w temperaturze 0° , $+20^{\circ}$, $+100^{\circ}$? *Odp.* 4,886; 17,03; 606,1 gr.

92) Okazać, że para będąca w równowadze termodynamicznej z cieczą, której powierzchnia jest wklęsła, mniejszą posiada prężność, aniżeli para utworzona nad powierzchnią płaską. Obliczyć tę różnicę w przypadku pary wodnej, mającej 15° , przyjmując, że powierzchnia wody jest wklęsłą półkulą o promieniu 0,01 mm.

Odp. W rurce włoskowatej szklanej, o promieniu R milimetrów, zanurzonej jednym końcem w obszernem naczyniu, woda wznosi się nad poziom

w naczyniu, do wysokości $\frac{15}{R}$ milimetrów; powierzchnia wody w rurze jest wklęsłą półkulą o promieniu R . Umieścimy przyrząd ten w atmosferze pary. Skoro ustali się równowaga termodynamiczna, ciśnienie pary (p') na powierzchni wklęsłej będzie mniejsze niż na płaskiej (p), o tyle, ile wynosi ciśnienie wywar-
te na dolną powierzchnię wody przez ciężar warstwy pary o wysokości $\frac{15}{R}$. Przy-
jąwszy $t = 15^\circ$, $R = 0,01 \text{ mm}$, znajdziemy $p - p' = 0,019 \text{ mm}$ wody. Na
powierzchni wypukłej prężność pary byłaby w tym samym stosunku większa.

93) W atmosferze pary wodnej, mającej 15° , umieszczamy ciało dziur-
kowane, w którym są szczeliny $\frac{1}{50000} \text{ mm}$ średnicy. Pod jakim ciśnieniem para
zacznie skraplać się w szczelinach? *Odp.* Około $11,3 \text{ mm rt} = (12,67 - \frac{19}{13,6})$.

94) W jakiej temperaturze istnieć będzie równowaga termodynamiczna
między parą wodną, mającą prężność $12,67 \text{ mm rt}$, a kropelkami mgły, zawie-
szonemi w niej, mającemi $\frac{1}{50000} \text{ mm}$ średnicy. *Odp.* $13,18^\circ$.

95) Do rurki Toricellego, podzielonej z góry na dół na centymetry
sześciennie, wpuszczamy banieczkę szklaną zamkniętą, zawierającą $0,2066 \text{ gr}$
eteru. Następnie ogrzewamy rurkę z zewnątrz parą wodną do 100° . Eter
rozsadza banieczkę, a próżnia Toricellego napelnia się parą przegrzaną eteru,
zajmującą objętość $150,12 \text{ cm}^3$. Wskutek ciśnienia tej pary rtęć w rurze opa-
dła do tego stopnia, że zostaje w niej słup rtęci mierzący (po redukcji do 0°)
tylko $321,7 \text{ mm}$. Stan barometru = $749,3 \text{ mm}$. Obliczyć gęstość pary eteru
względem powietrza (sposób Gay-Lussac'a i Hofmana).

$$\text{Odp. } \frac{587660 \cdot 0,2066 \cdot 1,367}{150,12 (749,3 - 321,7)} = 2,6.$$

96) Szklany balon, pojemności $241,67 \text{ cm}^3$ (w temp. 0°), zaopatrzony
w ciekłą szyjkę, waży (w powietrzu 20°) $75,3745 \text{ gr}$. Gęstość powietrza w cza-
sie ważenia = $0,001207 \text{ gr/cm}^3$. Następnie wprowadzono do balonu kilkana-
ście gramów wody i ogrzewano go w oleju do 150° , przez co woda parująca
wyparła zeń powietrze i zamieniła się w parę przegrzaną; gdy to nastąpiło za-
topiono ujście szyjki. Stan barometru $752,6$. Balon waży teraz (w powie-
trzu) $75,2066 \text{ gr}$. Obliczyć gęstość pary względem powietrza (sposób Dumasa).

Odp. $t = 150$; $p = 752,6$; $v = 241,67 \cdot 1,00375 = 242,57$; balon
próżny waży: $75,3745 - 241,67 \cdot 1,0005 \cdot 0,001207$; $m = 75,2066 -$
 $75,3745 + 241,67 \cdot 1,0005 \cdot 0,001207 = 0,1239$; przeto: $\rho = 0,62$.

97) Do próżni barometru, mającego 1 cm średnicy, w którym powierz-
chnia rtęci znajduje się 10 cm pod górnym końcem rurki, wprowadzamy $0,15 \text{ gr}$
wody, w temperaturze 20° . Czy próżnia nasyci się parą? O ile spadnie słup
rtęci? *Odp.* Para będzie nasycona; zniżenie $17,36 \text{ mm}$.

98) O ile spadnie słup rtęci, jeżeli masa wody m nie wystarcza do nasy-
cenia próżni. Przekrój rurki = s , długość próżni = l , zniżenie = δ .

$$\text{Odp. } \delta = -\frac{l}{2} + \sqrt{\frac{l^2}{4} + m \frac{587660(1 + \alpha t)}{0,622 \cdot s}} \text{ cm,}$$

$$\text{albo w przybl.} = \frac{587660(1 + \alpha t)m}{0,622 \text{ } l s}$$

99) Obliczyć gęstość pary alkoholu etylowego, względem powietrza, na podstawie wzoru chemicznego cząsteczki: C_2H_6O ($C = 12$, $H = 1$, $O = 16$).
Odp. 1,59.

51. SKROPLENIE PAR. Na podstawie powyższych objaśnień, a zwłaszcza z pomocą linii izotermicznych (fig. 36) nie trudno będzie zdać sobie sprawę w jakich warunkach para może skroplić się. Jeżeli chodzi o parę nasyconą suchą, to wiemy już, że skroplenie (częściowe) można wywołać przez proste zmniejszenie objętości, nie zmieniając wcale temperatury. Na rysunku linii izotermicznych odpowiada to przejściu od linii pary, np. od punktu B , (fig. 36) po odpowiedniej linii izotermicznej, w stronę objętości mniejszych; przez to wkraczamy w zakres pola II, to jest otrzymujemy mieszaninę cieczy, z resztą pary nasyconej. Oczywiście jest rzeczą, że przemiana ta wymaga odjęcia ciepła utajonego, które uwalnia się w ciągu skroplenia.

Zważywszy, że linia pary pochyła się zawsze w stronę objętości malejących, gdy przechodzimy od temperatur niższych do wyższych (gdyż para nasycona w wyższej temperaturze jest zawsze gęstsza), wnosimy, że skroplenie można również wywołać przez oziębienie pary nasyconej w stałej objętości. Np. sucha nasycona para wodna mająca 100° , oziębiona do 50° , w naczyniu o stałej pojemności, zamieni się na mieszaninę cieczy i pary, w stosunku wskazanym przez punkt C (fig. 36) leżący na izotermie 50° , pionowo pod punktem B .

Parę przegrzaną można skroplić różnymi sposobami; zawsze jednak należy przemienić ją uprzednio w parę nasyconą. Wskażemy ważniejsze drogi, wiodące do celu:

a) Zgęszczenie izotermiczne. Punkt P (fig. 36) posuwa się po odpowiedniej izotermie w górę i na lewo. Skroplenie zaczyna się z chwilą, gdy punkt ten przekroczy linię pary.

b) Oziębienie w stałej objętości. Punkt P spada pionowo do D . Skroplenie zaczyna się w tej temperaturze, w której gęstość pary nasyconej równa się gęstości pary danej. Temperaturę poczynającego się skroplenia można łatwo znaleźć z pomocą tablicy gęstości, albo objętości właściwej par nasyconych.

c) Oziębienie pod stałym ciśnieniem. W tym razie objętość pary zmniejsza się, podobnie jak objętość gazu oziębianego pod

ciśnieniem stałym. Punkt P posuwa się poziomo do R , w stronę objętości malejącej. Skroplenie zaczyna się w temperaturze izotermny przechodzącej przez punkt R . Jest to widocznie temperatura, w której prężność pary nasyconej jest tak wielka, jak prężność danej pary przegrzanej. Temperaturę tę można znaleźć w tablicy prężności pary nasyconej, obok danego ciśnienia pary; ona nosi nazwę punktu rosy. Jeżeli bowiem do powietrza domieszana jest para przegrzana, mająca pewną prężność, a temperatura ziemi (liści i t. p.) spadnie w ciągu nocy tak nisko, że prężność owa wystarczy do nasyconia pary, wówczas na powierzchni przedmiotów oziębianych zaczyna pojawiać się skroplenie pod postacią kropelek rosy.

Opisane tu sposoby skroplenia były połączone z odjęciem ciepła parze skraplającej się. Zachodzi jednak pytanie, jak się zachowuje para nasycona sucha, gdy się ją zgęszcza, albo rozszerza w sposób adiabatyczny, t. j. bez odjęcia lub udzielenia ciepła. Na rysunku linii izotermicznych (fig. 37) weźmy pod uwagę punkt B , leżący na linii pary MN , odpowiadający tedy parze nasyconej suchej. Zwiększamy szybko objętość pary Ob do wartości większej Ob' . Wówczas zdarzy się jeden z trzech przypadków: albo prężność, a zarazem temperatura zmniejszy się tak, iż B przejdzie do punktu B' , leżącego również na linii pary, wówczas para pozostanie suchą i nasyconą; albo spadek prężności będzie mniejszy, B przejdzie do P , para pozostanie suchą, lecz zamieni się na przegrzaną; albo na koniec spadek prężności będzie większy niż w przypadku pierwszym, B przejdzie do C , para pozostanie nasyconą, lecz zarazem skropi się częściowo. Podczas zgęszczenia adiabatycznego zachodziłyby oczywiście w każdym z tych przypadków zjawiska przeciwne: w pierwszym para zostałaby nasyconą i suchą, w trzecim stawałaby się suchą i przegrzaną, w drugim miałibyśmy częściowe skroplenie (na rysunku zaznaczylibyśmy te zmiany, przedłużając każdą z trzech linii BB , BP , BC , wstecz poza punkt B).

Który z tych przypadków zdarzy się w rzeczywistości? Dawniej sądzono, że zawsze zachodzi przypadek pierwszy, t. j. że punkt B posuwa się po linii pary. Należy tu zważyć, że wskutek rozszerzenia, para oziębia się, a oziębienie dąży do wywołania skroplenia; z drugiej strony jednak, zwiększenie objętości wywiera wpływ przeciwny, zbliża parę raczej

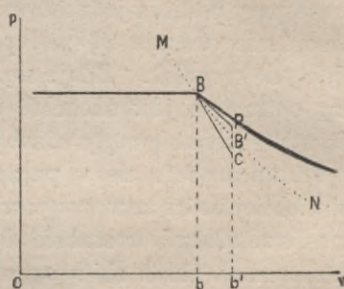


Fig. 37.

do stanu przegrzania. Rankine i Clausius dowiedli teoretycznie na podstawie praw termodynamiki, że w ogóle te dwa wpływy przeciwne nie równoważą się, lecz zależnie od rodzaju cieczy i od wysokości temperatury, jeden z nich zazwyczaj przeważa. I tak: para wodna nasycona skrapla się częściowo wskutek adiabatycznego rozszerzenia; para eteru natomiast skrapla się wskutek zgęszczenia, a rozszerzenie zamienia ją na parę przegrzaną.

Skroplenie pary wskutek oziębienia albo odjęcia ciepła pojawia się zwykle w postaci rosy na powierzchni ścian naczyń, to jest bowiem miejsce, od którego wychodzi działanie skraplające. Jeżeli natomiast powodem skroplenia jest rozszerzenie adiabatyczne pary, wówczas cała masa pary podlega jednostajnie wpływowi skraplającemu. W tym razie skroplenie okazuje się pod postacią mgły, złożonej z nader drobnych ciekłych kropelek. Zdaje się jednak, że jak do normalnego wrzenia cieczy potrzebna jest obecność drobnych baniek powietrza (ust. 42), tak do utworzenia się mgły niezbędne są zarodki w formie nader drobnego pyłu, unoszącego się w parze. Pył tego rodzaju znajduje się istotnie w wielkiej ilości nawet w powietrzu bardzo czystym; obecność jego w atmosferze ułatwia tworzenie się mgły i chmur. Para wolna od pyłu, np. przesączona przez zbitą warstwę waty, nie tworzy mgły, chociażby istniały warunki, w których zwykle skroplenie następuje.

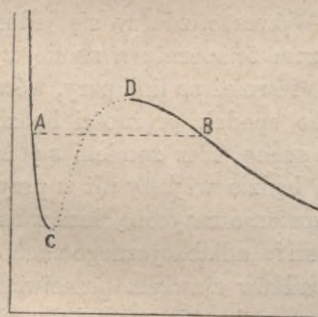


Fig 38.

Jest rzeczą prawdopodobną, że w podobnych wyjątkowych warunkach przebieg izotermi par może być odmienny od tego, który poznaliśmy wyżej. Niektórzy fizycy przypuszczają, że kształt linii izotermicznej, w przypadku opóźnionego skroplenia jest taki, jak go przedstawia fig. 38. Część izotermi od B do D odpowiadałaby stanowi pary przesyconej, t. j. pary, która mimo zgęszczenia większego, aniżeli potrzeba do skroplenia, zachowała jednak stan gazowy. Część AC odno-

siłaby się do cieczy przegrzanej, której wrzenie opóźniło się, pomimo, że ciśnienie jest mniejsze, aniżeli prężność pary nasyconej odpowiadająca danej temperaturze. Środkowa część izotermi CD miałyby tylko teoretyczne znaczenie, nie mogłaby przedstawiać fizycznie możliwych stanów równowagi materii, gdyż w tej części prężność rośnie razem z wzrostem objętości.

Skroplenie par zmieszanych z powietrzem odbywa się niemal w tych samych warunkach, jak gdyby pary były czyste. W atmosferze ziemi ono jest przyczyną opadów ciekłych: deszczu, mgły, chmur i rosy. W niskiej temperaturze para może przejść wprost w stan stały, wówczas tworzy się śnieg albo szron.

Najpospolitszą przyczyną deszczu jest wznoszenie się powietrza dolnego i wilgotnego w wyższe warstwy atmosfery, gdzie wskutek oziębienia i rozszerzenia wydziela ze siebie chmury i deszcz. Wznoszenie się takie (prąd wstępujący) towarzyszy zawsze cyklonom; z tego powodu zbliżanie się ich wroży niepogodę. W gorącej porze roku prąd wstępujący powstaje wskutek silnego ogrzania się ziemi i przylegających do niej warstw powietrza; następstwem jego są popołudniowe burze i deszcze miejscowe.

52. SKROPLENIE GAZÓW. Przystąpimy obecnie do wyjaśnienia pytania, mającego doniosłe znaczenie w teorii materji i ciepła: jaki jest stosunek par do gazów i stanu gazowego materji do ciekłego. Stan gazowy przedstawiał się pierwotnie jako wyłączna i charakterystyczna własność licznego szeregu ciał takich jak wodór, powietrze, tlen, azot, bezwodnik węglowy, chlor, amoniak i t. p. Jednakże już w ubiegłym wieku przekonano się, że niektóre z tych ciał (amoniak, bezwodnik siarkawy), oziębione kilkanaście stopni niżej zera, zachowują się podobnie jak pary, t. j. jak te ciała gazowe, które umiano otrzymywać przez odparowanie znanych wówczas cieczy. Były to pierwsze próby skraplania gazów; one wykazały, że niektóre przynajmniej gazy są istotnie parami cieczy, dawniej nieznanymi, bo niezdolnymi do istnienia w zwykłych temperaturach w postaci ciekłej.

Nowe potwierdzenie tego poglądu wynikło niebawem z badań Faraday'a (w r. 1823), któremu udało się skroplić wiele gazów już w zwykłej temperaturze, przez zgęszczenie zewnętrznem ciśnieniem: kilka atmosfer ciśnienia wystarczyło do skroplenia chloru; bezwodnik węglowy wymagał kilkudziesięciu. Wreszcie można było łączyć zgęszczenie z oziębieniem: im niższą była temperatura, tem mniejsze ciśnienie wystarczyło do skroplenia (Thilorier, Faraday w r. 1845).

Są to jak widzimy te same czynniki, które stosowaliśmy do skroplenia par. Utrwaliło się tedy przekonanie, że każdy gaz można uważać jako parę, mniej lub więcej przegrzaną, odpowiedniej cieczy. Wślad za tem nie brakło usiłowań skroplenia innych ciał, znanych wówczas tylko w stanie gazowym, przedewszystkiem powietrza. Natterer stosował w tym celu olbrzymie ciśnienia, 2000 do 3000 atmosfer, jednak bez skutku. Powietrze i kilka innych gazów (wodór, tlen, azot, tlenek węgla, gaz

bagienny CH_4) opierały się skropleniu; zdawało się, jakoby one stanowiły wyjątek z ogólnego prawa; nazwano je z tego powodu gazami trwałymi.

Wyjaśnienie tego zachowania się wyjątkowego gazów trwałych wynikało jednak niebawem (1869) z badań Andrews'a¹⁾ nad bezwodnikiem węglowym. Badania te określiły nie tylko warunki skraplania się gazów, lecz nadto rzuciły jasne światło na stosunek wzajemny gazów, par i cieczy. O pracach Andrews'a powiemy obszerniej w następującym ustępie, tu ograniczymy się do wskazania najważniejszego ich wyniku, który, jak się później okazało, stosuje się nie tylko do bezwodnika węglowego, lecz do gazów w ogóle: równowaga termodynamiczna cieczy z parą, a więc i skroplenie, możliwe jest tylko wtedy, gdy temperatura ciała badanego jest niższa od t. zw. temperatury krytycznej, zależnej od rodzaju ciała. Inaczej mówiąc, gaz zachowuje się jak para, dopóki temperatura jest niższa od krytycznej; w temperaturach wyższych od krytycznej nie można wywoływać rozdziału na dwie warstwy, ciekłą i gazową, nawet największem ciśnieniem.

Istnienia temperatury krytycznej domyślano się już dawniej na zasadzie doświadczeń Cagniard-Latour'a (1822). Naczynie szklane, zamknięte, zawierało ciecz i jej parę; Cagniard-Latour dostrzegł, że w pewnej temperaturze (wyższej, lub niższej, zależnie od rodzaju cieczy, np. 197° w eterze, 364° w wodzie i t. p.) granica między cieczą a parą zacieśniała się, materya w naczyniu stawała się jednolitą.

Odkrycie temperatury krytycznej wyjaśniło natychmiast różnice w zachowaniu się różnych gazów. Stało się bowiem jasnym, że próby skroplenia gazów trwałych zawodziły z tej przyczyny, iż nie umiano oziębic ich poniżej właściwych temperatur krytycznych, które są nierównie niższe od temperatur krytycznych gazów łatwo się skraplających (bezwodnik węglowy i siarkawy, etylen, chlor i t. p.). Istotnie, już w r. 1877 Cailletet dowiódł, że skroplenie niektórych gazów, uważanych wówczas za trwałe, jest możliwe. Cailletet poddawał gaz silnie zgęszczony i oziębiony nagle adiabatycznemu rozprężeniu; wskutek tego temperatura opadła bardzo znacznie (ust. 28), a w gazie pojawiło się na chwilę zamglenie, świadczące o przemijającym skropleniu. Wszelako dopiero w r. 1883 Wróblewski i Olszewski rozwiązali ostatecznie zadanie skroplenia gazów trwałych na t. zw. cieczy statyczne, t. j. na cieczy będące w równowadze termodynamicznej z parą, i zbadali wszechstronnie ich własności.

¹⁾ Czyt. Andrus.

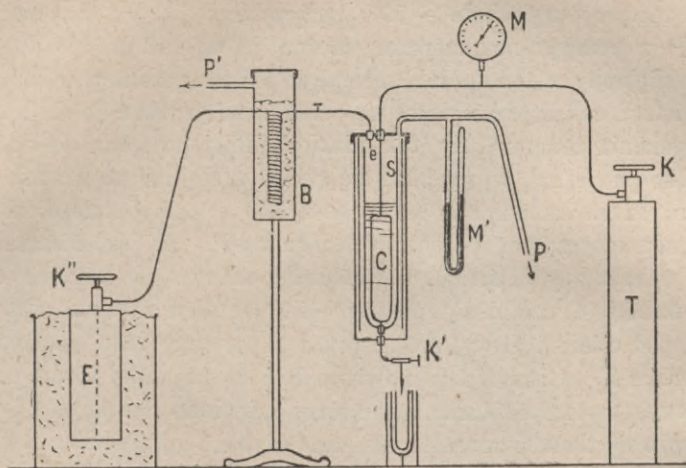


Fig. 39.

Ze względu na niezwykle doniosłość tego odkrycia, które rozszerzyło znacznie nasze wiadomości o własnościach materii, opiszemy tu pokrótce sposób otrzymywania ciekłego tlenu albo powietrza, udoskonalony ostatecznie przez Olszewskiego w r. 1890. Zapas tlenu gazowego, mającego się skroplić, znajduje się w żelaznym zbiorniku *T* (fig. 39), pod ciśnieniem około 80 atm. zamknięty kurkiem *K*. Stąd prowadzi wążka miedziana rurka, połączona z manometrem *M*, do flaszki stalowej *C*, mającej u spodu drugie ujście, przez cienką rurkę zamkniętą kurkiem *K'*. Otworzywszy kurek *K* nabijamy flaszkę *C* zgęszczonym gazem; skroplenie jednakże nastąpi tu dopiero wówczas, gdy oziębimy flaszkę *C* poniżej temperatury krytycznej, której wartość w tlenie jest $-118,8^{\circ}$, w powietrzu -141° . Uzyskanie tak niskich temperatur stało się możliwem przez zastosowanie skroplonego etylenu (C_2H_4); jest to ciecz mająca bardzo niską temperaturę wrzenia (-103° pod ciśnieniem atmosferycznym; -140° i niżej pod ciśnieniem zmniejszonym) pochłaniająca wiele ciepła podczas parowania. Etylen gazowy nabija się za pomocą pompy zgęszczającej do flaszki żelaznej *E* (urządzonej na wzór syfonów do wody sodowej) oziębionej mieszaniną lodu i soli; w tych warunkach skrapla się on łatwo, pod ciśnieniem 30—50 atmosfer. Skroplony etylen należy następnie przelać do naczynia szklanego *S*, w którym umieszczona jest flaszka *C*. W tym celu przepuszcza się strumień etylenu z flaszki *E* naprzód przez wężownicę miedzianą umieszczoną w puszcze blaszanej *B*, w której znajduje się mieszanina bezwodnika węglowego stałego z ete-

rem, zarobiona na rzadkie ciasto. Na otwartem powietrzu mieszanina ta ma temperaturę około -79° ; połączywszy jednak wewnątrz puszkę przez P z pompą pneumatyczną można ją oziębic prawie do -100° . Etylen oziębiony w ten sposób, niemal do tej temperatury, w której wrze na powietrzu otwartem, wylewa się przez ujście rurki e do słoja S . Celem uzyskania temperatury tak niskiej, jakiej potrzeba do skroplenia tlenu albo powietrza, wprowadza się etylen w słoju S we wrzenie pod ciśnieniem zmniejszonym, za pomocą szybko i energicznie działających pomp pneumatycznych, połączonych z rurką P . M' jest manometr rtęciowy, wskazujący ciśnienie, pod którym odbywa się wrzenie etylenu. Skoro flaszka C oziębi się poniżej $-118,8^{\circ}$, tlen zaczyna skraplać się w niej, pod ciśnieniem wywartem przez zapas tego gazu nagromadzony w zbiorniku T . Ciśnienie to powinno być co najmniej równe prężności pary tlenu, w temperaturze, do której oziębiono flaszkę C . W ciągu skraplania się tlenu manometr M spada szybko, gdyż wielkie ilości tlenu gazowego napływają wówczas ze zbiornika T do flaszki C i zgęszczają się tu na ciecz około tysiąca razy gęstsza od gazu. Skoro manometr M ustali się, odłącza się flaszkę C od zbiornika, przez zamknięcie kurka K , poczem, otworzywszy K' , wypuszcza się skroplony tlen do podstawionego słoika.

Tlen skroplony jest najpotężniejszym ze znanych dziś środków oziębających. Na powietrzu otwartem wrze w temperaturze $-182,4^{\circ}$, pochłaniając około 80 kaloryi gramowych ciepła na gram. Zmniejszwszy ciśnienie można obniżyć jego temperaturę wrzenia jeszcze znacznie niżej, prawie do -230° .

53. STAN KRYTYCZNY. CIĄGŁOŚĆ STANU CIERKŁEGO I GAZOWEGO. Wróćmy teraz do doświadczeń Andrewsa nad bezwodnikiem węglowym. Doświadczeń tych celem było zbadanie ściśliwości tego gazu, a wynikiem wykreślenie linii izotermicznych odpowiadających różnym temperaturom, wyższym i niższym od temperatury krytycznej. Wiadomo jakich sposobów używa się do wymierzenia ściśliwości gazów; opisywaliśmy je w tomie I-ym, ust. 180, a w ustępie 49 była mowa o ściśliwości par.

Wyniki doświadczeń Andrewsa nad bezwodnikiem węglowym przedstawione są pod postacią linii izotermicznych na fig. 40, według nowszych pomiarów Amagat'a (na osi pionowej odmierzone są ciśnienia w atmosferach, na poziomej objętości — w tysięcznych częściach tej objętości, którą uważana masa gazu zajmuje w temperaturze 0° , pod ciśnieniem 1 atm.) Celem zmniejszenia rozmiarów rysunku wykreśliliśmy tylko wyższe części izoterm, począwszy od ciśnienia 30 atmosfer. Na pierwszy rzut oka dostrzegamy, że izotermy odpowiadające temperaturom wysokim (naprzy-

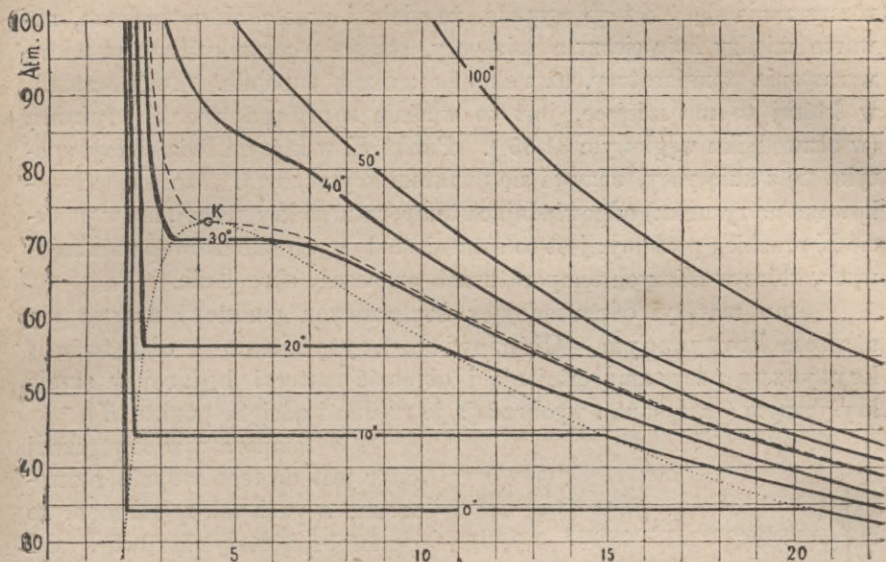


Fig. 40.

kład $+100^{\circ}$) mają postać zupełnie podobną do izoterm gazów doskonałych (ust. 13): zmniejszenie objętości sprawia nieograniczony wzrost prężności, nie wiele różny od tego, któryby wynikał z prawa Boyle'go. Nigdzie nie dostrzegamy nagłego zmniejszania się objętości, jakie znamionuje zawsze skroplenie. W niższych temperaturach natomiast (0° , 10° , 20° , 30°) spotykamy znany kształt linii izotermicznych par. Zwróćmy np. uwagę na izotermę 0° . Weźmy liter = 1000 cm^3 bezwodnika w temperaturze 0° , pod ciśnieniem atmosferycznym (stan normalny); zmniejszajmy stopniowo objętość tego gazu a dostrzeżemy, że prężność rośnie niemal tak, jak tego wymaga prawo Boyle'go. Wkrótce jednak ściślność staje się cokolwiek większą, niżby wynikało z tego prawa. Doszedłszy do objętości $20,3 \text{ cm}^3$ znajdujemy na linii izotermicznej prężność $34,3 \text{ atm.}$ (z prawa Boyle'go wynikałoby $\frac{1000}{20,3} = 49,3 \text{ atm.}$). Odtąd prężność przestaje wzrastać, natomiast gaz skrapla się, otrzymujemy ciecz i parę nasyconą; linia izotermiczna przebiega poziomo. Wreszcie w objętości $2,16 \text{ cm}^3$ gaz będzie całkowicie skroplony.

Przypatrzmy się teraz w jaki sposób izotermy typu gazowego przechodzą w kształt właściwy parom. Wiadomo, że ze wzrostem temperatury objętość właściwa pary nasyconej zmniejsza się. Linia pary, zaznaczająca objętość graniczną pary w chwili zaczynającego się skroplenia, pochyla się ku osi ciśnień. Objętość właściwa cieczy (pod ciśnieniem

pary nasyconej) natomiast, rośnie ze wzrostem temperatury, wskutek rozszerzania się. Z tego wypada, że odcinki prostoliniowe izoterm, zawarte między linią cieczy a linią pary, stają się coraz krótsze, w miarę wzrastania temperatury, aż nakoniec znikają zupełnie. Temperatura, w której to ma miejsce, jest to właśnie temperatura krytyczna (w bezwodniku węglowym $31,35^\circ$). Punkt K , w którym linia cieczy spotyka się z linią pary, nazywa się punktem krytycznym. Izoterma (kreskowana na rysunku) odpowiadająca temperaturze krytycznej, ma w punkcie K przebieg poziomy; jest to ostatni ślad owych odcinków prostoliniowych, które w niższych temperaturach oznaczały skroplenie.

Stan materii odpowiadający krytycznemu punktowi nazywa się stanem krytycznym. Ciśnieniem krytycznym i objętością krytyczną nazywamy ciśnienie i objętość materii będącej w stanie krytycznym (na rysunku wyobrażają je rzędna i odcięta punktu K).

W temperaturze krytycznej ciecz jest do tego stopnia rozszerzona, a para tak zgęszczona, że gęstości ich stały się równe. Od temperatury tej poczynając ustaje rozróżnienie stanu ciekłego i gazowego. W temperaturach wyższych od krytycznej mamy materię jednolitą, którą wolno nazwać cieczą, jeżeli jest bardzo zgęszczona, albo gazem, jeżeli jest rzadka; nie może jednak być mowy o równowadze dwu stanów różniących się gęstością i innymi własnościami

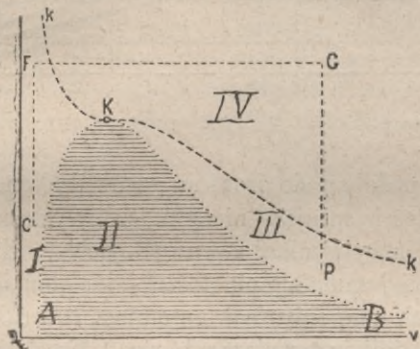


Fig. 41.

mi fizycznymi t. j. zjawisko skroplenia nie może już zachodzić.

Linia cieczy AK i linia pary BK (fig. 41), spotykając się w punkcie krytycznym K tworzą jedną krzywą ciągłą AKB , której dano nazwę linii skroplenia. Linia ta dzieli cały obszar rysunku na dwie części: po jednej stronie mamy obszar oznaczony II, po drugiej leżą I, IV

III. Jeżeli ciśnienie p i objętość v mają takie wartości, iż odpowiadający im punkt znajduje się w obszarze II, (poziomo kreskowanym), natenczas materia przedstawia się w dwu stanach, ciekłym i gazowym, które pozostają w obec siebie w równowadze (pominąwszy zjawiska wyjątkowe przesyconej pary, albo cieczy przegrzanej ust. 51, 42).

Po przeciwnej natomiast stronie linii skroplenia możliwe są tylko stany jednolite: ciecz, gaz, albo para. Między tymi trzema stanami niema żadnej granicy fizycznej, przechodząc od jednego miejsca na uważanym

obszarze do drugiego (omijając obszar II) spotykamy nieprzerwane następstwo stanów ciekłych, gazowych i stanów pary. Dwa punkty w tym obszarze, leżące blisko siebie, wskazują zawsze dwa stany o bardzo mało różnych własnościach fizycznych. Między stanem zimnej i gęstej cieczy, a stanem gazu ogrzanego i rozrzedzonego, istnieje nieprzerwana ciągłość niezliczonych stanów przejściowych.

Istotnie, weźmy pod uwagę gaz ciepły i rzadki (punkt *G*, fig. 41). Oziębiwszy go pod stałym ciśnieniem poniżej temperatury krytycznej, otrzymamy ciało (punkt *F*), które można wciąż jeszcze nazywać gazem, gdyż podczas oziębiania nie zaszła żadna nagła zmiana własności. Oziębiając to ciało dalej, w stałej objętości, dojdziemy znowu bez wszelkiego przeskoku do punktu *C*, który odpowiada zwyczajnej, gęstej i zimnej cieczy.

Ze względu na zachowanie się materii jednolitej podczas zgęszczania możemy obszar ten podzielić jeszcze na trzy części, odgraniczone od siebie izotermą krytyczną *kKk'* i obu gałęziami linii skroplenia *AK* i *BK*. Otrzymamy tym sposobem obszar par (III), t. j. ciał dających się skroplić przez samo zgęszczenie; obszar cieczy (I), które dają się odparować przez izotermiczne rozszerzenie; nakoniec obszar gazów (IV), t. j. ciał, które nie dają się rozdzielić na dwa stany ani przez zgęszczenie, ani przez rozszerzenie.

Obraz, który przedstawiliśmy tu dla bezwodnika węglowego stosuje się również do innych gazów i par. Dowiodły tego obszernie badania Wróblewskiego i Olszewskiego nad gazami trwałymi, tudzież prace wielu badaczy nad własnościami par różnych cieczy. Obraz ogólny linii izotermicznych jest zawsze ten sam, jakkolwiek wartości temperatur, ciśnień i objętości krytycznych różnych ciał są nader rozmaite.

TABLICA TEMPERATUR I CIŚNIEŃ KRYTYCZNYCH.

	Temperatura (Stopni C)	Ciśnienie (atmosf.)
Wodór H_2	—234	20
Azot N_2	—146	33
Powietrze	—141	39
Tlenek węgla CO	—139,5	35,5
Argon	—121	50,6
Tlen O_2	—118,8	50,8
Metan CH_4	—99,5	50
Etylen C_2H_4	+10,1	51
Bezwodnik węglowy CO_2	+31,35	72,9
Bezwodnik podazotawy N_2O	+36,4	73

	Temperatura (Stopni C)	Ciśnienie (atmosf.)
Siarkowódór H_2S	+100,2	88,7
Amoniak NH_3	+131	113
Bezwodnik siarkawy SO_2	+156	79
Eter etylowy $C_4H_{10}O$	+195	40
Alkohol etylowy C_2H_6O	+235	65
Dwusiarczek węgla CS_2	+273	72,87
Woda H_2O	+364,3	194,6

54. RÓWNIANIE VAN DER WAALSA. PODOBIEŃSTWO TERMODYNAMICZNE. Okazaliśmy w tomie I-szym, że prawo w Boyle'go określa ściśliwość gazów rzeczywistych z pewnem tylko przybliżeniem i to tylko wtenczas, gdy ciśnienie nie wiele się różni od ciśnienia atmosferycznego. Również przybliżone jest także prawo Charles'a. Okazują to wyraźnie linie izotermiczne ściśliwości bezwodnika węglowego (powyżej temperatury krytycznej) uwidocznione na fig. 40. Różnica kształtu i położenia tych linii, w porównaniu z liniami izotermicznymi gazu doskonałego, wyobrażonemi na fig. 14, rzuca się w oczy, zwłaszcza w temperaturach zbliżonych do krytycznej.

Starano się oddawna ująć te właściwości gazów rzeczywistych (niedoskonałych) w ogólny wzór matematyczny, t. j. poprawić równanie przybliżone (ust. 14):

$$(1) \quad pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

stosujące się do gazów doskonałych, idealnych, w taki sposób, żeby były uwzględnione zboczenia od praw Boyle'go i Charles'a. Dotychczas nie udało się rozwiązać tego zadania w sposób ogólny i dokładny; ważny jednak krok naprzód uczynił w tej mierze niedawno uczony holenderski van der Waals. Uważając gazy jako zbiory oddzielnych cząsteczek materyalnych (patrz: teoria kinetyczna w części IV tej książki), zwrócił on przedewszystkiem uwagę na to, że pod ciśnieniem nieskończenie wielkiem objętość v gazu nie może stawać się równą zeru, jakby to wypadalo z równania (1) lecz, co najwięcej, zbliża się do łącznej objętości samychże cząstek. Nie należy przeto stosować prawa Boyle'go do całej objętości gazu v , lecz trzeba z objętości tej wykluczyć pewną objętość b , zależną od objętości zajętej przez samą materję gazu. Van der Waals przypuszcza nadto, że cząsteczki, jakkolwiek stosunkowo od siebie bardzo oddalone, zwłaszcza w gazie rozrzedzonym, wywierają jednak wzajemnie pewne siły przyciągające, co ma mieć skutek taki, jak żeby ciśnienie rzeczywiste w łonie gazu było większe od ciśnienia zewnętrznego p . To ciśnienie dodatkowe, wzrastają-

ce w miarę zgęszczenia gazu, zdaniem van der Waalsa można wyrazić przez $\frac{a}{v^2}$ ¹⁾. Stałe a i b mają wartości zazwyczaj małe, zależne od rodzaju gazu. Wprowadziwszy obie poprawki w równanie (1) otrzymamy wzór kształtu:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = \left(1 + \frac{t}{273}\right) \cdot \text{stała.}$$

Zamiast zwyczajnej temperatury t dogodniej jest wprowadzić tu t , zw. bezwzględną temperaturę T , liczoną od -273° , t. j. $T = t + 273$; wtenczas będzie:

$$(2) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT.$$

R oznacza tu pewną stałą, nie wiele różną od $\frac{p_0 v_0}{273}$.

Jakkolwiek wywód tego równania nie jest bez zarzutu, nie da się zaprzeczyć, że wyraża ono własności gazów nierównie lepiej niż równanie (1). Doniosłe znaczenie jakiegoś równania van der Waalsa nabyło w nauce polega jednak na czemś innym. Dowiedzieliśmy się w poprzedzającym ustępie, że stan gazowy i ciekły nie są istotnie różne, że między jednym a drugim istnieje nieprzerwany szereg stanów pośrednich. Równanie wyrażające własności gazów, powinno tedy (przy właściwych wartościach ciśnień i objętości) oddawać także własności gazu skroplonego, t. j. cieczy — słowem, powinno odbijać w sobie system linii izotermicznych w całości: poniżej temperatury krytycznej, jak i nad nią; powinno stosować się do stanów ciekłych i gazowych, zarówno jak do par.

Równanie van der Waalsa spełnia istotnie to żądanie. Jeżeli temperatura gazu jest wysoka (w stosunku do krytycznej), ciśnienie niewielkie, przeto objętość v duża, wówczas wyraz $\frac{a}{v^2}$ jest mały; b można opuścić wobec v : równanie wraca do kształtu (1), gaz rzeczywisty nie różni się w tych warunkach wiele od doskonałego. Przypuścimy jednak, że temperatura jest niska, niższa od krytycznej. Podstawiamy wtenczas w równaniu (2) za v różne wartości, obliczamy odpowiednie ciśnienia p i wykreślimy linię izotermiczną, biorąc należące do siebie pary wartości v i p za odcięte i rzędne jej punktów. Nie otrzymamy co prawda kształtów takich, jak na fig. 41 lub 36, lecz otrzymamy kształt fig. 38,

¹⁾ Zależność tę można uzasadnić w następujący sposób. Pomyślimy wewnątrz gazu płaszczyznę, której pole niechaj będzie = 1. Ciśnienie, o którym tu mowa, jest to suma sił przyciągających, które cząstki leżące po jednej stronie płaszczyzny, wywierają na cząstki, leżące po stronie przeciwnej. Jeżeli objętość gazu zmniejszymy do połowy — wówczas liczba cząstek przyciągających podwoi się — to samo liczba cząstek przyciąganych; ogółem więc wzajemne ich działanie stanie się cztery razy większe. Wielkość oznaczona literą b równa się według van der Waalsa poczwórnej objętości zajętej przez cząsteczki gazu.

który uznaliśmy za właściwą postać linii izotermicznej, w razie, gdy żadne wpływy uboczne, jak pył, bańki gazowe i t. p. nie mają własności czystej pary lub cieczy. Istotnie, rozwinięwszy (2) według potęg v otrzymamy równanie stopnia trzeciego:

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av = ab,$$

z którego, jak wiadomo z teorii równań, przy danych wartościach p i T , wypadają trzy wartości rzeczywiste na v , albo tylko jedna. Przyjąwszy np. za p prężność pary nasyconej OP (fig. 38), odpowiadającą temperaturze T , uzyskamy z powyższego równania trzy objętości, wskazane przez punkty A , F i B . Pierwsza i trzecia odpowiadają objętościom cieczy i pary nasyconej; druga nie ma znaczenia fizycznego.

W temperaturze krytycznej objętości cieczy i pary nasyconej są równe. Punkty A , B i F spotykają się, wszystkie trzy, w punkcie krytycznym: w tym szczególnym przypadku wszystkie trzy pierwiastki równania poprzedniego są równe.

Można okazać, że przypadek ten zachodzi wtenczas, gdy temperatura i ciśnienie mają wartości następujące:

$$T' = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR}$$

$$p' = \frac{a}{27b^2};$$

wtenczas bowiem trzy pierwiastki równania mają wspólną wartość:

$$v' = 3b.$$

Ostatnie trzy wzory dają nam temperaturę, ciśnienie i objętość gazu w stanie krytycznym; można tedy obliczyć te trzy elementy krytyczne, jeżeli się zna wartości stałych a , b i R (np. z doświadczeń nad ściśliwością).

Kształty linii izotermicznych różnych ciał, jakkolwiek w ogólnych zarysach podobne, nie są jednak identyczne; wiemy przecież, że jedne mają wysokie temperatury krytyczne, inne niskie, różnią się nadto objętościami par i cieczy, objętościami i ciśnieniami krytycznymi i t. d. Otóż van der Waals zwrócił pierwszy uwagę na to, że różnice te nie są istotne: są to raczej różnice skali. One znikają zupełnie, jeżeli do każdego ciała zastosuje się jednostki miary, właściwe jego naturze, zamiast miar ogólnych, obcych zupełnie ustrojowi ciała, jakimi są: cm^3 , stopnie termometru wodorowego, atmosfery i t. p. Wprowadźmy do mierzenia objętości pewnego ciała, zamiast centymetrów sześcienn-

nych, jego własną objętość krytyczną v' ; powiedzmy tedy, że objętość ciała mającego v centymetrów sześciennych wyraża się liczbą $\tilde{\omega} = \frac{v}{v'}$. W podobny sposób wyrażmy temperatury i ciśnienia liczbami:

$$\pi = \frac{p}{p'} \quad \text{i} \quad \tau = \frac{T}{T'}$$

Podstawmy w równaniu van der Waalsa za p , v i T wartości wyrażone w owych miarach właściwych ciału; a więc:

$$T = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \cdot \tau; \quad p = \frac{a}{27b^2} \cdot \pi; \quad v = 3b \cdot \tilde{\omega}.$$

Równanie przyjmie wtenczas kształt:

$$\left(\pi + \frac{3}{\tilde{\omega}^2} \right) \left(3\tilde{\omega} - 1 \right) = 8\tau,$$

w którym niema już żadnej wielkości, zależnej od rodzaju ciała. Znaczy to, że przy użyciu wspomnianych jednostek, zastosowanych do natury każdego ciała, rysunek linii izotermicznych na płaszczyźnie $\tilde{\omega}\pi$ będzie jeden dla wszystkich ciał.

Jakkolwiek równanie van der Walsa nie jest zupełnie wiernym wyrazem rzeczywistych własności gazów, zdaje się jednak, że takie podobieństwo termodynamiczne własności różnych ciał istnieje rzeczywiście, t. j. że różne ciała zbudowane są według jednego planu, lecz w różnej skali. Okazali to na wielu przykładach Wróblewski i Natanson.

Szczególnym przypadkiem prawa o termodynamicznem podobieństwie jest twierdzenie następujące: prężności pary nasyconej różnych cieczy, w temperaturach (bezwzględnych), które są jednakowymi uławkami temperatur krytycznych (na skali bezwzględnej), równają się równym ułamkom ciśnienia krytycznego. Porównajmy np. bezwodnik węglowy z innymi cieciami. Prężność pary bezwodnika węglowego w temperaturze 0° (273° na skali bezwzględnej) jest 34,3 atm.; w jednostkach właściwych wielkości te wynoszą: $\tau = \frac{273}{273 + 31,3} = 0,897$; $\pi = \frac{34,3}{72,9} = 0,47$.

Temperaturze 0° w bezwodniku węglowym odpowiada $+298,5^\circ$ w wodzie $\left(\frac{298,5 + 273}{364,3 + 273} = 0,897 \right)$; $182,6^\circ$ w alkoholu; $-134,7$ w tlenie i t. p. Prężności par tych cieczy, w wymienionych temperaturach, powinny tedy równać się ułamkowi 0,47 odpowiednich ciśnień krytycznych, a więc $0,47 \times 194,6 = 91$ atm. w wodzie; 23,8 atm. w tlenie, i t. d., co w istocie nie wiele się różni od wartości rzeczywistych.

Z A D A N I A .

100) Naczynie o pojemności metra sześciennego zawierające parę wodną, nasyconą w temperaturze 50° , zmniejszamy do połowy pojemności pierwotnej, w stałej temperaturze 50° . Ile kilogramów cieczy (m_1), ile pary (m_2) będzie wówczas zawierało? (porówn. tablice w ust. 11 i 48).

Odp. $m_1 \cdot 0,001012 + m_2 \cdot 12,049 = 0,5$; $m_1 + m_2 = \frac{1}{12,049}$; $m_1 = 0,04150$, $m_2 = 0,04149$ kg.

101) Kilogram suchej, nasyconej pary wodnej o temperaturze 100° , oziębiamy do 0° w naczyniu stałej pojemności. Ile pary się skropli. *Odp.* 991,9 gr.

102) W naczyniu o pojemności metra sześciennego, ogrzanem do 100° , znajduje się para wodna, pod ciśnieniem $\frac{1}{2}$ atmosfery. Ile jest tej pary? W jakiej temperaturze byłaby nasyconą? *Odp.* Około 294 gr; 80° .

103) Naczynie to oziębiamy, zmniejszając jednocześnie jego pojemność, w taki sposób, żeby ciśnienie zostawało stale przy wartości $\frac{1}{2}$ atmosfery. W jakiej temperaturze para zacznie się skraplać? *Odp.* Około 82° .

104) Zbiornik żelazny, pojemności 1 l, oziębiony jest lodem topniejącym. Obliczyć, z pomocą fig. 40, ile bezwodnika węglowego (m) potrzeba weń wtłoczyć zanim gaz zacznie skraplać się. Jaka będzie wówczas prężność gazu?

Odp. Objętość właściwa bezwodnika węglowego w stanie normalnym $= 505,8$ cm^3/gr (tom I, str. 334); przeto objętość pary nasyconej $= 505,8 \cdot 0,0206 = 10,42$ cm^3/gr ; zatem $m = \frac{1000}{10,42} = 96$ gr; $p = 34,4$ atm.

105) Ile gazu skroplonego (M) pomieści się w tych warunkach w zbiorniku? Jaką objętość (v) zajmowałby gaz ten w stanie normalnym?

Odp. Objętość właściwa cieczy $= 505,8 \cdot 0,00216 = 1,09$ cm^3/gr ; $m = 917$ gr; $v = 0,46$ m^3 .

106) Obliczyć, na podstawie fig. 40, współczynnik rozszerzalności płynnego bezwodnika węglowego, pod ciśnieniem 50 atm. *Odp.* W temperaturach 0° i 10° objętości są: 0,0021 i 0,0023; stąd $\alpha = 0,0095$.

107) Rurka szklana, napełniona jest w temperaturze 30° całkowicie bezwodnikiem węglowym ciekłym. Jaka będzie jej zawartość po oziębieniu do 20° ?

Odp. Wskutek zmniejszenia się prężności i kurczenia się cieczy, część bezwodnika skroplonego zamieni się na parę. Stosunek mas pary i cieczy $= (3,3 - 2,6) : (10,4 - 3,3) = 1 : 10$; stosunek objętości $1 \cdot 10,4 : 10 \cdot 2,6 = 4 : 10$.

108) Rurka szklana, pojemności 2 cm^3 , zawiera bezwodnik węglowy, częścią płynny, częścią jako parę. Ile ciała powinna zawierać, aby przez ogrzanie do temperatury krytycznej można było okazać znikanie granicy między cieczą a parą w stanie krytycznym? *Odp.* $2 : 0,00427 = 469$ cm^3 normalnych.

109) Jaki stan bezwodnika węglowego odpowiada normalnemu stanowi powietrza ($t = 0^{\circ}$, $p = 1$ atm)? *Odp.* $t = 356^{\circ}$, $p = 1,87$ atm.

55. PAROWANIE ROZTWORÓW. Z roztworu wodnego soli, albo innego ciała nietotnego, paruje woda czysta, ciało zostaje w płynie parującym. Na tem polega oczyszczanie wody zwyczajnej, mającej w sobie rozpuszczone różne sole, przez przekrapianie (destylację). Obecność ciała rozpuszczonego ma jednakże znaczny wpływ na parowanie rozpuszczalnika, czyni go mniej lotnym; prężność pary nad roztworem jest mniejsza, niż nad rozpuszczalnikiem czystym; zmniejszenie to jest tem znaczniejsze, im większe stężenie roztworu. Można to okazać i zmierzyć sposobem barometrycznym (fig. 33), jak się zwykle wyznacza prężność par. Zmiana prężności pary objawia się również w tem, że temperatura wrzenia rozpuszczalnika podwyższa się, gdy rozpuścimy w nim jakiegokolwiek ciało. Tak np. prężność pary nasyconego roztworu wodnego soli kuchennej, w temperaturze 100° , nie osiąga jeszcze atmosfery, przeto roztwór nie wrze w tej temperaturze. Wrzenie następuje dopiero w temperaturze $108,4^{\circ}$ (w tej temperaturze prężność pary nad wodą czystą wynosiłaby więcej niż 1000 mm); podobnie roztwór nasycony saletry wrze w $115,9^{\circ}$, chlorku wapniowego w $179,5^{\circ}$ i t. p.

Warto zaznaczyć, że para nasycona nad roztworem, np. para wodna, mająca prężność 760 mm , temperaturę $108,4^{\circ}$, nasycona wobec roztworu soli kuchennej, byłaby przegrzaną wobec wody czystej mającej $108,4^{\circ}$, t. j. nie tamowałaby parowania wody. Nawzajem, para stustopniowa, uchodząca z wrzącej wody czystej, byłaby przesyconą wobec roztworu soli, ogrzanego do 100° ; istotnie, w tych warunkach para wodna skrapla się, a roztwór ogrzewa się wyżej 100° , przez uwalniające się ciepło utajone.

PRAWA RAOULT'A I VAN'T HOFFA. Badania doświadczalne Raoult'a i teoretyczne van't Hoffa wykazały, że podwyższenie temperatury wrzenia rozpuszczalnika, wskutek rozpuszczenia małej ilości ciała nieparującego, podlega prawom zupełnie podobnym do tych, które określają snízenie temperatury krzepnięcia roztworów (ust. 39):

1) Podwyższenie temperatury wrzenia rozpuszczalnika w roztworach rozcienionych jest w przybliżeniu proporcjonalne względem ilości ciała rozpuszczonego; 2) nie zależy od rodzaju, lecz od ilości cząsteczek rozpuszczonych.

Oznaczywszy temperaturę wrzenia rozpuszczalnika czystego przez t , przez τ podwyższenie tej temperatury, wskutek rozpuszczenia $m\text{ gr}$ ciała w $m'\text{ gr}$ rozpuszczalnika, mamy, podobnie jak w ust. 39:

$$\tau = 2 \frac{m}{m'} \frac{(t + 273)^2}{\mu L},$$

w czem μ oznacza ciężar cząsteczkowy ciała (przeto $\frac{m}{\mu} = n$ liczbę cząsteczek gramowych znajdujących się w roztworze), L ciepło utajone parowania rozpuszczalnika, obliczone na 1 gr. Założywszy w powyższym wzorze $m' = 100$ gr, $m = \mu$, otrzymamy t. zw. cząsteczkowe podwyższenie temperatury, odpowiadające roztworowi zawierającemu jedną cząsteczkę gramową w 100 gr rozpuszczalnika. Jeżeli np. rozpuszczalnikiem jest eter etylowy znajdziemy w ten sposób cząsteczkowe podwyższenie = $21,06^\circ$, t. j. cząsteczka gramowa jakiegokolwiek ciała, rozpuszczona w 100 gr eteru podwyższa temperaturę wrzenia o $21,06^\circ$ — albo raczej podwyższałaby o tyleż, gdyby prawo proporcjonalności τ względem m stosowało się do tak stężonych roztworów. Roztwory elektrolitów nie stosują się do tego prawa, z tych samych powodów, które zaznaczyliśmy w ust. 39.

Inaczej zachowują się roztwory, których obydwie składniki parują, np. roztwór alkoholu w wodzie; para roztworu jest mieszaniną par obu składników. Alkohol jest bardziej lotny, paruje obficiej niż woda, wskutek tego ciecz pozostała staje się coraz więcej wodnista, a jej temperatura wrzenia podnosi się. Para skroplona w ciągu początkowego okresu wrzenia zawiera stosunkowo wiele alkoholu, mniej wody. Przez kilkakrotne powtórzenie destylacji można przeto otrzymać alkohol bardzo stężony.

Prężność pary mieszanin alkoholu i wody jest pośrednia między prężnością pary wody czystej a pary alkoholu. Niekiedy zdarza się jednak, że prężność pary roztworu jest mniejsza od prężności par składników czystych, temperatura wrzenia takiego roztworu przewyższa więc tamte. Podczas gotowania roztworu składnik będący w nadmiarze uchodzi stopniowo, a w końcu zostaje roztwór w tym składzie, w którym prężność pary jest najmniejsza, a przeto najmniejsza także lotność. Od tej chwili skład już się nie zmienia, a roztwór destyluje się, jakby ciecz jednorodna. W ten sposób tłumaczy się stała temperatura wrzenia kwasu azotowego wodnego ($120,8^\circ$) w stężeniu 68%; kwasu solnego 20% w temperaturze 110° i t. p.

56. PAROWANIE W POWIETRZU. Do obszernej flaszki F (fig. 42), zatkanej szczelnym korkiem, zawierającej powietrze wysuszone, wprowadzamy kilkanaście kropel wody albo innej cieczy lotnej; ażeby to uczynić bez wyjmowania korka, używamy lejka napełnionego cieczą, wetkniętego w korek a opatrzonego kurkiem K . Obok lejka założony jest w korku otwarty manometr rtęciowy M , wskazujący prężność gazu we flasce. Po wprowadzeniu cieczy do flaszki dostrzeżemy, że manometr zaczyna

zwolna podnosić się; przyczyną wzrostu ciśnienia jest tworzenie się pary, której prężność dodaje się do prężności powietrza znajdującego się w flasce. Skoro nastąpi równowaga przekonamy się, że para utworzona w atmosferze powietrza, uzyskała tę samą prężność, zależną od temperatury (jeżeli chodzi o parę nasyconą), jaką miałyby w tych samych warunkach w próżni. Wnosimy stąd, że prawo Daltona (tom I, ust. 184), odnoszące się do mieszanin gazowych, stosuje się również do mieszanin gazów i par. Własności pary (prężność, gęstość) utworzonej w atmosferze gazowej są te same, jak pary czystej. Ciśnienie całkowite jest sumą ciśnień gazu i pary. Podobnie jak prawo zasadnicze odnoszące się do gazów, tak i prawo właśnie wypowiedziane, jest tylko przybliżone; do gazów i par bardzo gęstych nie stosuje się wcale.

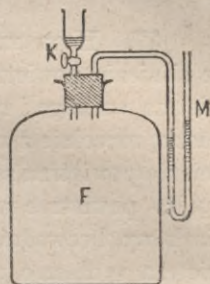


Fig 42.

Obecność powietrza ma jednak wpływ znaczny na sam przebieg parowania. W próżni ciecz zawrzała i wyparowała nagle; w powietrzu parowanie odbywa się powoli, gdyż cząsteczki tworzącej się pary muszą torować sobie zwolna drogę (przez dyfuzję, patrz część IV) wśród cząsteczek powietrza. Szybkość parowania, t. j. ilość pary tworzącej się w jednostce czasu, w próżni jest niezmiernie wielka; w powietrzu tem mniejsza, im większa jest gęstość atmosfery gazowej. Przyjmuje się, że szybkość parowania jest z pewnem zbliżeniem odwrotnie proporcjonalna względem gęstości powietrza, albo, co na jedno wychodzi, względem ciśnienia panującego w atmosferze.

Szybkość parowania (wysechania) na powietrzu otwartem zależy nadto w wysokim stopniu od postaci naczynia i od ruchu atmosfery. Wszystko co ułatwia rozpraszanie się pary w atmosferze, jak np. przewiew wiatru, otwarte, szerokie naczynie, przyspiesza zarazem wysechanie cieczy.

Nakoniec szybkość parowania zależy też od ilości pary znajdującej się już w otaczającym powietrzu. W powietrzu suchem, woda, przedmioty mokre, wysechają szybko, podczas gdy w atmosferze nasyconej już całkowicie parą, dalsze parowanie nie odbywa się wcale.

Z niejakiem przybliżeniem można szybkość parowania na powietrzu otwartem wyrazić następującym wzorem, streszczającym w sobie poprzednie prawa :

$$m = C \cdot \frac{(P-p)S}{b}$$

S jest powierzchnia ciała parującego, b oznacza stan barometru, p prężność pary znajdującej się w atmosferze, P prężność pary nasyconej, t. j. największą prężność możliwą w danej temperaturze; C jest stały współczynnik proporcjonalności, zależny od szybkości wiatru, od postaci naczynia, od rodzaju cieczy parującej i t. p.

57. HIGROMETRYA. Powiedzieliśmy w poprzedzającym ustępie, że ciśnienie powietrza wilgotnego można uważać jako sumę ciśnień powietrza suchego i rozpuszczonej w niem pary. Przedstawmy sobie dużą flaszkę szczelnie zamkniętą, napełnioną powietrzem atmosferycznym. Ciśnienie powietrza zamkniętego wskazuje stan barometru b . Wprowadźmy to powietrze w zetknięcie z ciałem pochłaniającem wilgoć (kwas siarkowy, bezwodnik fosforowy). Wskutek usunięcia pary ciśnienie powietrza w flasce zmniejszy się, będzie np. $b - p$. Otóż p jest to prężność pary, $b - p$ prężność powietrza suchego; suma ich stanowi ciśnienie całkowite b .

Zadaniem higrometrii jest mierzenie wilgoci zawartej w powietrzu, np. wyznaczenie wspomnianej właśnie prężności p .

Jeżeli chodzi o wilgoć zawartą w powietrzu otwartem (w atmosferze), znajdziemy prężność pary p najprostszą drogą przez wyznaczenie punktu rosy. Powietrze nie bywa pospolicie nasycone parą, t. j. prężność p jest mniejsza od prężności pary nasyconej, odpowiadającej temperaturze powietrza t . Zniżając jednak temperaturę powietrza dojdziemy rychło do punktu rosy t' (ust. 51, c), t. j. do temperatury, w której dana prężność p staje się prężnością pary nasyconej. Poznamy tę temperaturę po tem, że para zacznie wówczas skraplać się pod postacią rosy. Szukaną prężność pary p znajdziemy następnie w tablicy prężności pary nasyconej (ust. 48) obok temperatury t' .

Do wykonania tego pomiaru służy higrometr (fig. 43), wskazujący temperaturę rosy następującym sposobem. H jest naczynko czworograniaste z cienkiej, srebrzonej i polerowanej blachy, napełnione do połowy eterem. Przez korek w szyjce naczy-

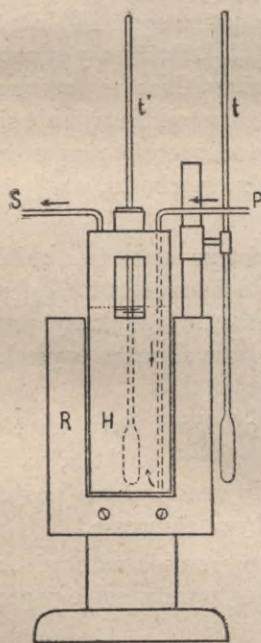


Fig. 43.

nia wetknięty jest termometr t' , wskazujący temperaturę eteru, naczynka i przylegającego z zewnątrz powietrza. Przyspieszając parowanie eteru strumieniem powietrza, przez ssanie (aspiratorem) u rurki S , zniżamy stopniowo temperaturę naczynia. W chwili gdy przednia polerowana ściana naczynia straci połysk, wskutek utworzenia się rosy, odczytujemy punkt rosy na termometrze t' . Ramka R , również polerowana, ułatwia, przez porównanie, dokładne ujęcie chwili powstania pierwszego nalotu rosy. Drugi termometr t , umieszczony obok ramki, wskazuje temperaturę powietrza.

Gęstość pary wodnej. Wilgoć bezwzględna. Metr sześcienny suchego powietrza, mającego t stopni i prężność p milimetrów rtęci waży, jak wiadomo, (ust. 15),

$$\frac{1293}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{p}{760} \text{ gramów.}$$

Para wodna, której gęstość jest tylko 0,622 (prawie $\frac{1}{2}$) w stosunku do powietrza, ważyłaby w tych samych warunkach (co do temperatury i prężności):

$$(1) \quad w = \frac{804}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{p}{760} \text{ gr/m}^3,$$

albowiem $1293 \times 0,622 = 804$. Podstawivszy we wzorze (1) za t temperaturę powietrza atmosferycznego, za p prężność pary, zmierzoną na higrometrze, otrzymamy t. zw. bezwzględną wilgoć powietrza, t. j. ilość gramów wody, która znajduje się w każdym metrze sześciennym powietrza, rozpuszczona jako niewidzialna para.

Gęstość powietrza wilgotnego. Obok pary wodnej znajduje się w atmosferze powietrze suche. Temperatura jego t jest ta sama co pary; prężność częściowa wynosi $b - p$, w czem b oznacza ciśnienie całkowite, wskazane przez barometr. Metr sześcienny tego powietrza (bez pary) waży:

$$(2) \quad q = \frac{1293}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{b - p}{760} \text{ gr/m}^3.$$

Dodając do tego obliczoną poprzednio masę pary w otrzymamy:

$$(3) \quad q + w = \frac{1293}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{b - 0,38 p}{760} \text{ gr/m}^3$$

jako wyrażenie gęstości powietrza atmosferycznego, wilgotnego, w gramach na metr sześcienny.

Wilgoć względna. Bezwzględna ilość wilgoci zawartej w powietrzu nie daje jeszcze dostatecznej miary jego zdolności zwilżania przedmiotów przyciągających wodę (higroskopijnych), skłonności do tworzenia rosy lub opadów i t. p. W temperaturze niskiej (np. w zimie) mała ilość pary zdoła już nasycić powietrze, t. j. wprowadzić je w stan możliwie najwięcej wilgotny, podczas gdy w wysokiej temperaturze nierównie większa ilość wody może rozpuścić się w powietrzu, a zostanie jeszcze dość miejsca na dalsze parowanie. Powietrze takie, mimo znacznej wilgoci bezwzględnej, nazywamy względnie suchem, gdyż woda paruje w niem obficie, ciała mokre wysechają szybko i t. d. Ażeby określić stan powietrza w tym względzie, oblicza się t. zw. wilgoć względną, mianowicie stosunek ilości pary w , znajdującej się w pewnej objętości powietrza, do największej ilości W , którą ta objętość mogłaby pomieścić w sobie, w danej temperaturze, gdyby powietrze było nasycone parą. W zwyczajnej temperaturze para wodna ulega dość dokładnie prawom Boyle'go i Charles'a, aż do stanu nasycenia; oznaczając tedy przez P prężność pary nasyconej w temperaturze t , obliczymy W według wzoru (1):

$$(4) \quad W = \frac{804}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{P}{760} \text{ gr/m}^3.$$

Stosunek wyrażający wilgoć względną będzie więc:

$$\frac{w}{W} = \frac{p}{P}.$$

Celem uniknienia ułamków wielkość tę wyraża się zwykle w procentach, mianowicie:

$$(5) \quad \text{wilg. wzgl.} = 100 \cdot \frac{p}{P}, \text{ albo } = 100 \cdot \frac{w}{W}.$$

W powietrzu suchem wartość jej jest zero; w nasyconem parą (w jakiej bądź temperaturze) wynosi 100%.

W powietrzu wilgotnem niektóre ciała higroskopijne, pochłaniając parę, zmieniają postać albo rozmiary (włosy odtłuszczone wydłużają się, sznury kopne stają się krótsze). Objawy te, zależne przedewszystkiem od wilgoci względnej powietrza, zużytkowano w t. zw. higroskopach służących do przybliżonego oceniania zmian procentu wilgoci.

Prostszy, lubo od higrometru mniej dokładny przyrząd do mierzenia wilgoci powietrza bywa używany w stacjach meteorologicznych pod nazwą psychrometru (fig. 44). Składa się z dwu termometrów t i t' zupełnie zgodnych

i dostatecznie czułych ($\frac{1}{10}^{\circ}$). Bańka termometru t' , owinięta szmatką muślinową, której koniec zanurza się w słoiku W napelnionym wodą, jest stale zwilżona. Termometr t , suchy, wskazuje rzeczywistą temperaturę powietrza. Woda na muślinie paruje tem szybciej, im suchsze jest powietrze otaczające. Parując, zużywa ciepło; wskutek tego termometr t' oziębia się poniżej temperatury powietrza. Każde ciało zimniejsze od swego otoczenia, odbiera od niego ciepło; szybkość tego dopływu zwiększa się, w miarę wzrastania różnicy temperatur ciała i otoczenia. Podobnie też termometr t' podlega dwójakiemu wpływowi cieplnemu: parowanie odbiera mu ciepło, otoczenie cieplejsze stara się ubytek ten wynagrodzić. Z chwilą gdy temperatura termometru wilgotnego, którą oznaczymy przez t' , zniży się do tego stopnia, iż zysk ciepła zrównoważy się jednocześnie stratą, temperatura t ustali się. Jeżeli t oznacza temperaturę powietrza, wskazaną przez suchy termometr, wówczas dopływ ciepła z powietrza otaczającego do termometru wilgotnego będzie można wyrazić dostatecznie dokładnie przez $A(t - t')$ w czem A oznacza pewien stały współczynnik. Z drugiej strony, równoczesna strata ciepła jest proporcjonalna względem szybkości parowania (ust. 56); będzie ona tedy $= B \frac{P - p}{b}$. B jest inny współczynnik stały, p prężność pary w powietrzu, P prężność pary nasyconej w temperaturze t' . Porównanie zysku i straty ciepła prowadzi do równania:

$$A(t - t') = B \cdot \frac{P - p}{b}, \text{ stąd}$$

$$p = P - K(t - t')b.$$

Zamiast $A : B$ napisaliśmy dla krótkości K . Wartość tego współczynnika oznaczono empirycznie, przez porównanie psychrometru z higrometrem. Wyrażając ciśnienia p , P i b w milimetrach rtęci, znaleziono w powietrzu otwartem, w miernie przewiewnem: $K = 0,00074$ (por. zadanie 115).

Prężność pary atmosferycznej w Polsce, w środku zimy, w temperaturze powietrza około -4° , wynosi prawie 3 mm rt ; w lecie, gdy średnia temperatura dochodzi do $+18^{\circ}$, prężność pary wzrasta do 12 mm . Liczbom tym odpowiada wilgoc bezwzględna (wzór 1) w zimie około 3 gr/m^3 , w lecie znacznie większa: prawie 12 gr/m^3 . Uwzględniwszy jednak, że prężność pary nasyconej wynosi $3,41 \text{ mm}$ w temperaturze -4° , zaś w temperaturze 18° wzrasta do $15,33 \text{ mm}$, znajdziemy wilgoc względną: w zimie około 80% , w lecie tylko 70% . W lecie tedy, mimo większej ilości pary, powietrze jest względnie suchsze niż w zimie.

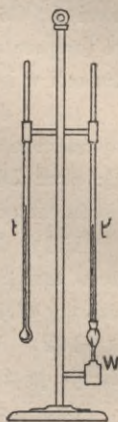


Fig. 44.

Z A D A N I A .

110) Zniżenie prężności pary wodnej, (proporcjonalne do stężenia), nad roztworem soli kuchennej, zawierającym gram soli na 100 gr wody wynosi 0,006 prężności pary wody czystej w tej samej temperaturze; obliczyć temperaturę wrzenia (pod ciśnieniem atmosfery) roztworu zawierającego gram soli w litrze.

Odp. Jeżeli przez p oznaczymy prężność pary nad wodą czystą w tej temperaturze t , w której dany roztwór wrze, wówczas $p - 760 = 0,0006 p$, stąd: $p = 760,456$. Ponieważ w pobliżu 100° zmiana ciśnienia o 1 mm rt zmienia temperaturę wrzenia wody o $0,037^\circ$ (ust. 7) przeto $t = 100,017^\circ$.

111) Roztwór 5 gr olejku terpentynowego w 100 gr eteru etylowego wrze w temperaturze $36,293^\circ$; eter czysty w $34,870^\circ$. Obliczyć ciężar cząsteczkowy olejku. *Odp.* 74.

102) W powietrzu mającem 17° rosa tworzy się w temperaturze 8° . Obliczyć prężność pary, tudzież wilgoć bezwzględna i względna.

Odp. $p = 7,99$ mm rt; $w = 8$ gr/m³; 55% .

113) Ile waży metr sześcienny tego powietrza, jeżeli barometr wskazuje 752 mm rt? *Odp.* 1199 gr.

114) Termometr suchy w psychrometrze wskazuje 12° , wilgotny $9,0^\circ$, barometr 755 mm rt. Obliczyć wilgoć względną powietrza. *Odp.* 66% .

115) Obliczyć teoretycznie wartość współczynnika K we wzorze psychrometrycznym.

Odp. Przypuszcza się, że powietrze otaczające termometr wilgotny ciągle się odnawia, oddając część ciepła swojego termometrowi. W zetknięciu z termometrem temperatura powietrza zniża się o $t - t'$ stopni; jednocześnie nasycy się ono parą, mianowicie, prężność pary zawartej w niem powiększa się z p na P . Pewna objętość v tego powietrza, wchodząca tu w rachubę, zawiera qv gramów powietrza suchego i wv gr pary. Ostygając o $t - t'$ ona oddaje ciepło: $Q = (0,2372 qv + 0,481 wv) (t - t')$ kaloryi gramowych. Jednocześnie, celem nasycenia tej objętości, z termometru wilgotnego paruje woda w ilości $v (W - w)$ gramów, wskutek czego zostaje pochłoniętem ciepło $590 v (w - W)$ kaloryi gram., co powinno znowu wynosić Q , skoro temperatura t' nie zmienia się. Jeżeli porównamy obie wartości Q , a za q, w, W podstawimy wartości z wzorów 1, 2, 4 (ust. 57) otrzymamy równanie:

$$p = P - \frac{0,2372 \cdot 1293}{590 \cdot 804} b(t - t') + \frac{0,2372 \cdot 1293 - 0,481 \cdot 804}{590 \cdot 804} p(t - t').$$

Ostatni wyraz jest bardzo mały, z drugiego wypadu $K = 0,00065$, wartość cokolwiek mniejsza od prawdziwej, z powodu niezupełnie ścisłych założeń rachunku.

116) Naczynie o pojemności 20 litrów zawiera tlen nasycony parą wodną; prężność gazu = 720,4 *mm rt*, temperatura 17°. Ile waży tlen (suchy)?

$$\text{Odp. } 1,429 \frac{20 (720,4 - 14,4)}{(1 + 17 \cdot 0,00367) 760} = 25 \text{ gr.}$$

117) O ile (x) zwiększy się objętość metra sześciennego suchego powietrza, wskutek nasycenia parą wodną, jeżeli przytem ani temperatura (20°) ani prężność ($b = 750$) się nie zmieni?

$$\text{Odp. } \frac{750 \cdot 1000}{1000 + x} + 17,36 = 750; x = 24 \text{ litry.}$$

ROZDZIAŁ VI.

R U C H C I E P Ł A.

58. SPOSOBY OGRZEWANIA I OZIĘBIANIA CIAŁ. Wiadomo ze spostrzeżeń pospolitych, że ciała gorące wywierają wpływ ogrzewający na otoczenie swoje; zimne zaś ogrzewają się w sąsiedztwie ciepłych. Nadto, pomiary kalorymetryczne pouczyły nas, że ciepło utracone przez ciało gorące pojawia się zazwyczaj w niezmienionej ilości w otaczających ciałach zimniejszych. Zjawiska tego rodzaju tłumaczymy sobie przez ruch ciepła. Nazwa ta powstała w czasie, gdy ciepło było uważane za materię subtelną, o której sądzono, że może poruszać się, „przeplýwać” z jednego ciała do drugiego. Jakkolwiek wiemy dziś na pewne, że ciepło nie jest materią, lecz energią; chociaż mamy ważne powody do przypuszczenia, że energia ta polega na wewnętrznym bezładnym ruchu najdrobniejszych cząstek ciała, to jednak możemy używać tej nazwy bez szkody, zwłaszcza jeżeli chodzi o zjawiska, w których ciepło nie znika jako takie, ani nie wytwarza się na nowo kosztem innych form energii. Takimi zjawiskami będziemy się zajmowali w rozdziale niniejszym.

Ilość ciepła potrzebna do ogrzania pewnego ciała zależy jedynie od jego masy i ciepła właściwego, tudzież od zmiany temperatury (roz. III). Szybkość (czas) natomiast ogrzewania się, zależy nadto od większej lub mniejszej łatwości, z jaką ruch ciepła może się odbywać. Ażeby poznać warunki, od których ta łatwość zależy potrzeba naprzód zdać sobie sprawę, jakimi drogami ciepło dochodzi do ciał, albo je opuszcza, czyli, jakie są sposoby ogrzewania i oziębiania materji.

Dwie są drogi główne, albo sposoby, któremi ciepło może dostawać się do ciał, lub też uchodzić z nich: przewodzenie ciepła i promieniowanie. Zasadnicza między nimi różnica jest ta, że przewodzenie ciepła z ciała gorącego (albo ze źródła ciepła) do ciała zimniejszego

może odbywać się tylko wtenczas, gdy między ciałami temi znajduje się pomost materyalny, t. j. ciało pośrednie, przewodnik, który odbiera ciepło od ciała gorącego, przewodzi je w sobie od cząstki do cząstki, w stronę, gdzie temperatura jest niższa i oddaje w końcu ciałom zimniejszym.

Promieniowanie natomiast może przenosić ciepło przez próżnię, t. j. przez miejsca, w których niema ani powietrza, ani innej zwyczajnej materyi; przykładem tego jest przenoszenie się ciepła słonecznego na ziemię. I w tym razie ciało gorące traci ciepło, zimne je nabywa, jednakże w czasie przelotu przez próżnię ciepło przestaje być ciepłem, przeobraża się w odmienną zgoła formę energii, zwaną właśnie energią promienistą. Przemiana ciepła na energię promienistą, wydawanie promieniowania przez ciało ciepłe, nazywa się emisją; natomiast o ciele, które ogrzewa się pod wpływem promieniowania, t. j. zamienia je znowu na ciepło, powiadamy, że pochłania (absorbuje) energię promienistą. Zresztą promieniowanie może przechodzić przez wnętrze wielu ciał, t. zw. „przeźroczystych,” np. przez lód, powietrze, wodę, atrament i t. p. W tym razie (przeciwnie jak w przewodzeniu) przenoszenie się ciepła przez promieniowanie nie jest w bezpośrednim związku z temperaturą tych ciał; promieniowanie rozpalonego żelaza, przechodzące przez szybę lodu, może ogrzać ciała znajdujące się po przeciwnej stronie do temperatury o wiele wyższej od temperatury lodu.

Przewodzenie ciepła, nawet w najlepszych przewodnikach, jest to zjawisko stosunkowo powolne, leniwe. Promieniowanie, przeciwnie, przebiega przez próżnię, albo przez ciała przeźroczyste z szybkością niesłychanie wielką. Trzymając w rękę pręt metalowy, którego drugi koniec włożyliśmy do ognia, dostrzeżemy stopniowy, powolny wzrost temperatury; natomiast promieniowanie, np. gorącego pieca, od którego odsunięto zasłonę nieprzeźroczystą, poczujemy w czasie krótszym, aniżeli sobie można wyobrazić.

W metalowym pręcie ciepło przenosi się, przez przewodzenie, ku zimniejszemu końcowi w taki sposób, iż nie pomija żadnej cząstki pośredniej. Jeżeli pręt jest w jakibądź sposób zakrzywiony, wówczas ciepło bywa przewodzone wzdłuż tej drogi krzywej, jaką zakreśla kształt pręta. Energia promienista przebiega natomiast po „promieniach,” t. j. po liniach prostych, wychodzących z cząstki promieniejącej. Zasłona nieprzeźroczysta rzuca cień, określony tymi promieniami.

Własności promieniowania są te same, co światła, które nie jest czem innym, jak jednym z wielu rodzajów promieniowania. Zjawiska promieniowania i światła są tak ważne i rozmaite, że opisem ich szczegółowym zajmować się będziemy w osobnym dziale tej książki. W tem

miejsu wystarczy wzmianka o głównych ich cechach, o ile to jest potrzebne do zrozumienia zjawisk ogrzewania się i ostygnięcia ciała.

Przewodzenie ciepła może odbywać się w ciałach nieruchomych, albo też ciepło może poruszać się razem z materią, w której się znajduje. W tym razie mówimy o unoszeniu (konwekcji) ciepła. Ciepły wiatr, wiejący z okolic ogrzanych, jest przykładem ciała, które poruszając się unosi w sobie ciepło.

59. SZYBKOŚĆ OGRZEWANIA SIĘ I OSTYGANIA. W rozdziale wstępnym nauki o ciepłe poznaliśmy prawo zasadnicze równowagi temperatur, które opiewa tak: wszelkie ciało, otoczone zewsząd ciałami nieprzeźroczystymi, o jednostajnej a niezmiennej temperaturze, ogrzewa się albo oziębia w końcu do temperatury tego otoczenia. Przed ustaleniem się równowagi temperatur ciało odbiera ciepło z otoczenia, jeżeli jest zimniejsze, albo też traci, jeżeli było cieplejsze od otoczenia: jest to zjawisko ruchu ciepła. Zrazu wymiana ciepła odbywa się żywo; w miarę zmniejszania się różnicy temperatury, staje się coraz więcej i więcej powolną — ostatnie drobne resztki różnicy temperatur ustępują dopiero po upływie bardzo długiego czasu.

Miarą tej wymiany ciepła jest szybkość ogrzewania się lub ostygnięcia określona termometrycznie lub kalorymetrycznie, t. j. zmiana temperatury (τ), albo ilość ciepła (q), utracona lub zyskana, przypadająca na jednostkę czasu. Wielkości te określiliśmy dostatecznie w ust. 10. Obecnie wypada rozebrać szczegółowo warunki, od których szybkość ostygnięcia zależy.

W przeważnej liczbie przypadków powierzchnia ciała jest tem miejscem, w którym odbywa się oddawanie albo pobieranie ciepła. Wyjątkowo, jeżeli ciało przepuszcza częściowo promieniowanie (atmosfera ziemi), wewnątrz ciała może w pewnej mierze brać udział w oddawaniu ciepła.

W pierwszym rzędzie należy zwrócić uwagę na przewodzenie ciepła w ciele. W danych warunkach ciała ostygają tem szybciej, im lepiej przewodzą ciepło; wówczas bowiem ciepło dopływa w większej ilości z wnętrza ku powierzchni. Chcąc ciała źle przewodzące ogrzać szybko albo oziębic, należy ich części wewnętrzne zbliżyć ile możności ku powierzchni, t. j. przy danej objętości uczynić powierzchnię możliwie wielką. Cienka blacha ogrzewa się i ostygą prędzej, aniżeli np. kula tej samej objętości. Z tego samego powodu ciała małe ostygają szybciej niż duże, w małych bowiem powierzchnia jest stosunkowo większa w porównaniu z objętością (np. w sześcienniku o krawędzi 1 *cm*, powierzchnia wyraża się liczbą sześć razy większą niż objętość; jeżeli zaś krawędź sześciennika będzie 100 *cm*, wartość tego stosunku spadnie do 0,06. Z miliona

sześcianków centymetrowych, jakie zawierają się w dużym, tylko 58808 znajdują się na powierzchni, pozostałe ukryte są we wnętrzu masy).

Wyobraźmy sobie jakiekolwiek ciało ciepłe *A* (fig. 45), ostygające we wnętrzu osłony *B*, mającej jednostajną i stałą temperaturę, niższą od temperatury ciała. Ciało *A* traci ciepło częścią przez przewodzenie i unoszenie ciepła w otaczającym płynie (np. w powietrzu), częścią przez promieniowanie ku ścianom osłony; rozbierzmy te zjawiska kolejno:

a) Powietrze przylegające do ciała *A*, ogrzewa się, staje się wskutek tego rzadszem i ulata w górę, (pod wpływem ciężkości, stosownie do prawa Archimedesesa), ustępując miejsca powietrzu chłodniejszemu; w zetknięciu ze ścianami osłony *B* prąd ogrzany oddaje ciepło, oziębia się i opada znowu na dół. W ten sposób utrzymuje się nieustanne krążenie powietrza, przenoszące ciepło z ciała cieplejszego do chłodniejszego; ono trwa dopóty, dopóki między ciałami *A* i *B* istnieje choćby najmniejsza różnica temperatur. Strata ciepła, jaką ciało *A* ponosi tą drogą, nie zależy od rodzaju tego ciała; natomiast znaczny wpływ ma jego postać i położenie względem ścian osłaniających. Wszystko, co może ułatwić krążenie powietrza, przyspiesza zarazem ostyganie. Przez rozrzedzenie powietrza we wnętrzu osłony można tę stratę znakomicie zmniejszyć, gdyż do ogrzania mniejszej masy powietrza potrzeba mniej ciepła; nadto, przez rozrzedzenie gazu tarcie wewnętrzne bynajmniej się nie zmniejsza (tom I, ust. 186), przeto ruchliwość rozrzedzonego powietrza staje się nader małą. Wiatry w atmosferze ziemi należą do tego rodzaju prądów, wywołanych przez różnice temperatur, a dążących nawzajem do ich wyrównania.

b) Niezależnie od prądów, powietrze otaczające ciało ostygające działa jako zwyczajny przewodnik, przewodzący ciepło z *A* do *B*. Ilość ciepła, która uchodzi tą drogą z ciała *A* nie jest wielka, gdyż powietrze jest złym przewodnikiem ciepła. Warto jednak wspomnieć, że straty tej nie można zmniejszyć przez rozrzedzenie powietrza w tym stopniu, jaki dają zwyczajne pompy pneumatyczne, albowiem przewodzenie ciepła w gazach nie zależy od gęstości (ust. 67); ono ubywa dopiero w najdoskonalszej próżni, jaką można uzyskać tylko z pomocą pomp rтєciowych.

c) Znaczną wreszcie ilość ciepła (mniej więcej połowę) ciało *A* traci przez promieniowanie ku ścianom *B*. W tym względzie jest to rzeczą



Fig. 45.

niemal obojętną czy wewnątrz osłony B , dokoła ciała A , zawiera powietrze czy jest próżne, powietrze bowiem jest prawie tak przezroczyste jak próżnia. Promieniowanie przenosi ciepło ku ścianom otoczenia, dopóki one są chłodniejsze od ciała A . Po wyrównaniu się temperatur wszelka strata ciepła ustaje. Jednakże nie mamy powodu przypuszczać, jakoby w tych warunkach ciało A utraciło zdolność promieniowania. Aby zrozumieć zjawisko równowagi temperatur, należy uwzględnić, że nie tylko ciało promieniuje ku ścianom, lecz i one nawzajem wysyłają promieniowanie trafiające ciało A . W przypadku tedy równowagi strata ciepła w cieple A , przez promieniowanie, równoważy się zyskiem ciepła otrzymanego wskutek promieniowania od osłony. Jako zysk liczy się tu ilość energii promienistej, którą ciało rzeczywiście zatrzymuje, czyli pochłania; wiadomo bowiem, że niektóre ciała (np. zwierciadła) odrzucają znaczną część promieniowania trafiającego ich powierzchnię, inne znowu (przezroczyste) przepuszczają je nawskróś, pochłaniając tylko w części.

Ostyganie ciała przez promieniowanie jest to więc zjawisko złożone z dwu części: strata ciepła tą drogą równa się różnicy między ciepłem wysłanem ku otoczeniu, a ciepłem z tamtąd jednocześnie pobranem. Pierwsza część przewyższa drugą, ilekroć ciało jest cieplejsze od otoczenia; w przeciwnym razie różnica jest ujemna — ciało ogrzewa się. Wnosimy stąd, że ilość ciepła oddanego w pewnym czasie za pośrednictwem promieniowania powiększa się razem z temperaturą ciała.

W przypadku równowagi temperatur ciało promieniuje tyleż ciepła, ile jednocześnie pochłania. Stąd wynika, iż ciała obficie pochłaniające promieniowanie, muszą mieć zarazem zdolność obfitego wydawania promieni. Ciało szybko ostygające będzie tedy również szybko ogrzewać się, gdy je umieścimy w cieplejszym otoczeniu.

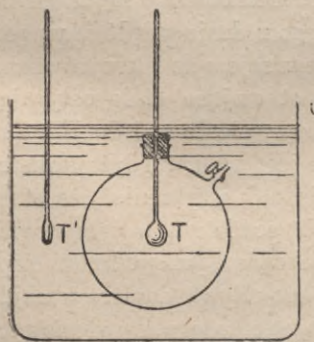


Fig. 46.

DOŚWIADCZENIA. DANE ILOŚCIOWE.

Pomiary szybkości ostygania można wykonywać w dwojaki sposób: termometrycznie albo kalometrycznie. Według pierwszego sposobu spostrzegamy przebieg temperatury ciała ostygającego, w równych odstępach czasu (porówn. ust. 20, fig. 17). Celem oddzielenia promieniowania od wpływu powietrza umieszcza się ciało ostygające w osłonie zamkniętej, z której można wypompować powietrze (fig. 46). Doświadczenie polega na tem, iż w równych, dostatecznie krótkich odstępach czasu zapisuje

się temperaturę termometru T . Jeżeli w pewnej chwili temperatura jest t , a w pobliżu tej temperatury na jedną sekundę przypada spadek temperatury o τ stopni, wówczas τ jest termometryczną, a $m\gamma\tau$ kalorymetryczną szybkością ostygnięcia w owej temperaturze t , wobec danej temperatury otoczenia t' (ust. 20).

Dajmy na to, że chodzi jedynie o stratę ciepła przez promieniowanie. Wtenczas można przyjąć, że szybkość ostygnięcia $m\gamma\tau$ jest proporcjonalna do powierzchni ciała s , gdyż każdy cm^2 promieniuje tę samą ilość ciepła. Doświadczenia okazały, że τ , zatem także $m\gamma\tau$, zależy nie tylko od t , lecz i od t' , tudzież że rodzaj powierzchni promieniającej i powierzchni otoczenia mają znaczny wpływ na wartość szybkości ostygnięcia: gładkie powierzchnie metalowe ostygają najwolniej, najszybciej zaś powierzchnie okopcone, okryte sadzą.

Dokładne pomiary szybkości ostygnięcia wykonywali naprzód Dulong i Petit. Rozbierając liczby uzyskane przez nich Stefan znalazł prostą zależność między temperaturą ciała a ilością ciepła, które ono wydaje w jednostce czasu przez promieniowanie. Okazało się mianowicie, że ciepło to jest w przybliżeniu proporcjonalne względem czwartej potęgi t , zw. bezwzględnej temperatury ciała, t. j. względem temperatury liczonej od -273° . Nadto ono jest proporcjonalne względem powierzchni s ciała. Oznaczając tedy przez ϵ współczynnik zależny od rodzaju powierzchni promieniającej, możemy ciepło wypromieniowane w jednostce czasu przedstawić wzorem: $\epsilon s (t + 273)^4$. Liczbę ϵ nazwiemy współczynnikiem emisji. W nauce o promieniowaniu okazemy, że ϵ jest proporcjonalne względem t , zw. zdolności absorbcyjnej ciała promieniającego, t. j. względem ułamka, który okazuje, jaką część promieniowania padającego na powierzchnię ciała uważane pochłania. Stosunek współczynnika emisji ϵ do zdolności absorbcyjnej a posiada tedy tę samą dla wszystkich ciał wartość:

$$\frac{\epsilon}{a} = E.$$

E jest to widocznie współczynnik emisji takiego ciała, którego zdolność absorbcyjna a równa się jedności, t. j. które pochłania całkowicie promieniowanie padające na nie. Ciało takie nazywa się „doskonale czarne”; takiem jest w przybliżeniu sadza, jak to okazuje następująca tablica:

ZDOLNOŚĆ ABSORBCYJNA W ZWYCZAJNEJ TEMPERATURZE W OBEC PROMIENI CIEMNYCH.

Ciało dosk. czarne	1,00
Sadza	0,91
Szkło	0,89
Wapno	0,76
Platyna	0,32
Żelazo polerowane	0,23
Srebro polerowane	0,05

Ciepło wypromieniowane w jednostce czasu można tedy wyrazić przez:

$$asE(t + 273)^4.$$

Aby ocenić ostygnięcie ciała trzeba jednak uwzględnić, że ono promieniując samo, pochłania jednocześnie promieniowanie przesłane mu przez otoczenie. Dajmy nato, że ciałem ostygającym jest kula umieszczona w obszernej bani (jak na fig. 46), niezawierającej powietrza i oziębianej stale do temperatury t' . Przypuśćmy na chwilę, że temperatura kuli jest również t' . W tym razie istnieje równowaga temperatury. Jednakże kula promieniuje w sekundzie $asE(t' + 273)^4$ jednostek ciepła, według powyższego prawa Stefana. Wnosimy przeto, że tyleż ciepła musi jednocześnie pochłaniać z promieni przesłanych jej przez otoczenie. Jeżeli ogrzejemy (albo oziębimy) kulę do temperatury t , różnej od temperatury otoczenia, wtenczas równowaga zysków i strat ciepła przestanie istnieć. Kula wydaje teraz $asE(t + 273)^4$, odbiera natomiast tyleż jak pierwiej, gdyż promieniowanie otoczenia nie zmieniło się. Przypuszczamy tu, że przez ogrzanie zdolność absorbcyjna kuli nie zmieniła się, co wolno uczynić, jeżeli ogrzanie nie jest zbyt wielkie. Ostatecznie więc strata ciepła, którą kula ponosi w jednostce czasu, t. j. szybkość ostygnięcia będzie:

$$q = asE[(t + 273)^4 - (t' + 273)^4].$$

Wartość stałej E wyznaczył Lehnbach za pomocą drugiego sposobu badania szybkości ostygnięcia, który nazwaliśmy kalorymetrycznym. We wnętrzu próżnej bani, ogrzewanej do $+100^{\circ}$, znajdowała się okopcona kula szklana, napełniona lodem. Kula, mająca stale temperaturę 0° , odbiera ustawicznie ciepło od osłony, a ilość lodu topniejącego w sekundzie daje bezpośrednio szybkość ogrzewania się, t. j. q . Doświadczenie okazało, że każdy cm^2 powierzchni kuli pochłaniał w sekundzie 0,0153 kaloryi gramowych. Zważywszy, że zdolność absorbcyjna sady wynosi 0,91, mamy:

$$\frac{q}{s} = 0,0153 = 0,91 \cdot E [(373)^4 - (273)^4], \text{ skąd wypada:}$$

wartość współczynnika emisji ciała czarnego w kaloryach gramowych:

$$E = 1,21 \times 10^{-12}.$$

60. PRZEWODNICTWO ZEWNĘTRZNE. Ciało ostygające na otwartem powietrzu traci ciepło zarówno przez promieniowanie, jak przez wpływ powietrza otaczającego. Pierwszą z tych strat możemy obliczyć jak okazano w poprzedzającym ustępie, według przybliżonego wzoru:

$$q' = 1,21 \times 10^{-12} \cdot as [(t + 273)^4 - (t' + 273)^4] \text{ kalor. gr. na sekundę.}$$

Przypuśćmy, że ciało ostygające jest nieznacznie cieplejsze od otoczenia; oznaczmy nadwyżkę temperatury przez ϑ , więc: $t = t' + \vartheta$; jeżeli rozwiniemy czwartą potęgę dwumianów, a opuścimy w rozwinięciu drugą i wyższe potęgi ułamka $\vartheta : t + 273$, jako wielkości bardzo małe, znajdziemy:

$$q' = 1,21 \times 10^{-12} \cdot a s \cdot 4\vartheta (t' + 273)^3.$$

Podstawiawszy naprzykład za t' zwyczajną temperaturę powietrza (około 20°) otrzymamy:

$$q' = \frac{sa\vartheta}{8214}$$

kaloryi gramowych w sekundzie.

Trudniej jest napisać wzór ogólny na ciepło q'' , utracone przez uniesienie i przewodzenie w powietrzu, ono jest bowiem zależne od postaci i położenia ciała ostygającego. Jeżeli chodzi tylko o uzyskanie przybliżonego wyobrażenia o ilości ciepła utraconego tą drogą przez ciało ostygające na otwartem powietrzu, wówczas można użyć wzoru:

$$q'' = 0,00015 \cdot s \vartheta,$$

wyprowadzonego z doświadczeń nad ostyganiem w powietrzu. Całkowita tedy strata ciepła w sekundzie będzie:

$$q = q' + q'' = s \left(\frac{a}{8214} + 0,00015 \right) \vartheta.$$

Napiszemy to krótko

$$q = h \cdot s \cdot \vartheta.$$

Spółczynnik h nosi nazwę przewodnictwo zewnętrzne. Jest to strata (albo zysk) ciepła na centymetr kwadratowy powierzchni i sekundę, gdy różnica temperatur ciała ostygającego i otoczenia jest jeden stopień. Liczba ta, ściśle biorąc, nie jest stałą fizyczną, właściwą danemu rodzajowi materji; wartość jej zależy od wielorakich okoliczności, od postaci i temperatury ciała i otoczenia, od gęstości i rodzaju otaczającego gazu i t. p. To też wzór powyższy służy tylko do przybliżonego obliczenia szybkości ostygania. Wyraża on prawo, dostrzeżone już przez Newtona: gdy różnice temperatur są małe, szybkość ostygania (albo ogrzewania się) jest proporcjonalna względem nadwyżki temperatury ciała nad temperaturą otoczenia.

61. WPEŁYW CIEPŁA WŁAŚCIWEGO. Szybkość ostygnięcia kalometryczna (q), t. j. ilość ciepła oddawanego ciałom otaczającym w jednostce czasu, zależy od temperatur t i t' i od rodzaju powierzchni, na której wymiana ciepła się odbywa. Jeżeli powierzchnia ta nie jest przezroczystą, wówczas rodzaj materii znajdującej się wewnątrz niema wpływu na szybkość ostygnięcia. Inaczej zachowuje się szybkość ostygnięcia termometryczna (τ). Ciało mające masę m , a ciepło właściwe γ , utraciwszy q jednostek ciepła ostyga o

$$\tau = \frac{q}{m\gamma}$$

stopni. Różne ciała ostygają tedy tem szybciej, im mniejsze mają ciepło właściwe i mniejszą gęstość. Litr wody np. utraciwszy w minucie 2000 kaloryi gr. ostygnie o $2000 : 1000 = 2^\circ$; alkohol zaś, ostygając w tem samym naczyniu, oziębi się w tychże warunkach o $2000 : 1000 \cdot 0,79 \cdot 0,6$, t. j. przeszło 4° . Blaszane flaszki napełnione gorącą wodą bywają niekiedy używane do ogrzewania, jako zbiorniki ciepła, utrzymujące przez długi czas wysoką temperaturę, z powodu znacznej wartości ciepła właściwego wody. Znaczenie wody (morza, jezior) w przyrodzie jest z tego powodu nader doniosłe. W klimacie morskim zmiany temperatury są mniejsze, mniej krańcowe, a powolniejsze, niż w lądowym; woda jest leniwą w zmianach temperatury, pochłonawszy dużo ciepła ogrzewa się prawie 5 razy mniej, aniżeli ląd suchy. Woda ogrzana jest zarazem bogatym zbiornikiem ciepła; korzystając z tego ogrzewa się niekiedy budynki wodą gorącą, krążącą w rurach.

Z A D A N I A.

118) Naczynie z cienkiej polerowanej blachy żelaznej, pojemności 1 l, mające powierzchnię 500 cm^2 , napełnione wodą, ostyga w otoczeniu o temperaturze 20° . Obliczyć stratę ciepła w sekundzie wskutek promieniowania, gdy temperatura wody wynosi 100° , 50° , albo 0° .

Odp. Z wzoru Stefana wypada: 1,668; 0,488; $-0,252$ kaloryi gramow. (wzór Newtona daje natomiast: 1,12; 0,42; $-0,28$).

119) Obliczyć w przybliżeniu całkowitą stratę ciepła w sekundzie (wskutek promieniowania i wpływu powietrza) w powyższych trzech przypadkach, tudzież wartość przewodnictwa zewnętrznego.

Odp. $1,668 + 6 = 7,7$; 2,8; $-1,8$; $\lambda = 0,000192$; 0,000187; 0,000180.

120) Obliczyć szybkość ostygnięcia (termometryczną) tegoż naczynia w stopniach na minutę. *Odp.* 0,46; 0,17; $-0,11$.

121) Ile ciepła powinno dostarczać ognisko, na którym możnaby zagotować wodę w powyższem naczyniu? *Odp.* Conajmniej 7,7 kaloryi gramowych w sekundzie.

122) Jaką temperaturę uzyska woda (w tem samym naczyniu) jeżeli ognisko dostarczać będzie połowę tej ilości ciepła?

$$\text{Odp. } 0,000188 \times 500 \times (t - 20) = 3,85; \quad t = 61^{\circ}.$$

123) Toż samo naczynie napełniłszy lodem. Ile lodu stopi się w godzinie.

$$\text{Odp. } \frac{1,8 \times 3600}{80,7} = 80 \text{ gramów.}$$

124) Termometr mający bańkę okopconą kulistą 4 cm średnicy, umieszczono w próżnej przezroczystej bani i wystawiono na promienie słoneczne. Termometr wskazywał 60° , podczas gdy temperatura powietrza (w cieniu) i ciał otaczających była 20° . Obliczyć ilość ciepła, której dostarczały wówczas promienie słoneczne w sekundzie, na centymetr kwadratowy powierzchni prostopadłej do promieni.

Odp. Na termometr pada snop promieni o przecięciu $4\pi \text{ cm}^2$, termometr pochłania 91% dostarczonego przez nie ciepła i rozgrzewa się dopóty, dopóki jego własne promieniowanie nie zrównoważy się z ciepłem odbieranem od słońca. Promieniowanie własne termometru jest: $1,21 \times 10^{-12} \cdot 0,91 \cdot 16\pi [(333)^4 - (293)^4] = 0,27$ kaloryi gramowych w sekundzie. Szukana wartość wynosi więc: $\frac{0,27}{0,91 \cdot 4\pi} = 0,02$ kaloryi gramowych na cm^2 , w sekundzie.

125) Obliczyć przybliżoną temperaturę, którąby w tym dniu wskazywał termometr o bańce kulistej, wystawionej na promienie słoneczne, gdyby był otoczony powietrzem (przewodnictwo zewnętrzne $h = 0,000328$).

$$\text{Odp. } \frac{1}{4} s \times 0,02 \times 0,91 = s \times 0,000328 (t - 20) \cdot t = 34^{\circ}.$$

126) Drucik węglowy w lampce elektrycznej żarowej, umieszczony w próżnej bańce szklanej (temp. bańki = 60°), żarzy się pod wpływem prądu elektrycznego, który dostarcza mu stale po 60 Joule'ów (tom I, str. 191) energii w sekundzie. Obliczyć przybliżoną temperaturę węgla, wiedząc, że powierzchnia jego wynosi $0,7 \text{ cm}^2$.

$$\text{Odp. } \frac{60}{9,81 \cdot 0,433} = 1,21 \cdot 10^{-12} \cdot 0,91 \cdot 0,7 [(t + 273)^4 - 333^4];$$

$$t = 1800^{\circ}.$$

127) Ciało ogrzane, którego powierzchnia mierzy $s \text{ cm}^2$, masa i ciepło właściwe są m i c , zaś h oznacza przewodnictwo zewnętrzne, ostyga w otoczeniu chłodniejszym. Z początku ciało jest o ϑ stopni cieplejsze od otoczenia. Obliczyć ile wynosić będzie zwyżka temperatury ciała (= ϑ') po upływie t sekund, w przypuszczeniu, że ostygnięcie postępuje według prawa Newtona.

Odp. Podzielmy czas t na n okresów τ , tak krótkich, żeby w ciągu każdego z nich zmienność temperatury ciała była nieznaczna. Będzie tedy $t = n\tau$. W ciągu pierwszego okresu ciało traci $hs\vartheta\tau$ jednostek ciepła, wskutek czego temperatura jego spada o małą ilość $\frac{hs\vartheta\tau}{mc}$. Z końcem pierwszego okresu wyżka temperatury wynosi tedy $\vartheta_1 = \vartheta - \frac{hs\vartheta\tau}{mc} = \vartheta \left(1 - \frac{hs\tau}{mc}\right)$. W ciągu drugiego okresu ubytek temperatury wynosi podobnie: $\frac{hs\vartheta_1\tau}{mc}$; z końcem tego okresu drugiego znajdziemy więc wyżkę temperatury: $\vartheta_2 = \vartheta_1 \left(1 - \frac{hs\tau}{mc}\right)$, albo, podstawivszy na ϑ_1 obliczoną pierwej wartość: $\vartheta_2 = \vartheta \left(1 - \frac{hs\tau}{mc}\right)^2$. Licząc w ten sposób dalej otrzymamy z końcem czasu t , to jest z końcem n -go okresu wyżkę temperatury: $\vartheta' = \vartheta \left(1 + \frac{hs\tau}{mc}\right)^n$. Biorąc logarytmy naturalne obu stron tego równania znajdujemy: $\log \vartheta' = \log \vartheta + n \log \left(1 - \frac{hs\tau}{mc}\right)$. Wiadomo, że logarytm naturalny jedności, pomniejszonej o jakąkolwiek, byle niezmiernie małą liczbę, jest ujemny, a jego wartość liczebna równa się tej właśnie liczbie. Zważywszy, że τ jest z założenia niezmiernie małe, możemy napisać $\log \left(1 - \frac{hs\tau}{mc}\right) = -\frac{hs\tau}{mc}$. Nadto należy w równaniu poprzednim podstawić $n = \frac{t}{\tau}$; to daje: $\log \vartheta' = \log \vartheta - \frac{hs}{mc} \cdot t$. Wprowadziwszy tu zamiast naturalnych dogodniejsze do rachunku logarytmy dziesiętne (t. I, str. 356, w przypisku) otrzymamy następujące równanie wyrażające bieg temperatury ciała ostygającego:

$$\text{Log } \vartheta' = \text{Log } \vartheta - 0,4342945 \frac{hs}{mc} \cdot t.$$

62. PRZEWODZENIE CIEPŁA. W celu bliższego określenia warunków, od których zależy przewodzenie ciepła, rozważmy następujący przykład. Pręt metalowy AB (fig. 47), zanurzony jednym końcem w tłuczonym lodzie, ogrzewamy na drugim

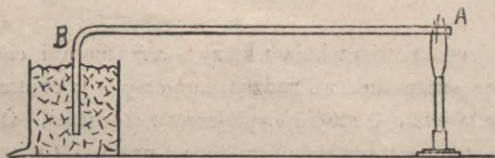


Fig. 47.

drugim końcu w płomieniu, albo w jakikolwiek inny sposób. Dajmy na to, że z początku temperatura całego pręta była 0° . Pod wpływem płomienia na-

stąpi natychmiast zmiana temperatury: naprzód podnosi się temperatura końca ogrzewanego; stopniowo ogrzewają się części odległe od płomienia, a jednocześnie temperatura końca ogrzewanego wzrasta w dalszym ciągu; koniec przeciwny zachowuje jednak stale temperaturę 0° . Jest to okres temperatur zmiennych, okres rozgrzewania się przewodnika. W okresie tym temperatura każdej części pręta podnosi się: najwcześniej i najwięcej na końcu ogrzewanym, w innych częściach tem później i tem mniej im bardziej są oddalone od płomienia.

Z pobieżnej obserwacji możnaby wnosić, że wzrost temperatury rozchodzi się wzdłuż pręta z pewną określoną szybkością, t. j. że w częściach oddalonych od płomienia wpływ ciepła przez pewien czas wcale się nie objawia, a dopiero po upływie tego czasu temperatura zaczyna się podnosić. Tak istotnie przedstawi się nam to zjawisko, gdy będziemy próbowali temperatury ręką, albo jakim nie dość czułym termoskopem. Wystarczy jednak użyć termoskopu bardziej czułego aby się przekonać, że w tym razie nie ma mowy o jakiegokolwiek stałej prędkości przewodzenia. Im czulszy będzie przyrząd, tem wcześniej wykaże zmianę temperatury w częściach oddalonych od źródła ciepła. Pierwsze ślady ogrzania rozbiegają się tedy po całym pręcie w niezmiernie krótkim czasie; stopniowo zmiany stają się wszędzie coraz znaczniejsze, zawsze jednak będą one najwydatniejsze i objawią się najwcześniej w pobliżu tego miejsca, gdzie wprowadzamy ciepło.

W zjawisku przewodzenia ciepła niema tedy stałej i określonej szybkości, jaką okazują np. fale (głos, promieniowanie). Jeżeli mówi się niekiedy o szybkości przewodzenia zmian temperatury, to może się to odnosić tylko do pewnych określonych zmian, np. do takich, jakie można odczuć dotknięciem. Zjawiska tego rodzaju, jak przewodzenie ciepła, nie mające określonej szybkości rozchodzenia się w materji, zmiany, których pierwsze oznaki rozbiegają się niezmiernie szybko na znaczne odległości, a następnie potrzebują znacznego czasu aby się wzmocniły przez dalszy napływ od miejsca, w którym działa pobudka — określamy ogólną nazwą dyfuzji, albo przenikania. Podobnie jak ciepło w przewodnikach, przenika np. wyskok w wodzie, albo prąd elektryczny w telegraficznym kablu podmorskim i t. p.

63. PRĄD CIEPŁA. Zmiany temperatury w przewodniku, o których była wyżej mowa, dążą jednak do pewnego kresu. Po upływie dłuższego, albo krótszego czasu — zależnie od rodzaju pręta — ogrzewany koniec *A*, (fig. 47) dojdzie do pewnej wysokiej temperatury i zachowa ją nadal bez zmiany. Drugi koniec będzie miał ciągle temperaturę lodu topniejącego, a w przecięciach pośrednich pręta temperatury ustalą się

również, tem wyższe, im bliżej płomienia. Ile czasu upłynie, zanim temperatury się ustalą, tego znowu nie można jedną liczbą określić: im dokładniej badać będziemy zmiany, im czulszych termoskopów użyjemy, tem dłużej wypadnie czekać na to ustalenie się.

Zjawisko, które wówczas nastąpi, nazwiemy stałym prądem ciepła. Przekonamy się bowiem, iż od chwili ustalenia się temperatur, lód u końca chłodnego topić się będzie z jednostajną szybkością. Płomień, źródło ciepła, udziela ciepła na jednym końcu, lód odbiera je na drugim, a pręt sam jest to przewodnik, który przewodzi ciepło. Pewną zawilgość wprowadza tu fakt, że nie wszystko ciepło wprowadzone w pewnym czasie w koniec gorący, dostaje się do lodu; każda bowiem część powierzchni pręta, o ile stała się cieplejszą od otoczenia, traci ciepło przez promieniowanie, przez przewodzenie w powietrzu i przez unoszenie ciepła. Obok przewodzenia wewnątrz pręta należy tedy mieć na względzie przewodnictwo zewnętrzne (ust. 60).

Za miarę prądu ciepła, w któremkolwiek przecięciu poprzecznym pręta, przyjmuje się tę ilość ciepła, która przechodzi przez przekrój w jednostce czasu. Jeżeli prąd jest stały, wówczas w każdej jednostce czasu przechodzi ta sama ilość; ilość ciepła przewodzonego jest w tym przypadku proporcjonalna względem czasu trwania prądu.

64. SPAD TEMPERATURY. Przyczyną prądu ciepła w omawianem doświadczeniu jest różnica temperatur końców pręta. Ciepło dąży od miejsca cieplejszego ku chłodniejszemu; prąd ustaje, gdy niema różnicy temperatur, prąd rośnie, gdy różnica ta się wzmacza. Jednakże, aby określić warunki, od których zależy wartość prądu ciepła, nie dość jest

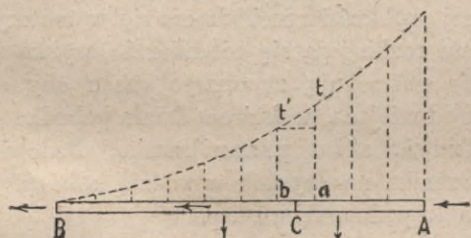


Fig. 48.

uważać samą różnicę temperatur, nadto należy uwzględnić długość pręta, t. j. odległość tych miejsc, w których ta różnica działa. Przy danej różnicy temperatur końców krótki pręt przewodzi więcej ciepła niż długi. W tej mierze zachodzi pewne podobieństwo prądu ciepła do prądu cieczy w wąskiej rurze: im dłuższa jest rura, tem słabszy prąd powstanie pod wpływem danej zwyżki ciśnienia.

Stosunek różnicy temperatur w dwu miejscach, do ich odległości nazywamy spadem temperatury. Weźmy pod uwagę dwa punkty *a* i *b* (fig. 48) leżące po obu stronach dowolnego przekro-

Stosunek różnicy temperatur w dwu miejscach, do ich odległości nazywamy spadem temperatury. Weźmy pod uwagę dwa punkty *a* i *b* (fig. 48) leżące po obu stronach dowolnego przekro-

ju C , w bardzo małej od siebie i od przekroju odległości. Stosunek różnicy temperatur $t - t'$ w tych punktach do długości linii ab uważać będziemy jako spad temperatury panujący w przekroju C .

Doświadczenie okazało, że wszystkie zjawiska z zakresu przewodzenia ciepła dają się wytłumaczyć co do jakości i ilości na podstawie następującego zasadniczego prawa: prąd ciepła jest (z wielkiem przybliżeniem) proporcjonalny względem spadku temperatury w każdym przekroju przewodnika. Na podstawie tego prawa fizyk francuski Fourier¹⁾ zbudował teorię ogólną przewodzenia ciepła i zastosował ją do rozlicznych przykładów w pomnikowym dziele: *Théorie analytique de la chaleur* (w r. 1822).

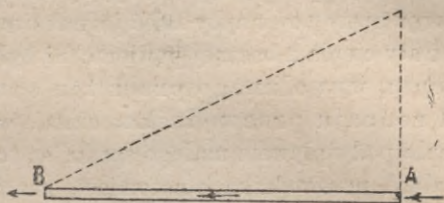


Fig. 49.

Rozważmy raz jeszcze w świetle tegoż prawa zjawisko przewodzenia ciepła w pręcie (fig. 47). Jeżeli po ustaleniu się prądu wymierzmy temperatury w kilkunastu przekrojach pręta, a wyniki pomiarów przedstawimy na rysunku jako rzędne (według jakiegokolwiek skali, np. $1^{\circ} = 1 \text{ cm}$) otrzymamy krzywą tej postaci, jak widać na fig. 48. Stromość tej linii w któremkolwiek miejscu wyobraża widocznie spad temperatury w odpowiednim przekroju. Pomiarzy tego rodzaju robiono wielokrotnie (Despretz 1822); przekonano się, że od końca gorącego A ku zimnemu B stromość tej linii zmniejsza się stopniowo. Tak być powinno, gdyż prąd ciepła, proporcjonalny względem spadku temperatury, staje się tem słabszy, im bliżej ku zimnemu końcowi — po drodze bowiem prąd gubi się częściowo wskutek utraty ciepła na powierzchni. Gdyby można było ująć prąd w powłokę nieprzenikliwą dla ciepła, albo usunąć przewodnictwo zewnętrzne jakim innym sposobem, wtenczas prąd ciepła miałby tę samą wartość we wszystkich przekrojach, przeto i spad temperatury byłby jednostajny, jak to wyobraża fig. 49.

W tym przypadku idealnym prąd ciepła byłby wprost proporcjonalny względem pola przekroju poprzecznego pręta. Widoczną jest bowiem rzeczą, że pręt o przekroju $2, 3 \dots n$ razy większym przewodziłby tyleż ciepła, co wiązka złożona z $2, 3 \dots n$ jednakowych prętów. Proporcjonalność prądu względem przekroju stosuje się w ogóle zawsze, gdy niema bocznej utraty ciepła.

¹⁾ Czyt. Furje.

65. WPŁYW RODZAJU PRZEWODNIKA. Wykonajmy doświadczenie opisane w ust. 62 (fig. 47) ponownie, zmieńmy jednak rodzaj pręta. Zbadajmy np. pręty srebrne, miedziane, żelazne i t. p. dokładnie jednakowych rozmiarów, jednakowo ogrzewane. Po ustaleniu się temperatur okazały się znaczne bardzo różnice w ilości lodu topniejącego, pomimo jednakowego spadku temperatury, i jednakowego przekroju prętów. (Ścisłe biorąc pręty powinnyby mieć jednakowe powierzchnie, np. srebrzone, aby i straty ciepła z bocznej powierzchni były jednakowe). Wartość prądu ciepła, wywołanego przez ten sam spadek temperatury, zależy od rodzaju przewodnika; ciała, w których powstaje obfity prąd ciepła pod wpływem małego spadku, są to dobre przewodniki ciepła; w złych przewodnikach natomiast, znaczniejsze prądy powstają dopiero pod działaniem bardzo znacznych spadków.

Wszystkie ciała są przewodnikami; różnią się jednak ilościowo dobrocią przewodnictwa.

Przybliżone porównanie różnych materiałów pod względem zdolności przewodzenia ciepła można wykonać w prostszy sposób, przyrządem opisanym przez Ingenhousza. W bocznej ścianie blaszanej skrzynki (fig. 50) osadzone są końce kilku prętów jednakowej grubości, wetknięte przez korki: miedziany, cynkowy, żelazny, ołowiany, szklany i drewniany. Wszystkie pręty są pokryte warstewką wosku.

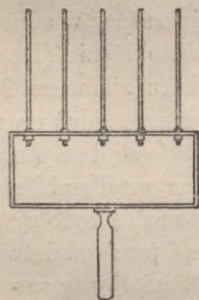


Fig. 50.

Napełniwszy skrzynkę wrzącą wodą, obaczmy, że wosk zaczyna się topić na końcach ciepłych. Gdy temperatury prętów się ustalą, temperatura 64° (topnienia wosku) na pręcie drewnianym ustali się w punkcie leżącym niemal tuż obok ściany gorącej; to oznacza spadek temperatury (od 100° do 64°) nadzwyczaj stromy. Na innych prętach granica, do której wosk się stopił będzie posunięta znacznie dalej; na miedzianym pręcie pospolicie nie znajdziemy jej wcale — wosk będzie stopiony na całym pręcie. Oddalenie tej granicy od ściany

ogrzejanej pozwala ocenić dobroć przewodnictwa. Jeżeli na jednym z tych prętów granica jest wysunięta, dajmy na to, 3 razy dalej niż na drugim, to pierwszy wyprowadza ze skrzynki i rozprasza w powietrzu 3 razy obfitszy prąd ciepła niż drugi (bo rozprasza na powierzchni 3 razy większej); jednakże on przewodzi ten prąd pod wpływem 3 razy mniejszego spadku temperatury — przeto jest $3 \times 3 = 9$ razy lepszym przewodnikiem.

Kryształy (z wyjątkiem należących do układu równoosiowego) przewodzą ciepło w ogóle nie jednakowo w różnych kierunkach. Fig. 51 wyobraża płytkę

gipsu krystalicznego, pokrytą cienką warstwą wosku i ogrzewaną w punkcie O za pomocą gorącego drutu. Granica stopionego wosku ma postać elipsy; dłuższa jej oś wskazuje kierunek, w którym płytka przewodzi najlepiej. Podobne różnice w przewodnictwie okazują, obok kryształów, inne też ciała (różnokierunkowe, postaciowe) mające rozmaitą w różnych kierunkach budowę; drzewo np. przewodzi ciepło w kierunku włókien 3 razy lepiej, niż w kierunkach prostopadłych do pnia.

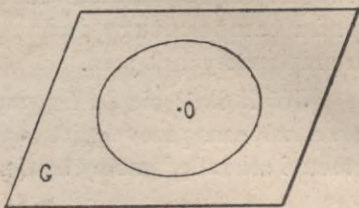


Fig. 51.

66. PRZEWODNICTWO WŁAŚCIWE. Aby uzyskać liczbową miarę dobroci przewodnictwa różnych ciał, niezamąconą zjawiskami nie mającymi bezpośredniego związku z przewodzeniem ciepła (np. przewodnictwem zewnętrznym), weźmy pod uwagę przewodnik w postaci rozległej ściany, z jednolitego materiału, ograniczonej równoległymi płaszczyznami AB i CD (fig. 52). Strona AB niechaj będzie ogrzewana stale do temperatury t ; temperaturę niższą, również stałą, drugiej powierzchni CD , oznaczmy przez t' . Po upływie czasu wystarczającego do ustalenia się temperatur we wszystkich warstwach między AB i CD otrzymamy stały prąd ciepła, dążący od strony cieplejszej ku chłodniejszej, jak wskazują strzałki na rysunku. We wszystkich przecięciach ściany równoległych do AB i CD , prąd ma tę samą wartość, (albowiem nie gubi się on przez stratę na zewnątrz) przeto i spadek temperatury jest stały (ust. 64), jak to widać na dolnej części rysunku; wartość tego spadku jest $\frac{t-t'}{l}$, gdzie l oznacza grubość ściany.

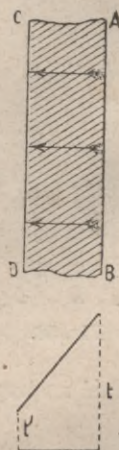


Fig. 52.

Oznaczmy przez Q ilość kalorii gramowych ciepła, które uważany prąd przewodzi przez ścianę, od strony cieplejszej ku chłodniejszej w przeciągu czasu ϑ sekund. Pamiętając, że prąd jest proporcjonalny względem spadku temperatury i względem pola przekroju, dalej, że Q , dzięki stałości prądu, jest proporcjonalne względem czasu ϑ , możemy wszystkie te zależności ująć w następujące równanie:

$$(1) \quad Q = k \cdot \frac{t-t'}{l} \cdot s \cdot \vartheta;$$

s (centym. kwadratowych) oznacza tu pole ściany, t. j. powierzchnię AB lub CD ; k jest stałą, zależną od rodzaju materii przewodzącej. Tę

stałą nazywamy przewodnictwem cieplnym właściwym. Równanie powyższe okazuje, że miarą tego przewodnictwa jest ilość ciepła przechodząca w sekundzie przez pole 1 cm^2 pod działaniem spadu temperatury jednego stopnia na centymetr, w kierunku prostopadłym do pola.

Jeżeli ilość ciepła liczymy zwyczajnym sposobem, na kalorye gramowe, wówczas przewodnictwo właściwe wyraża się w „gramach na centymetr i sekundę,” mamy bowiem: $Q = \text{masa wody} \times \text{ilość stopni}$, przeto:

$$k = \frac{Q \cdot l}{(t - t') \cdot s \cdot \Phi} = \frac{\text{gramy} \times \text{stopnie} \times \text{centymetry}}{\text{stopnie} \times \text{centym. kwadrat.} \times \text{sekuundy}} = \frac{\text{gr.}}{\text{cm. sek.}}$$

Aby okazać jak należy stosować równanie powyższe, obliczmy następujące zadanie. Weźmy pod uwagę ścianę rozległą, złożoną z trzech płyt przylegających do siebie: miedzianej, żelaznej i drewnianej (fig. 53); grubość każdej płyty = $5 \text{ mm} = 0,5 \text{ cm}$. Powierzchnia zewnętrzna miedzi, AB , ogrzewana jest stale do 100° , powierzchnia drzewa CD do 60° . Pytamy, jak są rozmieszczone temperatury we wnętrzu tej ściany, tudzież ile ciepła przechodzi przez nią w sekundzie, w przypadku stałego prądu?

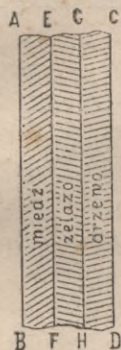


Fig. 53.

Wartości przewodnictwa właściwego miedzi, żelaza i drzewa, jak wykazuje tablica pomieszczona na końcu ustępu są: 1,04; 0,16; 0,0001. Oznaczmy przez t spólną temperaturę miedzi i żelaza, w płaszczyźnie zetknięcia EF ; t' niech oznacza temperaturę na granicy GH żelaza i drzewa. Zważywszy, że prąd ciepła ma jednakową wartość we wszystkich trzech płytach, możemy go wyrazić na trzy sposoby (według wzoru 1):

$$\text{w miedzi } Q = 1,04 \frac{100 - t}{0,5}$$

$$\text{w żelazie } Q = 0,16 \frac{t - t'}{0,5}$$

$$\text{w drzewie } Q = 0,0001 \frac{t' - 60}{0,5}$$

na centymetr kwadratowy płyty i na sekundę.

Z tych równań okazuje się bezpośrednio, że spadki temperatury w trzech płytach mają się odwrotnie jak ich przewodnictwa, a więc jak $\frac{1}{1,04} : \frac{1}{0,16} : \frac{1}{0,0001}$, t. j. 0,96 : 6,25 : 10000. Podzieliwszy w tym stosunku

różnicę temperatur po obu stronach płyty ($100 - 60 = 40^\circ$) znajdziemy: $t = 99,996^\circ$, $t' = 99,97^\circ$; okazuje się więc, że obie strony płyty miedzianej różnią się zaledwie o $0,004^\circ$, płyty żelaznej o $0,025^\circ$, drewnianej zaś o $39,97^\circ$. Liczby te uwydatniają jasno różnicę zdolności przewodzenia ciepła w złych i dobrych przewodnikach: do przepędzenia tego samego prądu ciepła przez drzewo potrzeba 10000 razy większego spadku temperatury, niż w miedzi. W dobrych przewodnikach trudno jest utrzymać znaczniejsze spadki temperatury, obfity prąd ciepła wyrównywa je bardzo szybko.

Okoliczność ta tłumaczy wiele znanych zjawisk. Wzdłuż prętów lub drutów miedzianych można prowadzić ciepło na znaczniejsze odległości. — Podczas mrozu przedmioty metalowe wydają się za dotknięciem bardzo zimne; drzewo, wełna i t. p. nie sprawiają tego wrażenia. W metalu, odprowadzającym obficie ciepło z dłoni, wytwarza się bardzo mały spadek temperatury; metal sam mało co się rozgrzewa, dłoń oziębia się tedy niemal do pierwotnej temperatury metalu. Drzewo albo wełna, równie zimne jak metal, muszą natomiast wytworzyć spadek bardzo znaczny; w miejscu dotknięciem ogrzewają się niemal do temperatury dłoni. Przeciwnie ma się rzecz w temperaturze wysokiej: dobre przewodniki parzą, złe wydają się chłodniejszymi. Papier owinięty ściśle na metalu nie zapala się w płomieniu, na drzewie zwęglą się. Siatka metalowa włożona poziomo w płomień gazowy przecina go; nad siatką gaz nie płonie, gdyż siatka odwodzi szybko i rozprasza ciepło. Można również zapalić gaz nad siatką, a płomień nie przejdzie na drugą stronę (lampa górnicza Davy'ego).

TABLICA PRZEWODNICTWA WŁAŚCIWEGO CIEPLNEGO.

(w gramach na centymetr i sekundę).

Srebro	1,15	Kwarc (równol. do osi)	0,03
Miedź	1,04	„ (prostop. do osi)	0,02
Złoto	0,8	Piaskowiec	0,006
Cynk	0,30	Wapień	0,005
Mosiądz	0,27	Lód	0,005
Żelazo 0°	0,21	Szkle	0,002
„ 100°	0,16	Cegła	0,0017
Stal mięka	0,11	Korek	0,0007
„ twarda	0,06	Śnieg	0,0005
Platyna	0,12	Parafina	0,0006
Ołów	0,08	Opilki żelazne	0,0004
Nowe srebro	0,08	Kauczuk	0,0004

Drzewo jodł. równ. do wł.	0,0003	Alkohol	0,0005
Piasek miałki	0,0001	Eter	0,0004
Trociny	0,0001	Nafta	0,0004
Drzewo jodł. prost. do wł.	0,0001		
Piłsń, róg, воск	0,00009	Wodór 0°	0,00032
Bawełna, wata, pierze	0,00004	„ 100°	0,00041
		Powietrze 0°	0,000056
Rtęć	0,015	„ 100°	0,000071
Woda 0°	0,0012	Bezwodnik węgl. 0°	0,00003
„ 24°	0,0014		

Wyżej mówiliśmy o niektórych zastosowaniach dobrych przewodników. Ważniejsze a bardziej różnorodne są zastosowania przewodników złych; używamy ich wszędzie, gdzie chodzi o zabezpieczenie się od zimna albo od gorąca. Najgorszymi przewodnikami są gazy, zwłaszcza jeżeli zalegają w ciasnych szczelinach, w których krążenie jest utrudnione, a wskutek tego unoszenie ciepła nie może swobodnie działać. Do najgorszych należą tedy ciała, przewodzące same przez się źle, a złożone z licznych drobnych części, między którymi zalega powietrze, jak futro, wata, słoma, puch, popiół, trociny i t. p. Podobnie działają podwójne okna i drzwi. Stogi siana, mierzwy i t. p. rozgrzewają się silnie wskutek działań chemicznych, bo nie dają ujścia ciepłu. Niektóre materiały palne, np. właki nasiąknięte olejem, mogą tym sposobem zapalić się same przez się. Drzewo jest również złym przewodnikiem, używa się go często na ręczki, trzonki, do chwytania gorących przedmiotów. Posadzki drewniane albo pokryte słomiankami, kobiercami, w miejscach nieopalanych, mniej ziębią stopy od kamiennych. Domy drewniane bywają cieplejsze od kamiennych, mających cienkie ściany. Ceglane chronią od zimna skuteczniej niż kamienne. Ilość ciepła uchodząca z mieszkania na zewnątrz przez mur, zależy od różnicy temperatur wewnątrz mieszkania i na dworze. Jeżeli l oznacza grubość muru, k przewodnictwo właściwe (w cegle = 0,0017), t i t' temperatury powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej muru, wówczas przez każdy centymetr kwadratowy muru uchodzi w sekundzie $q = k \frac{t - t'}{l}$ kaloryi gramowych ciepła. Temperatury t i t' nie są jednak wprost równe temperaturom powietrza wewnętrzznego i zewnętrznego, które oznaczymy przez θ i θ' one zależą od przewodnictwa zewnętrznego ściany. W istocie, oznaczymy przez h' ilość ciepła, którą każdy cm^2 zewnętrznej strony muru traci w sekundzie przez promieniowanie i t. d., gdy temperatura t' jest o stopień wyższa od temperatury zewnętrznego powietrza; podobnież oznaczymy przez h zewnętrzne przewodnictwo muru od strony mieszkania. Wtenczas, jeżeli prąd ciepła (q) jest stały,

możemy napisać: $q = (\theta - t)$, tudzież: $q = k' (t' - \theta')$, nakoniec także:
 $q = k \frac{t - t'}{l}$; albo inaczej:

$$\frac{q}{h} = \theta - t, \quad \frac{q}{h'} = t' - \theta', \quad \frac{q}{k} = t - t'.$$

Dodawszy te równania otrzymamy:

$$q \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{h'} + \frac{l}{k} \right) = \theta - \theta',$$

albo $q = \frac{\theta - \theta'}{r}$, gdzie

$$r = \frac{1}{h} + \frac{1}{h'} + \frac{l}{k}.$$

Wielkość r nazywa się „oporem” muru dla ciepła; im większe r , tem tem mniej ciepła uchodzi przez mur.

Na powierzchni wyprawionej wapnem można przyjąć według ust. 60, $h = h' = 0,00019$ kaloryi gramowych na cm^2 , $sek.$, i stopień różnicy. Stąd wypada opór w murze ceglanym:

$$r = 10500 + 588 l.$$

Jeżeli np. mur ma 60 cm grubości, wówczas $r = 45780$; temperatura pokojuwa niech będzie 15° , na dworze -15° . Obliczamy stąd stratę ciepła:

$$q = \frac{1}{1526} \frac{\text{kaloryi gramowych}}{cm^2 \text{ sek.}} = 23,6 \frac{\text{kaloryi}}{m^2 \text{ godz.}}$$

Opór cieplny okien podwójnych jest znacznie mniejszy, wynosi około 24000.

67. PRZEWODNICTWO CIECZY I GAZÓW jest tak małe, że ruch ciepła w tych ciałach odbywa się niemal wyłącznie sposobem unoszenia, konwekcyi ciepła, jak to było opisane w ust. 59. Udzielanie się ciepła od cząstki do cząstki odbywa się wprawdzie i tutaj przez przewodzenie, ale konwekcyja i połączone z nią zamieszanie płynu ma ten skutek, że wprowadza w bezpośrednie zetknięcie cząstki różniące się znacznie w temperaturze; stwarza tedy potężne spady temperatury, rozrzucone w całej masie, zdolne wywołać obfitszy ruch ciepła.

Wszelako i ciecze mogą przewodzić ciepło na podobieństwo ciał stałych bez konwekcyi, jeżeli się je ogrzewa z góry, jak to objaśnia fig. 54, nie z dołu, jak czynimy zwyczajnie, chcąc zagrzać albo zagotować wodę. P na fig. 54 jest to metalowa puszka, przez którą przeprowadza się strumień gorącej pary. W tych warunkach ruch ciepła na dół odbywa się nadzwyczaj powoli, gdyż przewodnictwo jest małe, a konwekcyi w tym przypadku niema wcale.

Inny sposób okazania i mierzenia przewodnictwa, dający się zastosować także do gazów, polega na tej uwadze, że w naczyniach ciasnych krążenie płynu jest utrudnione. Przyrząd mierniczy Stefana, zbudowany na tej zasadzie (fig. 55) składa się z metalowego walcowatego naczynia T , umieszczonego wewnątrz drugiego walca A . Między ścianami obu walców wprowadza się gaz badany; walec wewnętrzny T , połączony z manometrem rtęciowym M , napełniony powietrzem, stanowi rodzaj termometru gazowego. Skoro umieścimy walc A w lodzie topniejącym, temperatura termometru T zacznie spadać wskutek odpływu prądu ciepła (którego wartość można obliczyć z masy i ciepła właściwego naczynia T , tudzież ze zmian temperatury) z T do A przez warstwę gazu. Jeżeli gaz jest cokolwiek rozrzedzony (utrudnione krążenie), prąd ten będzie wynikiem li tylko przewodzenia ciepła i promieniowania ścian; wpływ konwekcji będzie bardzo mały (ust. 59, a).

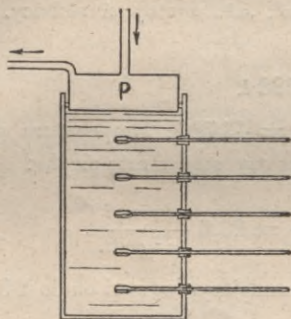


Fig. 54.

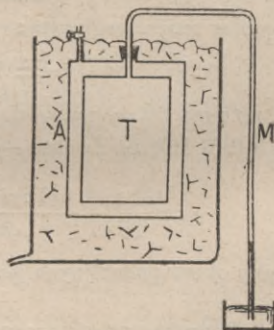


Fig. 55.

Przyrządem tym sprawdzono ważne prawo, przepowiedziane przez Maxwella na podstawie kinetycznej teorii (ust. 106), że przewodnictwo cieplne gazaów, podobnie jak ich lepkość (tom I, str. 366), nie zależy od gęstości. Istotnie, szybkość ostygnięcia termometru T nie zmniejszy się bynajmniej, jeżeli gęstość gazu badanego zmniejszymy do setnej albo tysięcznej części gęstości zwyczajnej. Dopiero gdy prężność pozostałej reszty gazu spadnie do jednego, dwu milimetrów rtęci, lub mniej, daje się spostrzedz szybki ubytek prądu ciepła. Rozrzedzając tedy znacznie, z pomocą pompy rtęciowej, można się dowiedzieć, jaka część prądu przypada na promieniowanie, a tym sposobem wyznaczyć wpływ samego przewodnictwa.

Różne gazy przewodzą nie jednakowo dobrze; gęstsze w ogóle gorzej od rzadkich. Wodór przewyższa powietrze niemal 7 razy w zdolności przewodzenia. Drut platynowy ogrzewany prądem elektrycznym, wystarczającym do silnego rozżarzenia go w powietrzu, w wodorze żarzy się słabo, albo wcale nie, gdyż wodór odbiera mu ciepło bardzo szybko. Właściwości przewodnictwa cieplnego gazów można łatwo okazać następującym przyrządem (Kundta). Szklane probierki *P*, *W*, *w* (fig. 56) zawierające trochę eteru, wlutowane w szklane bańki, zanurza się w ciepłej wodzie i zapala pary eteru, wywięzujące się w miarę dopływu ciepła przez gazy znajdujące się w bańkach. Płomień dobywający się z probierki otoczonej wodorem *W* jest znacznie wyższy od płomienia zasilanego ciepłem przechodzącym przez powietrze *P*; trzecia probierka *w* otoczona wodorem pod ciśnieniem tylko kilku *mm*, płonie równie silnie jak *W*.

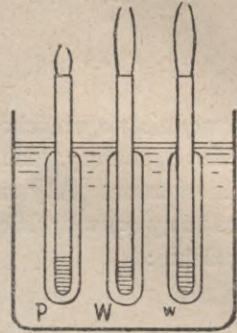


Fig. 56.

68. PRZEWODNICTWO TERMOMETRYCZNE. Ruch ciepła, stałym prądem, gdy temperatury się ustalą, zależy od jednej tylko własności istotnej ciała przewodzącego, mianowicie od przewodnictwa właściwego *k*. Wszelkie zadania dotyczące się prądu stałego można rozwiązać, jeżeli obok kształtu ciała znane jest jego przewodnictwo właściwe, tudzież to, ile ciepła ono na powierzchni swej otrzymuje, ile go oddaje na zewnątrz.

W ust. 62 była już wzmianka o innym dziale zjawisk przewodzenia ciepła, o tych zjawiskach, które poprzedzają stały prąd ciepła, albo go kończą — w ogóle, o ruchu ciepła, połączonym ze zmianami temperatury, z rozgrzewaniem się lub ostygnięciem wszystkich części przewodnika.

Wprowadzając ciepło w jakiekolwiek ciało, mające z początku jednorodną, niską temperaturę, dostrzeżemy odrazu wpływ tego ciepła we wszystkich częściach ciała. W sąsiedztwie miejsca ogrzewanego (lub oziębianego) temperatura zmieni się najrychlej i najwydatniej. Zwolna jednakże ciepło przenika — w ilości zależnej od przewodnictwa właściwego *k* — do innych części przewodnika i sprawia tamże znaczniejsze zmiany temperatury. Gdy chodziło o stały prąd ciepła, pytaliśmy przede wszystkim o ilość ciepła przewodzonego; obecnie obchodzi nas najwięcej szybkość, z jaką ciało się rozgrzewa, a więc niejako przewodzenie temperatury.

Owóż wiadomo, że zmiana temperatury zależy nie tylko od ilości ciepła wprowadzonego w ciało, lecz nadto od ciepła właściwego *c* i od

masy ciała. Gdy porównujemy ciała, albo części ciał, mające jednakowe objętości, wówczas zamiast masy możemy wziąć pod uwagę gęstość ciał d (masę jednostki objętości). Jeżeli τ oznacza zmianę temperatury jednostki objętości, pod wpływem ciepła q , wówczas, jak wiadomo:

$$\tau = \frac{q}{c \cdot d}$$

Przewodnictwo właściwe k jest miarą ilości ciepła q , przewodzonego w różnych materiałach, gdy temperatury są w nich w podobny sposób rozmieszczone. Aby się dowiedzieć, jakie stąd wynikną zmiany temperatury (τ) w tychże materiałach, należy dla każdego z nich obliczyć wyrażenie:

$$\alpha = \frac{k}{c \cdot d}$$

Wielkość ta nazywa się „przewodnictwo termometryczne.” Dwa ciała, jednakowej postaci i wielkości, ogrzewane w ten sam sposób (t. j. do równych temperatur) zmieniać będą z biegiem czasu temperatury swe zupełnie jednakowo, jeżeli w obydwóch materiałach α posiada tę samą wartość — choćby nawet pod względem przewodnictwa właściwego k znacznie się różniły. Jeżeli w ciele jakim przewodnictwo termometryczne α jest wielkie, to ruch ciepła wywoływać będzie wydatne zmiany temperatury. Ciało takie szybko się ogrzewa, łatwo wyrównywa różnice temperatur w różnych częściach, słowem jest dobrym przewodnikiem temperatury. Nawet gdy przewodnictwo k jest małe, α może mieć wartość znaczną, jeżeli mianowicie iloczyn $c \cdot d$ jest mały. Przykładem tego są gazy, zwłaszcza rozrzedzone; w ciałach tych wyrównanie temperatury odbywa się bardzo szybko. W gazach bowiem c i k są prawie niezależne od gęstości (ust. 26, 67), zmniejszając tedy d można α nadzwyczajnie powiększyć.

Jeżeli ilości ciepła mierzymy tą samą miarą, zarówno w spółczynniku przewodnictwa k , jak w ciepłe właściwem c , wówczas α będzie niezależne od tej jednostki ciepła, bo zależy od stosunku $k : c$. Jednostką przewodnictwa k jest jak wiemy $\frac{gr.}{cm. sek.}$; miarą iloczynu $c \cdot d$ jest

$$\frac{\text{gram} \times \text{stopień}}{\text{gram} \times \text{stopień}} \times \frac{\text{gram}}{\text{centym. sześcienn.}} = \frac{gr.}{cm^3}$$

Stąd wypada, iż miarą przewodnictwa termometrycznego α jest „centymetr kwadratowy w sekundzie” $\left(\frac{cm^2}{sek.} = \frac{gr.}{cm. sek.} : \frac{gr.}{cm^3} \right)$.

Gdybyśmy mierzyli długości np. na kilometry (100 000 *cm*) zamiast na centymetry, to liczba wyrażająca α nie zmieniłaby się, pod warunkiem, żebyśmy jednocześnie zwiększyli jednostkę czasu w stosunku kwadratowym, t. j. na (100 000)² sekund = 316,888 lat. Np. w miedzi mamy

$$\alpha = 1,2 \frac{\text{cm}^2}{\text{sek.}} = \frac{1,2}{(100\ 000)^2} \frac{\text{km}^2}{\text{sek.}}, \text{ albo: } 1,2 \frac{\text{km}^2}{(316) \text{ lat.}}$$

Uwaga ta prowadzi do wielu ważnych zastosowań. Wyobraźmy sobie dwa ciała, z jednakowego materiału, podobnej postaci. Rozmiary jednego niechaj wynoszą tyle kilometrów, ile drugie mierzy centymetrów. Jeżeli temperatury w tych ciałach są z początku w podobny sposób rozmieszczone, a następnie zmieniają się w obydwu tylko wskutek dyfuzji ciepła, natenczas po upływie sekundy znajdziemy w ciele małym takie rozmieszczenie temperatur, jakie nastąpi w dużym dopiero po upływie 316,888 lat. Ogólnie mówiąc, czasy w ciągu których odbywają się wskutek dyfuzji podobne zmiany temperatury, mają się jak kwadraty rozmiarów liniowych.

Weźmy np. pod uwagę grubą ścianę, mającą z początku jednostajną niską temperaturę. Jeżeli jedną stronę ściany nagle oziębimy i utrzymywać ją będziemy stale w temperaturze niższej, wówczas niższe temperatury zaczną odrazu przenikać do warstw głębszych. Po upływie 5 sekund warstwa w głębokości 1 *cm* oziębi się, dajmy nato, o stopień; warstwy w głębokościach 2, 3.... *cm* oziębią się o tyleż dopiero po upływie $2^2 \times 5 = 20$, $3^2 \times 5 = 45$ sek. i t. d.

TABLICA PRZEWODNICTWA TERMOMETRYCZNEGO (w $\text{cm}^2/\text{sek.}$).

Wodór (0°, 1 <i>cm. rt.</i>)	80,0	Żelazo	0,23
Powietrze (0°, 1 <i>cm. rt.</i>)	13,9	Powietrze (0°, 76 <i>cm.</i>)	0,18
Srebro	1,95	Rtęć	0,033
Miedź	1,25	Piaskowiec	0,02
Wodór (0°, 76 <i>cm.</i>)	1,05	Woda.	0,0014
Mosiądz	0,37	Szkło	0,0004

Godne uwagi zastosowanie teorii ruchu ciepła uczynił Lord Kelvin (W. Thomson) celem przybliżonego obliczenia wieku kuli ziemskiej. Temperatura powierzchni ziemi ulega zmianom okresowym, zależnie od pory roku i doby. Zmiany te przenikają wskutek dyfuzji ciepła do warstw głębszych; jednakże już w głębokości około 10 *m* zanikają one prawie zupełnie. W istocie, dowiedzieliśmy się przed chwilą, jak szybko wzrastają czasy potrzebne do przejścia

znaczniejszych zmian temperatury w coraz głębsze warstwy przewodnika; zanim tedy ciepło letnie przeniknie do głębokości kilku metrów, następuje zimowe zniżenie temperatury i ostatecznie brakuje czasu do ogrzania warstw głębokich.

Poniżej 10 *m* niema więc znaczniejszych zmian okresowych, natomiast, im głębiej wnikamy pod powierzchnię ziemi, tem wyższą spotykamy temperaturę. Zjawisko to, dobrze znane w geologii, sprawdzono we wszystkich kopalniach głębszych, studniach, wierceniach i t. p. Wzrastanie temperatury, od od powierzchni ziemi ku wnętrzu, bywa różne w rozmaitych miejscach; średnio można przyjąć, że na każde 30 *m* zagłębienia temperatura wzrasta o 1°. Mamy więc w zewnętrznej skorupie ziemi spad temperatury około $\frac{1}{30} \text{ st/m} = \frac{1}{3000} \text{ st/cm}$. Powstanie tego spadu tłumaczą prawdopodobne dzieje kuli ziemskiej, które Kelvin przedstawia w sposób następujący. Pierwotnie ziemia była bryłą ogniasto-płynną. Wskutek promieniowania temperatura jej opadała stopniowo, aż wreszcie doszła do punktu krzepnięcia roztopionych skał. Zestalenie się masy płynnej, które się teraz rozpoczęło, zwolniło dalsze ostyganie, wskutek uwalniania się ciepła topnienia. Temperatura całej kuli ziemskiej była, zdaniem Kelwina, równa jej temperaturze topnienia, dopóki cała, albo prawie cała masa nie zamieniła się w stałą bryłę. Przebieg krzepnięcia był mniej więcej taki, iż naprzód krzepły warstwy zewnętrzne, następnie, wskutek kurczenia się, pękały, a odłamy ich tonęły w głębi, ustępując miejsca nowym masom płynnym, które z kolei podlegały temuż samemu losowi. W końcu utworzyła się trwała skorupa, obejmująca wewnątrz w większej części skrzepłe. Do tej epoki temperatura ziemi była ciągle równa temperaturze topnienia. Z chwilą jednakże utworzenia się stałej skorupy, gdy konwekcyjne ruchy ciepła zostały zatamowane, rozpoczęło się szybkie ostyganie. Temperatura powierzchni, dzięki silnemu promieniowaniu, spadła prawie nagle (np. w ciągu niewielu tygodni, albo lat) do tej niemal wartości, jaką posiada dziś, t. j. do wartości zależnej od działania promieniowania słonecznego, i jednoczesnego promieniowania ziemi samej, a niezależnej prawie wcale od wewnętrznego żaru. Od tej pory ziemia ostyga, jakby ostygalo każde ciało gorące, którego powierzchnia została nagle oziębiona do pewnej niskiej temperatury. Z wnętrza, które długi czas przechowuje gorąco, ciepło przenika ku powierzchni i promieniuje stąd na okół. Temperatura ziemi tuż pod powierzchnią była z początku bardzo wysoka; spad temperatury był olbrzymi. Z upływem wieków oziębienie przenikało coraz głębiej, tak iż obecnie spad ten jest nie większy jak $\frac{1}{3000} \text{ st/cm}$.

Na podstawie przytoczonych dziejów ziemi można wyznaczyć w przybliżeniu epokę, w której nastąpiło ostateczne skrzepnięcie ziemi, kiedy ciepło topnienia przestało wywięzywać się w wielkich rozmiarach, a ziemia poczęła ostygac jako stała bryła. Ówczesna temperatura ziemi, równa średniej temperaturze topnienia skał, wynosiła około 4000°. Przewodnictwo termometryczne

ziemi znamy również w przybliżeniu, można przyjąć np. $\alpha = 1,01 \text{ cm}^2/\text{sek}$. Średnia temperatura powierzchni wynosi obecnie około 15° , przeto w głębokości 1 km panuje temperatura $15 + \frac{1000}{30} = 48^\circ$. Ażeby ocenić długość czasu potrzebnego do wytworzenia się tego spadku możnaby wykonać doświadczenie w małej skali, tak np. iżby 1 cm odpowiadał kilometrowi. Bryła skalista, mająca własności ile możności zbliżone do skał ziemskich, ogrzana do 4000° a następnie oziębiona na powierzchni nagle do 15° , ostygłaby w ten sposób, że w głębokości 1 cm pod powierzchnią temperatura spadłaby do 48° , mniej więcej po upływie 3 dni = 259 200 sekund. Pamiętając, że do kilometra, jako jednostki długości, należy czas 316,888 lat, jako jednostka czasu, obliczymy wiek ziemi =

$$259200 \times 316,888,$$

t. j. okrągłe 100 milionów lat. Nie należy uważać liczby tej jako ściśle określenia wieku ziemi, gdyż dane, na których rachunek się opiera, są tylko z pewnym przybliżeniem znane. O ile założenia teorii tej są prawdziwe, można co najwięcej wnosić, że wiek kuli ziemskiej dosięga kilkudziesięciu lub kilkuset milionów lat. W każdym razie i ten wynik, mniej określony, posiada nieocenioną wartość w nauce, a daje wymowne świadectwo o jej potęgze w dociekaniu na pozór niedocieczonych zagadnień.

69. PRZEWODZENIE OKRESOWYCH ZMIAN TEMPERATURY. Wspomnieliśmy pierwej, że w zjawiskach przewodzenia, albo jaśniej mówiąc dyfuzji ciepła, nie daje się naznaczyć jedna, określona szybkość przewodzenia zmian temperatury w ciałach. Małe zmiany rozchodzą się szybko, większe ogarniają przedewszystkiem sąsiedztwo miejsca ogrzewanego albo oziębianego. Mając to na względzie zdołamy zdać sobie sprawę ze zjawisk ruchu ciepła w ciałach, które na powierzchni są naprzemian ogrzewane i oziębiane, w równych odstępach czasu.

W ten sposób właśnie temperatura powierzchni ziemi waha się około odpowiedniej wartości średniej, w okresie dwojakim: dziennym, z dnia na noc, i rocznym, z lata na zimę. Widoczną jest rzeczą, że podobne wahanie się (weźmy na razie jeden z tych okresów pod uwagę) temperatury objawia się także w warstwach głębszych, wskutek ruchu ciepła od powierzchni ku wnętrzu i naodwrot. Ponieważ atoli przenikanie ciepła w głąb odbywa się stopniowo i wymaga pewnego czasu, przeto zmiany te będą zarówno co do wartości swej mniej wybitne, jak i co do czasu spóźnione względem zmian na powierzchni.

Aby to lepiej zrozumieć weźmy pod uwagę jeden okres. Temperatura powierzchni podnosi się naprzód do swego maximum, następnie opada, poczem, w drugiej połowie okresu, następuje oziębienie, dosięga-

jące znowu największej wartości, która w końcu ustępuje miejsca temperaturze pierwotnej, średniej.

Mamy więc dwie fazy, z których każda trwa połowę okresu. W pierwszej ciepło przenika do wnętrza, w głębi temperatura wszędzie się podnosi. Małe zmiany wnikają szybko do warstw głębokich, większe ogarniają przedewszystkiem sąsiedztwo powierzchni ziemi. Zanim jednak to ogrzanie znaczniejsze zdoła udzielić się warstwom głębszym, następuje druga faza, t. j. powierzchnia zaczyna tracić ciepło. Możemy sobie przedstawić, że w tej fazie „oziębienie” przenika do wnętrza i goni za poprzedzającym ogrzaniem. Najwcześniej zaczyna opadać temperatura warstw leżących blisko powierzchni, następnie przychodzi kolej na głębsze.

Z tego opisu okazuje się, że ogrzanie powierzchni, trwające czas jakiś, a następnie ustępujące miejsca oziębieniu, wywołuje rodzaj fali ciepła, która od powierzchni przebiega w głąb przewodnika. Każda cząstka wewnętrzna naśladuje powierzchnię w tem, iż naprzód się ogrzewa a następnie wraca do pierwotnej temperatury. Najwyższa temperatura przypada jednak w czasie tem późniejszym, im większa jest odległość uważanej cząstki od powierzchni. Wartość tej zmiany jest proporcjonalna względem podniesienia się temperatury na powierzchni; nie jest jednakże jednakowa w różnych głębokościach. Do warstw głębokich przenikają w ogóle tylko mniejsze zmiany temperatury, z tego powodu amplituda fali ciepła zmniejsza się szybko, w miarę tego, jak fala postępuje w głąb.

Zarówno zmniejszanie się amplitudy tej fali, jak szybkość, z jaką postępuje w przewodniku, zależą od tego, czy ogrzewanie powierzchni trwało dłuższy lub krótszy czas, t. j. od okresu zmian temperatury powierzchniowej. Im dłużej trwa ogrzewanie się powierzchni, im dłuższy jest okres wahań temperatury, tem głębsze warstwy zdoła ogarnąć temperatura stosunkowo wysoka. W tym razie amplituda maleje wolniej, rozgrzanie znaczniejsze przenika głębiej, aniżeli w przypadku wahań o krótkim okresie. Zależność stosunku zanikania amplitudy fali od okresu wahań daje się ocenić na podstawie uwagi, którą uczyniliśmy w ustępie poprzedzającym: zmiany temperatury, pojawiające się w głębokości 1 *cm*, w następstwie wahań temperatury powierzchniowej, mających okres 1 sekundy, są także same, jakie pojawiłyby się w głębokości 1 *km*, gdyby okres wahań wynosił 316,883 lat. Ogólnie mówiąc, jeżeli trwanie okresu powiększy się *n* razy, wówczas pojawią się w głębokości $\sqrt[n]{1}$ takie wahanía temperatury, jakie były pierwiej w głębokości 1.

Szybkość natomiast, z jaką fala biegnie w głąb przewodnika, jest tem większa, im krótszy jest okres wahań temperatury. W tym razie

bowiem do warstw głębokich dostają się w ogóle tylko małe zmiany temperatury, a takie przenikają najszybciej. Miarę szybkości fali stanowi głębokość, w której najwyższa temperatura pojawia się o jednostkę czasu później aniżeli na powierzchni. Jeżeli jednostkę czasu wybierzemy n razy zwiększoną, a odpowiednio do tego jednostkę długości \sqrt{n} razy większą, wówczas jednostka prędkości, jako stosunek tamtych będzie $\frac{\sqrt{n}}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}}$, t. j. \sqrt{n} razy mniejszą.

Wszystko to sprawdza się w zjawisku dziennych i rocznych zmian temperatury w ziemi. Termometry zakopane w różnych głębokościach wykazują peryodyczne zmiany temperatury, zależne od okresu rocznego i dziennego zmian na powierzchni; odchylenie temperatury, w pewnej chwili, od wartości średniej, równa się sumie zmian wywołanych odpowiednio przez falę roczną i falę dzienną. Im głębiej termometr zakopany, tem później pojawia się na nim najwyższa temperatura letnia i najniższa zimowa. Średnio biorąc, w głębokości 8,67 *m* najwyższa temperatura przypada pół roku później niż na powierzchni. Szybkość fali rocznego okresu jest tedy

$$2 \times \frac{8,67}{365} = 0,0475 \text{ metrów na dobę.}$$

Spostrzeżenia okazały nadto, że w głębokości około 6,36 *m* amplituda zmian rocznych wynosi już tylko $\frac{1}{10}$ część odpowiednich zmian na powierzchni.

Co się tyczy zmian dziennych, trzeba zważyć, że okres ich jest $365 = 19^2$ razy krótszy. Ztąd wnosimy, że szybkość fali dziennej będzie $0,0475 \times 19 = 0,9$ t. j. blisko metr na dobę. W głębokości metra pojawia się tedy najwyższa temperatura około południa następnego dnia. Stosunek zanikania fali jest zaś taki, iż w głębokości $\frac{6,36}{\sqrt{365}} = 0,33$ *m* amplituda dzienna wynosi tylko $\frac{1}{10}$ część odpowiedniej amplitudy na powierzchni. Widać stąd, że dzienne zmiany temperatury są zupełnie powierzchniowe; one mają ważne znaczenie np. w uprawnej warstwie gleby, w głębszych jednak dołach, piwnicach i t. p. są wcale nieznaczne.

Z A D A N I A.

128) Przez ścianę o powierzchni metra kwadratowego, grubości 40 *cm* przechodzi w godzinie 350 kaloryi kilogramowych ciepła. Obliczyć przewodnictwo cieplne właściwe materiału ściany, wiedząc, że po jednej stronie temperatura jej jest 85° , po drugiej 20° .

$$\text{Odp. } k = \frac{350\,000 \times 40}{65 \times 10\,000 \times 3600} = 0,006 \text{ gr/cm. sek.}$$

129) Do ogrzania decymetra sześciennego tego samego materiału o stopień potrzeba 184 kaloryi gramowych. Jaka jest wartość przewodnictwa termometrycznego? *Odp.* $\kappa = 0,006 : 0,184 = 0,033 \text{ cm}^2/\text{sek.}$

130) Na pręcie srebrnym, w przyrządzie Ingenhousza, wosk stopił się na długości 10 *cm*, na żelaznym 4 *cm*. Ile razy srebro przewodzi lepiej od żelaza? *Odp.* $100 : 16 = 6$ razy.

131) Mieszkanie w domu ceglanym oddzielone jest od zewnętrznego powietrza murem o grubości 60 *cm*, mającym 180 *m*² powierzchni, w którym okna podwójne zajmują 18 *m*². Ile ciepła traci mieszkanie na dobę przez mur, gdy temperatura powietrza wewnętrznego jest +17°, zewnętrznego —8°?

Odp. $86400 \cdot 25 \left(\frac{1620000}{45780} + \frac{180000}{24000} \right)$, t. j. około 90000 kaloryi kilogramowych.

132) Obliczyć temperaturę tego muru od strony mieszkania. *Odp.* 14,1°.

133) Naczynie blaszane zamknięte, kształtu kostki o krawędzi 10 *cm* napełnione jest wodą o temperaturze 100°. Przewodnictwo zewnętrzne naczynia = 0,000192 kaloryi gramowych na *cm*² i *sek*. O ile stopni ostygnie woda w ciągu godziny, jeżeli temperatura otaczającego powietrza jest +15°?

Odp. Według wzoru w zadaniu 127 znajdziemy

$$\text{Log } \vartheta' = \text{Log } 85 - \frac{0,43429 \cdot 0,000192 \cdot 600 \cdot 3600}{1000},$$

stąd $\vartheta' = 56^\circ$, temperatura wody będzie 71°, t. j. woda ostygnie o 29°.

134) To samo naczynie umieszczono we wnętrzu drugiego naczynia blaszanego, również kształtu kostki, w ten sposób, że naczynie wewnętrzne oddzielone jest od zewnętrznego warstwą powietrza grubości 4 *mm*. Obliczyć o ile stopni ostygnie woda w tej osłonie w ciągu godziny, przyjmując zdolność absorbcyjną blachy $a = 0,23$, przewodnictwo zewnętrzne osłony, jak wyżej $h = 0,000192$.

Odp. Ostygnanie odbywa się tak powoli, że prąd ciepła z wody na zewnątrz można obliczać według praw prądu stałego: Oznaczywszy przez s powierzchnię wewnętrznego, przez s' zewnętrznego naczynia, możemy szybkość ostygnięcia wody, w chwili, gdy jej temperatura jest t wyrazić przez (ust. 60, 66).

$$q = \frac{as(t-t_1)}{8214} + \frac{k(t-t_1)}{l} \cdot \frac{s+s'}{2} = p(t-t_1)$$

t_1 oznacza tu temperaturę osłony. Tę samą ilość ciepła osłona rozprasza jednocześnie w otoczeniu o temperaturze $t_0 = 15^\circ$, przeto jest także $q = hs'(t_1 - t_0)$.

Stąd znajdziemy

$$q = \frac{hs'p}{hs' + p} (t_1 - t_0).$$

Bez osłony byłoby $q = hs(t - t_0)$. Woda ostyga tedy tak, jak gdyby powierzchnia naczynia była $\frac{s'p}{hs' + p}$. W danym przykładzie po upływie godziny woda mieć będzie temperaturę 82° , ostygnie więc tylko o 18° .

135) Rozwiązać poprzedzające zadanie w założeniu, a) że między obu naczyniami znajduje się próżnia, b) że przestrzeń między nimi wypełniono watą. *Odp.* W przypadku a) woda ostygnie o 4° ; w b) o 13° .

136) Ile ciepła traci rocznie kula ziemiska wskutek przewodzenia z wnętrza ku powierzchni?

Odp. Aby ocenić tę wielkość z niejakiem przybliżeniem Kelwin przyjmuje przeciętne przewodnictwo zewnętrznej skorupy ziemi = 0,005 (w gr. cm. i sek.), spadek temperatury w tejże = stopień na 30 m. Liczby te dają $Q = 0,005 \cdot \frac{1}{3000} \cdot 4\pi (637 \cdot 10^6)^2 \cdot 365\frac{1}{4} \cdot 86400 = 268 \cdot 10^{18}$ kaloryi gramow, (gdyby temperatura ziemi była jednostajna, a jej ciepło właściwe = 0,5, kula ziemiska ostygłaby rocznie wskutek tej straty o mniej niż dziesięciomilionową stopnia).

137) W głębokości jednego metra pod powierzchnią skały piaskowcowej najwyższa temperatura letnia pojawia się dopiero w początku stycznia, t. j. spóźniona o 167 dni. W gruncie gliniastym, w tejże głębokości, spóźnienie letniego maksimum temperatury dosięga 310 dni. Do ogrzania metra sześciennego piaskowca o stopień potrzeba 460 kaloryi (kilogramowych); ta sama wielkość w gruncie gliniastym jest 890 kaloryi. Obliczyć przewodnictwo cieplne gliny = k , wiedząc, że wartość jego w piaskowcu jest $k' = 0,0055$ (w kaloryach gramowych, sekundach i centymetrach).

Odp. Zjawisko przewodzenia temperatur w glinie da się wyrazić temi samymi liczbami co w piaskowcu, jeżeli do tych dwu ciał dobierzemy różne miary długości l i l' , proporcjonalne względem prędkości fal, $l : l' = 167 : 310$. Przewodnictwa termometryczne α będą przy tym doborze jednostek również liczebnie jednakowe; w piaskowcu będzie to pewna liczba jednostek: (l^2 na sekundę), w glinie tyleż innych jednostek: (l'^2 na sekundę). Mamy więc, wracając do centymetrów $\alpha : \alpha' = l^2 : l'^2 = 27889 : 96100$, a ponieważ $\alpha' = \frac{k'}{cl'd'} = \frac{0,0055}{0,460} \text{ cm}^2/\text{sek}$, przeto $\alpha = 0,00347 \text{ cm}^2/\text{sek}$, nakoniec $k = 0,00347 \cdot 0,890 = 0,0031$ (w kaloryach gramowych, cm i sek).

ROZDZIAŁ VII.

TERMODYNAMIKA.

70. DAWNIEJSZA TEORIA CIEPŁA. Z rozważań wyłożonych w poprzedzających rozdziałach, wyłączyliśmy z umysłu te zjawiska, w których biorą udział źródła ciepła, dodatnie lub ujemne, t. j. w których ciepło tworzy się kosztem innych rodzajów energii, albo znika, przekształcając się na pracę, energię chemiczną, elektryczną i t. p. Wyjątek w tej mierze stanowiły przemiany ciepła na promieniowanie i na ciepło utajone topnienia tudzież parowania. Są to dwa rodzaje energii, które uważano od dawna niemal jako identyczne z ciepłem, jak wskazują nazwy: „ciepło promieniste,” „ciepło utajone.” Przyczyna istotna tego pomieszania pojęć i nazw leży w tem, że obydwie wspomniane rodzaje energii powstają pospolicie z ciepła i nawzajem mogą być w zupełności zamienione na ciepło, pierwszy przez absorbcję w jakimkolwiek ciele pochłaniającem, drugi przez skroplenie pary lub zamrożenie cieczy.

Jeżeli jakiegokolwiek ciała ogrzejemy do temperatury wyższej, a następnie oziębimy napowrót do temperatury początkowej, prowadząc je dokładnie przez ten szereg stanów, które przeszło podczas ogrzewania, wówczas odzyskamy w całości ciepło wydane na ogrzanie. Fakt ten, jak wiemy, stanowi podstawę praktycznej kalorymetrii. Przypuśćmy jednak, że ciało doznało trwałej zmiany swych własności, czy to wskutek samego ogrzewania, czy z jakiejś innej przyczyny (porówn. przykład o wypalaniu gliny w ust. 22). Odwrócenie zjawiska będzie wówczas niewykonalne, a ciepło odzyskane przez oziębienie ciała będzie się pospolicie różniło od ciepła wydanego na ogrzanie. Wypada w takim razie zapytać, co stało się z ciepłem utraconem, albo skąd się wzięło zyskane?

W początkach każdej nauki zwracają na siebie uwagę naprzód objawy proste i jasne, których prawidłowość sama się podaje i dostarcza

materyalu do utworzenia pojęć zasadniczych. Tem się tłumaczy, że przedmiotem nauki o ciepłe w jej początkach były zjawiska, w których nie zachodzi strata ani zysk ciepła. Objaśnienie ich teoretyczne następczało się samo przez się; wystarczyło przyjąć, że ciepło jest pewnego rodzaju materyą, niewidzialną, niedotykalną i nieważką, a działającą tylko na zmysł ciepła; przelanie tej materyi na jakiegokolwiek ciało, sprawiało wzrost temperatury, zmiany objętości i t. p. Ciała palące się wydzielały ją. Udzielona ciału stałemu w znacznej ilości stawała się powodem tonpnienia; wodę uważano jako połączenie lodu z materyą ciepłą w stosunku 80 jednostek na gram lodu. Nadto należało uważać ciepło za materyę „nieważką,” wiedzano bowiem, że ciała nie zmieniają ciężaru wskutek ogrzewania; w polskiej literaturze naukowej zwano ją „cieplikiem.” W zjawiskach tego rodzaju ilość cieplika nie zmienia się, podobnie jak nie tracimy tlenu, skoro połączymy go z węglem na bezwodnik węglowy.

Teorya materyalna ciepła stanowiła więc jednolitą, logiczną naukę, która objaśniała większą część znanych podówczas zjawisk, w sposób jasny a prosty. Dzięki tym zaletom utrzymywała się niemal do połowy bieżącego wieku. W końcu jednak musiała ustąpić miejsca zapatrywaniom nowszym; stało się to, skoro poznano dokładniej nowe szeregi zjawisk, których nie było można pogodzić z zasadniczym poglądem teoryi materyalnej: z niezmiennością ilości ciepła.

71. CIEPŁO JAKO SKUTEK PRACY. Oddawna wiedzano, że ciała ogrzewają się przez tarcie, jednakże zjawiska tego nie umiano wytłumaczyć w sposób przekonywający, na podstawie materyalnej teoryi ciepła. Najczęściej uciekano się do przypuszczenia, że tarcie, zluźniając cząstki ciał pocieranych, zmniejsza ich ciepło właściwe, t. j. zdolność pochłaniania cieplika. Wskutek tego materya ciepła, zawarta w ciele potartem, znajduje się w nadmiarze, w stosunku do danej temperatury, powinna zatem sprawić wzrost tejże; w podobny sposób poziom cieczy w naczyniu podnosi się, gdy zmniejszymy jego pojemność. Tłumaczenie tego rodzaju byłoby słuszne, gdyby nie było w sprzeczności z doświadczeniem, mianowicie co do zmiany ciepła właściwego.

Zjawiska powstawania ciepła przez tarcie dały pierwszy powód do obalenia materyalnej teoryi ciepła i do odkrycia prawdziwej jego natury, określonej w twierdzeniu: ciepło nie jest materyą, lecz energią. W roku 1799 Davy ogłosił opisanie doświadczeń nad powstawaniem ciepła wskutek tarcia lodu. Przez pocieranie kawałka lodu o drugi, w próżni, w otoczeniu ciał zimniejszych od lodu, można otrzymać wodę o temperaturze cokolwiek wyższej od zera. Doświadczenie to sprzeciwia się sta-

nowczo teorii materyalnej. Wiadomo bowiem, że do stopienia lodu potrzebna jest znaczna ilość ciepła; otoczenie zimniejsze od lodu nie mogło go dostarczyć, wykluczone jest też przypuszczenie, jakoby ciepło to było dobyte przez tarcie z powietrza otaczającego. Pozostaje tedy wniosek nieunikniony, że zapas ciepła w ciałach biorących udział w doświadczeniu powiększył się bez udziału otoczenia, t. j. że ciepło zostało stworzone.

Doświadczenie Davy'ego dowodzi tedy w sposób niezaprzeczony, że ciepło nie jest materją, gdyż można je wytwarzać w ilości dowolnie wielkiej, niezależnie od zasobu ciepła w ciałach poddawanych doświadczeniu.

Jednocześnie niemal, w roku 1798, Rumford wskazał, w czym należy upatrywać źródła ciepła pojawiającego się wskutek tarcia. Przy sposobności wiercenia armat zwrócił uwagę, że ilość ciepła, którą dobywa świder ścierający cząstki metalu, jest zdumiewająco wielka, w porównaniu z małą stosunkowo ilością startych wiórów. Źródło to ciepła wydaje się prawie niewyczerpanem. Niepodobna przypuścić, jakoby ciepło było w tym razie wydobyte z metalu, jak przyjmowano w owym czasie, raczej stoi ono w ścisłym związku z pracą użytą na poruszanie świdra, t. j. stwarza się kosztem tej pracy.

W nauce ogólnej o energii, w tomie pierwszym tej książki (str. 122 — 216) opisaliśmy szczegółowo doświadczenia Joule'a, które podniosły te przypuszczenia i domysły, tyżące się związku między pracą a ciepłem do rzędu pewności. Wynikiem pierwszorzędnym tych badań było odkrycie, że w zjawiskach tego rodzaju jak powstawanie ciepła przez tarcie, zachodzi istotnie przeobrażenie energii dynamicznej na równą ilość energii w postaci ciepła. Materja ma tu znaczenie podrzędne, pośredniczące tylko w tej przemianie; obojętną jest rzeczą jakie ciała poddawać będziemy tarcu. Co więcej, nie chodzi tu nawet o samo tarcie, lecz o fakt, że w tarcu zużywa się praca. Wszelkie inne działania podobne do tarcia w tem, że zużywają pracę, albo jej równoważniki (uderzenie się ciał niesprężystych, rozpraszanie się energii elektrycznej w prądach elektrycznych, skutek oporu przewodników i t. p.) podlegają temu samemu prawu: ilekroć praca zostaje zużyta, a jako jedyny skutek powstaje ciepło, ilość ciepła jest proporcjonalna względem pracy straconej, bez względu na to, jakim sposobem przemiana ta się dokonywa.

Skoro ciepło jest równoważne pracy, można przyjąć za jednostkę tę ilość ciepła, która powstaje z jednostki pracy; innemi słowy, ciepło można mierzyć jednostkami pracy (erg, kilogram-metr-Joule, tom I, ust. 103). Przy takim wyborze jednostek prawo powyższe orzeka, że

ilości ciepła i pracy są wprost równe sobie; dynamiczny równoważnik jednostki ciepła równy jest jedności.

Pospolicie mierzymy jednak ciepło na kalorye; są to jednostki oparte na własnościach wody i na wybranej skali termometrycznej — one nie mają nic wspólnego z miarami pracy. Wypada zatem zapytać, ile jednostek pracy odpowiada jednej kalorii, t. j. wyznaczyć t. zw. dynamiczny równoważnik jednostki ciepła $= J$ (t. I, ust. 115). Doświadczenia Joule'a zmierzały właśnie do wyznaczenia tej liczby, a sprawdzenie przytoczonego wyżej prawa równoważności ciepła polegało na okazaniu, że we wszystkich przypadkach wzajemnej zamiany pracy i ciepła wartość równoważnika jest ta sama.

Pomimo wielokrotnych badań nie znamy dotąd wartości tej liczby z dokładnością odpowiednią wielkiemu jej znaczeniu w teorii ciepła. Z najnowszych pomiarów wypada, że ciepło potrzebne do ogrzania kilograma wody o stopień, w pobliżu temperatury 15° , jest równoważne pracy 427 do 428 kilogrammetrów (pod działaniem ciężkości $g = 981$). W dalszym ciągu przyjmiemy jako wartość dynamicznego równoważnika:

$$J = 427 \text{ kgm na kaloryę } (15^{\circ})$$

albo

$$J = 41\,890\,000 \text{ ergów na kaloryę gramową } (15^{\circ}).$$

72. PRACA JAKO SKUTEK CIEPŁA. MACHINA PAROWA. Do utrwalenia prawdziwego poglądu na istotę ciepła przyczyniła się niemało ta okoliczność, że niemal spólcześnie z powstaniem nowej teorii ulepszono maszynę parową i zaczęto używać jej powszechnie jako motoru do celów przemysłowych. Motory parowe, w ogóle motory cieplne, są przykładem przemiany odwrotnej: ciepła na pracę. Maszynie parowej dostarcza się ciepła, przez spalenie węgla, drzewa i t. p.; wzamian maszyna wytwarza pracę. W motorach parowych dzieje się to za pośrednictwem działania rozprężającego, jakie ciepło wywiera na cząstki wody, przemieniając ją na parę. Przekonamy się niebawem, że woda, para, w ogóle ciało pośredniczące w wytwarzaniu pracy, ma znaczenie podrzędne; w istocie rzeczy chodzi tu znowu o przeobrażanie się energii, mianowicie energii cieplnej na dynamiczną.

Ograniczymy się tu do wytłumaczenia sposobu działania motoru parowego w sposób schematyczny, nie troszcząc się o urządzenie mechaniczne jego części składowych.

Na fig. 57 *K* wyobraża kocioł parowy zamknięty, w którym wytwarza się para przez gotowanie wody; ognisko *O* dostarcza potrzebnego ciepła. Przemiana wody na parę połączona jest ze znacznem zwiększe-

niem objętości (1650 krotnie w temperaturze 100°; 875 krotnie w 120° i t. p., ust. 48). Jeżeli tedy para wytwarza się tak obficie, żeby pręężność jej była wielka (kilka, albo kilkanaście atmosfer) = p , wówczas rozprężanie się jej będzie mogło wydać znaczną pracę. Do odebrania tej pracy

i przeniesienia jej na zewnątrz służy tłok T , poruszający się szczelnie w walcu, w cylindrze AB . Po otworzeniu kurka k_1 , łączącego kocioł parowy z cylindrem, para napływa pod tłok, posuwa go naprzód, a wykonana przez nią praca przenosi się za pośrednictwem drążka i korby na wał główny motoru. Na wale osadzone jest koło zamachowe Z , które bezwładnością swoją zabezpiecza jednostajny bieg maszyny, i koło pasowe P , skąd za pośrednictwem pasa p praca przenosi się tam, gdzie ma być użytkowana. Oznaczywszy pole przekroju tłoka przez a , przez l skok tłoka, t. j. długość cylindra AB , możemy pracę wykonaną w tej części obiegu maszyny wyrazić wzorem: $p a l$.

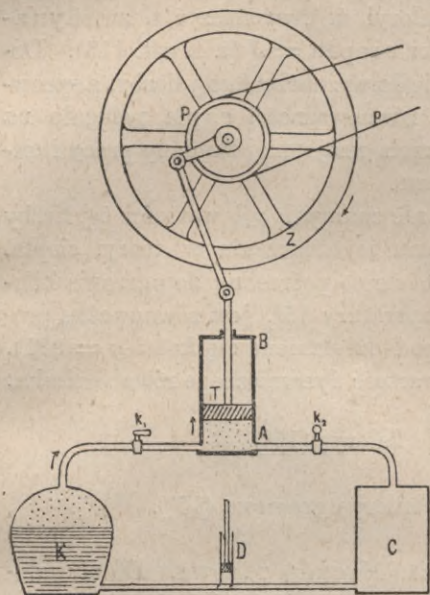


Fig. 57.

W chwili gdy tłok dobiega do końca cylindra, zamyka się dopływ pary; natomiast otwiera się kurek k_2 ¹⁾, łączący wnętrze cylindra z chłodnicą C . Jest to naczynie zamknięte, utrzymywane stale w temperaturze możliwie niskiej (strumieniem zimnej wody); odpowiednio tej temperaturze para w chłodnicy posiada też małą pręężność = p' (np. 55 mm rt, jeżeli temperatura chłodnicy jest 40°). Wskutek otworzenia kurka k_2 para odpływa z cylindra do chłodnicy, pręężność jej w cylindrze spada szybko do p' , poczem tłok cofając się od B do A wypiera do chłodnicy resztę pary. W tym celu część pracy nagromadzonej na kole zamachowym zużywa się na przezwyciężenie pręężności p' ; praca ta wynosi widocznie $p' a l$. Różnica: $a l (p - p')$ wyraża pracę oddaną przez parę podczas jednego obiegu maszyny. W chłodnicy para zużyta skrapla się, uwalniając ciepło utajone, które rozprasza się w otoczeniu.

¹⁾ Przesławiania kurków machina dokonywa automatycznie; opisanie szczegółów czytelnik znajdzie w podręcznikach mechaniki praktycznej.

W celu dopełnienia jednego obiegu maszyny należy jeszcze uzupełnić ubytek wody w kotle, spowodowany przez parowanie. Spełnia to pompa D , ssąca wodę skroploną z chłodnicy i włączająca ją napowrót do kotła ¹⁾. Ściśle biorąc możnaby motor pędzić dowolnie długi czas, nie odnawiając zapasu wody. Ciało pracujące nie wyczerpuje się, ani się nie zmienia; odbywa tylko ciągle obiegi ze stanu ciekłego w gazowy i napowrót; od wysokiej temperatury w kotle do niskiej w chłodnicy i napowrót. Jest to okoliczność nie małego znaczenia, ona świadczy, że ani woda, ani para nie dostarcza pracy, którą motor wytwarza, lecz ciepło; ciało pracujące ma tylko znaczenie pośrednika w tej zamianie.

Dokładne poznanie i ocenienie działania machin parowych (i innych motorów cieplnych) ułatwiają wielce t. zw. diagramy. Są to rysunki wyobrażające wykreślnie pracę dokonaną przez parę w każdym obiegu maszyny. Sposób wykreślnego przedstawiania pracy był opisany w ustępie 105 tomu I-go; tamże było objaśnione urządzenie przyrządu zwanego indikatorem (fig. 92),

za pomocą którego motor sam kreśli swoje diagramy. Diagram każdego obiegu maszyny stanowi linię zamkniętą, której rzędne wyobrażają ciśnienia pary w cylindrze, odcięte zaś są proporcjonalne względem dróg przebieżonych przez tłok, albo, co na jedno wychodzi, względem zmian objętości ciała pracującego (pary i wody). Pole objęte diagramem wyobraża wówczas pracę przeniesioną na tłok motoru w ciągu jednego obiegu. Fig. 58 przedstawia diagram maszyny parowej tego typu, który poznaliśmy przed chwilą. Długość ab wyobraża skok tłoka l , albo proporcjonalną względem niego pojemność cylindra al , rzędna $aA = bB$ wskazuje ciśnienie pary w kotle, $aA' = bC$ ciśnienie w chłodnicy. Indikator kreśli linię AB podczas ruchu tłoka naprzód; pole prostokąta $aABb$ wyobraża pracę pary dokonaną w tej części obiegu, $= al \times p$. Linia BC odpowiada nagłemu spadaniu ciśnienia w chwili połączenia cylindra z chłodnicą, gdy tłok zaczyna zwracać się wstecz; w chwili tego spadku para nie oddaje żadnej pracy. Prosta CA' indikator kreśli podczas wstecznego ruchu tłoka; pole prostokąta $aA'Cb$ przedstawia pracę ujemną, użytą na skroplenie pary w chłodnicy. W końcu diagram zamyka się linią $A'A$, wskazującą nagły wzrost ciśnienia

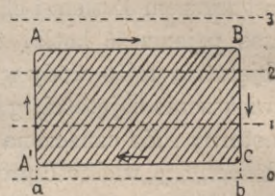


Fig. 58.

¹⁾ W motorach pracujących pod wysokim ciśnieniem pary (np. lokomotywy) nie ma osobnej chłodnicy. Parę użytą wypuszcza się w powietrze, które zastępuje miejsce chłodnicy; w tym razie $p' = 1 \text{ atm}$.

w chwili, gdy, po zamknięciu kurka k_2 , cylinder zostaje ponownie połączony z kotłem. Wynikiem obiegu maszyny jest praca wykonana, równa różnicy pól wspomnianych prostokątów, przeto wyobrażona przez pole diagramu $ABCA'$.

Porównajmy diagram maszyny parowej z systemem linii izotermicznych par nasyconych (ust. 50, fig. 36). Obydwa rysunki wyobrażają widocznie to samo; w obu rzędne wyrażają ciśnienia, odcięte — objętości pary. Ażeby zrozumieć jaśniej związek obydwu figur 36 i 58, wyobraźmy sobie (co zupełnie nie zmienia istoty rzeczy), że kocioł maszyny parowej jest tak mały, iż mieści w sobie tyle tylko wody, ile jej paruje w każdym obiegu maszyny (albo jeszcze prościej, że cylinder motoru jest zarazem kotłem i chłodnicą). Odcięta Oa (fig. 36) wyobraża wówczas pojemność kotła, t. j. objętość wody gorącej; podobnie Oa' jest objętością tejże wody w chłodnicy. Linia AB na fig. 36 przedstawia zwiększenie objętości, gdy woda zamieniona na parę wypełnia cylinder motoru; linia oznaczona temi samymi literami na fig. 58 oznacza skok tłoka l , t. j. wielkość proporcjonalną do wspomnianego zwiększenia objętości, którego wartość otrzymalibyśmy mnożąc l przez pole tłoka.

Porównywając linie BC na obu figurach przekonamy się, że w chwili połączenia cylindra z chłodnicą ciśnienie spada nagle do wartości bC , a zarazem część pary skrapla się, gdyż, jak okazuje fig. 36, punkt C leży wśród obszaru II, odpowiadającego mieszaninie cieczy i pary.

Linia CA' (na obu figurach) przedstawia izotermiczne skroplenie pozostałej pary w temperaturze chłodnicy; na koniec linia $A'A$, odpowiada przeniesieniu wody z chłodnicy do kotła, t. j. ogrzanie jej do pierwotnej temperatury, wskutek czego i prężność jej wraca do wartości pierwotnej.

Maszyna parowa działająca według powyższego opisu, ma tę wadę, że nagły spadek ciśnienia, w chwili połączenia cylindra z chłodnicą, wzdłuż linii BC na diagramach fig. 36 i 58, nie zostaje wcale wyzyskany w celu otrzymania pracy. W maszynach działających przez rozprężanie się pary (ekspansję) niedostatek ten jest bodaj częściowo usunięty. Wyobraźmy sobie, że kurek k_1 zasilający cylinder parą, zostaje zamknięty w chwili, gdy tłok skutecznie dopiero część skoku, poczem para rozpręża się i posuwa tłok ku końcowi cylindra ciśnieniem stopniowo malejącem. Widoczną jest rzeczą, że dzięki temu urządzeniu można uzyskać tyleż pracy, ile jej daje maszyna zwyczajna, lecz nierównie korzystniej, bo z mniejszym zużyciem pary. Najkorzystniej byłoby z tego względu rozprężać parę do tego stopnia, żeby ciśnienie jej zrównało się z ciśnieniem panującym w chłodnicy, następnie dopiero połączyć cylinder z chłodnicą i skroplić tamże resztę pary. Diagram maszyny, działającej przez

rozprężanie się pary, wykreślony na wzór fig. 36, wyobraża fig. 59. Odcięta punktu B nie daje tu miary pełnego skoku tłoka, lecz wskazuje drogę przebieżoną przez tłok (albo objętość pary) w chwili, gdy kurek k_1 został zamknięty. Od tego punktu począwszy, para rozpręża się według linii adiabatycznej BC . Jak wiadomo, para wodna rozprężająca się w tych warunkach, ulega częściowemu skropleniu (ust. 51); z tego powodu krzywa BC leży po lewej stronie linii pary BB' , t. j. w zakresie pary nasyconej, zmieszanej z cieczą. W rzeczywistych machinach rozprężanie się pary nie bywa zupełne, kończy się np. w punkcie C' , przed osiągnięciem zupełnego zrównania się ciśnień w cylindrze i w chłodnicy; dokładne wyrównanie ciśnień wymagałoby użycia nadzwyczaj długiego cylindra.

W celu uproszczenia teoretycznego opisu maszyny parowej wzięliśmy za podstawę rozważania maszynę o pojedynczym działaniu. W rzeczywistości motory parowe mają zawsze działanie podwójne, t. j. para ciśnię naprzemian na jedną i na drugą stronę tłoka. Tłok idzie naprzód, zarówno jak wstecz, pod pełnem ciśnieniem pary p , podczas gdy przeciwna jego strona pracuje przeciw ciśnieniu p' panującemu w chłodnicy. Fig. 60, nakreślona w sposób schematyczny, objaśnia dostatecznie podwójne połączenie cylindra z kotłem i chłodnicą.

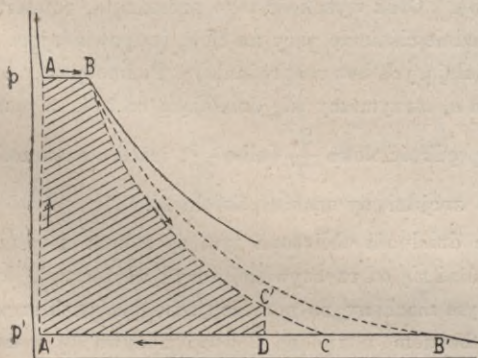


Fig. 59.

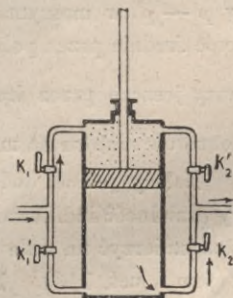


Fig. 60.

Działanie motorów ocenia się, jak wiadomo, nie według całkowitej dostarczonej przez nie pracy, lecz według szybkości pracowania. Dzielnością motoru (tom I, ust. 112) K nazwaliśmy stosunek pracy dostarczonej do czasu pracowania. Właściwą jej miarą jest erg na sekundę, albo kgm. na sek., albo, najczęściej do mierzenia dzielności motorów używany, koń parowy = 75 kilogrammów na sekundę. Odmierzmy skok tłoka l w metrach, pole

tłoka a w metrach kwadratowych, prężności pary p i p' w atmosferach ($atm. = 10333 \text{ kg na } m^2$), nakoniec oznaczymy przez T czas jednego obiegu machiny w sekundach. Dzielność machiny zwyczajnej, o działaniu podwójnem, wyrazi się wówczas wzorem:

$$K = 2 \cdot \frac{10333}{75} \frac{al(p - p')}{T} \text{ koni parow.}$$

Zważywszy, że $2al$ oznacza objętość pary dostarczonej przez kocioł w ciągu czasu T , możemy zamiast $2al : T$ wprowadzić wydatek pary. Oznaczmy przez s objętość właściwą pary nasyconej (ust. 48), w temperaturze odpowiadającej prężności p , obliczoną w metrach sześć. na kilogram, przez κ wydatek kotła parowego, t. j. ilość kilogramów pary, odpływającej do cylindra w ciągu sekundy, natenczas wzór powyższy przyjmie następującą postać:

$$K = \kappa \cdot \frac{10333}{75} s (p - p').$$

Dzielność motoru parowego wszelkiej budowy wyznacza się najpewniej i najłatwiej za pomocą indikatora. Jakikolwiek kształt posiada krzywa diagramu, zawsze można zamienić ją na prostokąt mający tę samą długość, wyobrażającą skok tłoka, i to samo pole (z pomocą planimetru, albo rachunkiem, stosując regułę Simpsona, tom I, ust. 95). Otóż wysokość tego prostokąta, odmierzona na skali właściwej, daje nam średnie ciśnienie pary na tłok, (odpowiadające różnicy $p - p'$ w maszynach działających bez rozprężania). Pomnożywszy to ciśnienie średnie przez pole tłoka a , otrzymamy siłę działającą na tłok, a pomnożywszy jeszcze przez średnią prędkość tłoka $\frac{2l}{T}$ (albo $\frac{nl}{30}$, jeżeli n oznacza liczbę obrotów motoru na minutę) znajdziemy szukaną dzielność.

Należy jednak dodać, że dzielność obliczona tym sposobem z ciśnienia pary (dzielność indikowana) różni się od rzeczywistej, czyli użytecznej, którą można zmierzyć na wale głównym machiny za pomocą jakiegokolwiek ergometru (tom I, ust. 113). Praca bowiem udzielona tłokowi zużywa się w części w samym motorze, wskutek tarcia tłoka o cylinder i t. p. Dzielność użyteczna wynosi od 70 do 90% indikowanej; większe motory są w tym względzie korzystniejsze od małych.

73. DOŚWIADCZENIA HIRNA. Zaznaczyliśmy już, że w maszynie parowej (i w innych motorach cieplnych), ciało pracujące — woda, para, ma znaczenie podrzędne. Ciało to ani się zużywa, ani zmienia; za każdym obiegiem machiny woda, po przebyciu szeregu przemian stanu i temperatury, wraca do stanu, w jakim znajdowała się na początku obiegu.

Natomiast w maszynie parowej zużywa się ciepło, i to w ilości równoważnej pracy zyskanej. Tego faktu doniosłego, oświetlającego istotę motorów cieplnych, dowiódł Hirn szeregiem pomiarów dokonanych na 100-konnej maszynie parowej, używanej do celów przemysłowych.

Ażebym zrozumieć zasadę takiego pomiaru, przypomnijmy sobie przemianę, którym ulega woda w czasie jednego obiegu maszyny. Za każdym obiegiem pewna znana ilość wody m kilogramów, paruje w kotle. W tym celu należy udzielić jej mr kaloryi ciepła; r jest ciepło parowania w temperaturze kotła t . Następnie para się rozpręża, nie odbierając z zewnątrz ciepła; przytem ulega częściowo skropleniu. Po złączeniu cylindra z chłodnicą mieszanina pary i ciepłej wody przechodzi do chłodnicy i oddaje tu pewną ilość ciepła Q' , które rozprasza się w strumieniu zimnej wody, używanym do chłodzenia chłodnicy. Jeżeli w każdym obiegu maszyny zużywa się w tym celu M kilogr. zimnej wody, a ogrzanie jej przez ciepło oddane wynosi ϑ stopni, wówczas $Q' = M\vartheta$. Celem zamknięcia obiegu należy wodę skroploną w chłodnicy, w temperaturze t' , ogrzać do temperatury pierwotnej t i zwrócić ją do kotła. To wymaga znowu wydatku ciepła, w ilości $m(t - t')$ kaloryi.

Ogółem wydaliśmy tedy:

$$Q = mr + m(t - t'),$$

a odzyskaliśmy (aczkolwiek w postaci nieużytecznej, bo w niskiej temperaturze chłodnicy):

$$Q' = M\vartheta$$

jednostek ciepła. Otóż Hirn przekonał się, że wydatek jest zawsze większy od zysku, t. j. $Q - Q'$ jednostek ciepła tracimy w każdym obiegu.

Jednocześnie z opisanymi pomiarami ciepła Hirn wyznaczał całkowitą pracę wykonaną przez parę w czasie jednego obiegu. Pomiar ten daje się skutecznie łatwo i dokładnie z pomocą indykatora. Z porównania ilości ciepła straconego $Q - Q'$ z pracą zyskaną L okazało się, że te wielkości są wzajemnie równoważne, mianowicie, że w zamian za każdą zużytą kaloryę ciepła, motor wytwarza 427 kilogramm metrów pracy. Działanie motorów cieplnych można tedy ogólnie przedstawić wzorem:

$$L = J(Q - Q')$$

w czym J oznacza tę samą liczbę, która, w myśl doświadczeń Joule'a, określa przemianę pracy na ciepło.

Doświadczenia Joule'a i Hirna dopełniają się wzajemnie; na zasadzie tych doświadczeń możemy twierdzić, że ciepło jest równoważne pracy, krótko mówiąc, że ciepło jest energią.

74. PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI. Wszelkie zjawiska fizyczne polegają na przenoszeniu się energii z jednego ciała do drugiego, albo na wzajemnem przeobrażaniu się różnych rodzajów energii. Zależnie od rodzaju energii dzielimy też zjawiska na dynamiczne, cieplne czyli termiczne, elektryczne i t. p. Dynamicznem nazywa się zjawisko, w którym zachodzą wyłącznie przemiany energii dynamicznej, t. j. kinetycznej i potencjalnej. Takiem zjawiskiem jest spadanie ciężaru w próżni; wagi w zegarze, koła wodne, możemy uważać jako motory czysto dynamiczne, one wytwarzają pracę kosztem energii dynamicznej.

Zjawiska czysto cieplne są takie, w których bierze udział tylko energia w postaci ciepła i ciepła utajonego. Tu należy przejście ciepła z ciała zimnego do ciepłego (o ile wolno nie zważać na zmiany objętości i wynikającą stąd pracę przeciw zewnętrznym ciśnieniom), topnienie lodu w próżni i t. p.

W ostatnich ustępach poznaliśmy zjawiska, w których bierze udział zarówno energia cieplna, jak dynamiczna. Zjawiska tego rodzaju nazywamy termodynamicznymi. Machina parowa jest motorem termodynamicznym.

Termodynamika jest to część ogólnej nauki o energii, zajmująca się w szczególności ciepłem, jako formą energii, i jego przemianami na energię dynamiczną.

W dzisiejszym stanie nauki budowa termodynamiki opiera się na dwu głównych prawach, czyli zasadach. Pierwszą jest ogólne prawo zachowania energii, zastosowane do ciepła i energii dynamicznej. W tem ograniczeniu możemy je wypowiedzieć w następujący sposób: Ilekroć ciepło wytwarza się kosztem energii dynamicznej, albo energia dynamiczna (praca) kosztem ciepła, podczas gdy ciała, które w tej przemianie pośredniczą, nie ulegają trwałej zmianie, stosunek energii dynamicznej do ciepła jest stały i równy dynamicznemu równoważnikowi jednostki ciepła.

Z A D A N I A.

138) Obliczyć wartość dynamicznego równoważnika ciepła w kilogrammetrach na kaloryę, na równiku, w Warszawie ($g = 981,2$) i na biegunach ziemi. *Odp.* 428,3; 426,9; 426,1.

139) Ile kilogrammów energii potrzeba do ogrzania kilograma wody o stopień w pobliżu temperatur 0° , 15° i 100° ? *Odp.* 429,9; 427; 437,3.

140) Ile pracy należy użyć celem stopienia przez tarcie kilograma lodu w temperaturze 0° ? *Odp.* 34459 *Kgm*.

141) Jaką prędkość powinna mieć kula ołowiana (temp. 15°), aby stopiła się wskutek uderzenia o tarczę?

Odp. $\frac{1}{2} m v^2 = 41,89 \cdot 10^6 [m \cdot 0,031 (326 - 15) + 5,37m]$; zatem co najmniej $v = 355$ *m/sek*.

142) Krążek miedziany, obracany szybko między biegunami magnesu, spotyka opór w ruchu, wskutek prądów elektrycznych, które magnes wzbudza w jego masie. O ile stopni ogrzeje się krążek ważący 600 *gr*, jeżeli na pokonanie wspomnianego oporu użyto 150 *Kgm* pracy (praca była wykonana tak szybko, iż stratę ciepła można opuścić)? *Odp.* 6,3°.

143) Za pomocą tłoka wyciskamy wodę z cylindra mającego dno dziurkowane, nakształt bardzo cienkiego sita. Ciśnienie panujące w wodzie przewyższa o 3 atmosfery ciśnienie zewnętrzne. O ile stopni woda wypływająca będzie cieplejsza od wody w cylindrze (wodę uważa się tu jako płyn nieściśliwy)?

Odp. Praca zużyta na wyparcie objętości v *cm*³ wody wynosi $3 \cdot 1033 \cdot v$ *Gr cm*; ogrzanie = $3099 : 42700 = 0,07^{\circ}$.

144) Ile pracy trzeba użyć celem skroplenia 1 *gr* nasyconej pary wodnej w temperaturze 0° ? *Odp.* 0,457 . 13,5956 . 204679 *Gr cm*.

145) Jaka jest wartość stosunku tej pracy do dynamicznego równoważnika ciepła, które uwalnia się podczas skraplania? *Odp.* 0,050.

146) Jaka jest wartość tego samego stosunku w temperaturze 100° ? *Odp.* 0,074.

147) Średnica tłoka maszyny parowej, pracującej bez chłodnicy i bez rozprężania się pary, wynosi 40 *cm*, jego skok 60 *cm*, ilość obrotów 30 na minutę; temperatura pary 140° . Obliczyć dzielność indikowaną tego motoru?

Odp. $0,2^2 \cdot 3,14 (2717/760 - 1) \cdot 1,20 \cdot 2 \cdot 10333 : 75 = 107$ koni.

148) Ile pary i węgla zużywa powyższa maszyna w godzinie?

Odp. Ilość pary = $0,2^2 \cdot 3,14 \cdot 0,6 \cdot 3600/0,495 = 548$ *kg*. Ciepło potrzebne do ogrzania = $548 \cdot 120$, do odparowania $548 \cdot 509$, razem 344692 kaloryi. Licząc 4000 kaloryi użytecznych na 1 *kg* węgla, znajdziemy 86 *kg* węgla.

149) Obliczyć dzielność tej samej maszyny, w przypuszczeniu, że cylinder połączony jest z chłodnicą, oziębioną do 40° .

Odp. $107 (2717 - 54,87)/(2717 - 760) = 146$ koni.

150) Średnia wysokość diagramu maszyny parowej, działającej z rozprężaniem pary wynosi 55 *mm*, przyczem wiadomo, że ciśnieniu 1 *Kg/cm*² odpowiada 12 *mm* na indykatorze. Powierzchnia tłoka = 0,2 *m*², jego prędkość średnia 1,2 *m/sek*; ilość obrotów 25 na minutę. Obliczyć dzielność indikowaną.

Odp. $55 \cdot 10000 \cdot 0,2 \cdot 1,2/12 \cdot 75 = 146$ koni.

75. ZJAWISKA KOŁOWE. Znamy różne sposoby wytwarzania ciepła przez zużycie pracy, lub odwrotnie, wytwarzania pracy na koszt ciepła. Wszelako prawo równoważności pracy i ciepła wolno stosować tylko wtedy, gdy się przekonamy, że ciało, w którym ta przemiana się odbywa, nie zmieniło własnego zapasu energii, przez zatrzymanie w sobie pewnej części pracy lub ciepła. Zgęszczamy np. parę nasyconą, w stałej temperaturze, używamy w tym celu pracę na przewyciężenie prężności pary, a w zamian otrzymujemy ciepło, gdyż para skrapla się i uwalnia ciepło parowania. W tym razie ciepło zyskane nie będzie równoważne pracy zużytej; para przemieniła się bowiem w ciecz, w ciało nierównie uboższe w energię od pary.

Aby się zapewnić, że praca zyskana w jakimkolwiek zjawisku termodynamicznem jest istotnie przeobrażeniem zużytego ciepła, lub odwrotnie, niema lepszego sposobu, jak doprowadzić ciało pośredniczące — ciało czynne — dokładnie do tego stanu, w jakim znajdowało się przed rozpoczęciem zjawiska. Wszelką przemianę, w której materya powraca ostatecznie do początkowego stanu (pod względem temperatury, objętości, ciśnienia, skupienia, ustroju wewnętrznego i t. d.) nazywamy zjawiskiem kołowym. Zastosowanie zjawisk tego rodzaju jest potężnym środkiem w badaniach termodynamicznych, uwalnia nas bowiem od zajmowania się materyą, a natomiast prowadzi do poznania praw przeobrażania się energii samej. Sposobu tego używaliśmy już w rozbiórce działania maszyny parowej i doświadczeń Hirna. Kołowość zjawisk w tych przykładach uwydatnia się jasno na diagramie maszyny parowej (fig. 58, albo 59). Diagram jest linią zamkniętą, ilekroć zjawisko, które on wyobraża jest kołowe.

W zastosowaniu do zjawisk kołowych termodynamicznych pierwsza zasada termodynamiki orzeka krótko, iż praca zyskana w zjawisku kołowym jest równoważna ilości ciepła zużytego lub odwrotnie. Jeżeli zjawisko daje się przedstawić rysunkiem, wówczas pole objęte diagramem, wyrażające jak wiadomo pracę zyskaną, przedstawia zarazem ciepło zużyte, obliczone w jednostkach dynamicznych.

76. ENERGIA WEWNĘTRZNA. Zasada zachowania energii orzeka (tom I, ust. 118), że całkowity zapas energii, zawarty w jakim bądź ciele, lub w układzie ciał, nie może się zmienić wskutek wzajemnych działań między częściami samego układu. Należy to tak rozumieć, że ilekroć w układzie pojawia się energia pewnego rodzaju, to jednocześnie znika równoważna ilość energii w jakiegokolwiek innej postaci. Aby fakt ten zwięźle opisać, mówi się, że całkowity zapas energii nie zmienia się — jakkolwiek nie umiemy określić, ani zmierzyć tego całkowitego zapasu.

Zwiększenie zapasu energii może nastąpić tylko na koszt energii wprowadzonej do układu z zewnątrz, i to w jakiejś postaci. Wykazaliśmy w dynamice, że zwiększenie takie nastąpi, gdy jakikolwiek czynnik zewnętrzny wykonywa pracę na korzyść ciała lub układu, t. j. gdy porusza jego części, przewyciężając opór stawiany przez układ. Przykładem takiego nagromadzania się energii przez pracę jest nakręcanie zegaru, napinanie łuku i t. p. Naodwrot, jeżeli układ wykonywa pracę, przewyciężając zewnętrzne opory, wtenczas traci energię, w ilości równoważnej wykonanej pracy.

Wiemy obecnie, że ciepło jest również energią, że jest równoważne pracy; należy przeto uznać, że udzielenie ciepła jakiemuś ciału, lub układowi ciał, zwiększa zapas energii zarówno, jak udzielenie pracy. Każda kalorya ciepła liczy się przytem za 427 kilogrammetrów pracy. W strzelbach pneumatycznych, zwanych wiatrówki, pocisk bywa wyrzucany siłą powietrza zebranego w stosownym zbiorniku pod znacznem ciśnieniem. W chwili wystrzału strzelba wydaje wielką ilość energii, która w większej części objawia się jako energia kinetyczna pocisku. Nabijanie wiatrówki, t. j. zaopatrywanie jej w potrzebny zapas energii, wykonywa się pospolicie za pomocą pompy, przez użycie pracy; możnaby jednak osiągnąć ten sam skutek przez udzielenie ciepła, które jak wiadomo podnosi również prężność zamkniętego gazu.

Energia udzielona układowi materyalnemu, bądź to w postaci ciepła, bądź pracy, jest częstokroć dla oka niedostrzegalna, chyba, że objawia się jako energia kinetyczna lub potencjalna. W każdym innym przypadku nazywamy ją energią wewnętrzną, albo molekularną. W jakiej postaci energia ta mieści się w ciałach, to jest pytanie, którem termodynamika nie zajmuje się; ono należy do nauki o wewnętrznej budowie materyi, do fizyki molekularnej.

W żadnym przypadku nie umiemy obliczyć całkowitego zapasu energii zawartej w ciele. Wielkość ta równa się bowiem pracy (albo ilości ciepła), którą możnaby uzyskać z ciała, gdyby wydawało energię, aż do zupełnego jej wyczerpania. Natomiast możemy łatwo obliczyć, o ile energia wewnętrzna powiększa się, albo pomniejsza się, gdy stan ciała zmienia się w jakibądź sposób: zmiana energii równa się wówczas sumie pracy i ciepła, które ciało pobiera albo oddaje wśród uważanej zmiany.

Oznaczmy przez U_0 całkowity zapas energii wewnętrznej zawartej w ciele w pewnym stanie początkowym. Pomyślmy, że stan ciała został zmieniony w jakikolwiek sposób (np. przez stopienie, albo odparowanie, przez rozkład chemiczny i t. p.). Oznaczmy przez Q ilość ciepła udzieloną ciału w ciągu uważanej zmiany (ciepło to jest równoważne JQ jednost-

kom pracy). Niechaj L oznacza pracę wykonaną jednocześnie przez zewnętrzne czynniki, na korzyść ciała. Energia wewnętrzna U ciała w stanie końcowym będzie:

$$U = U_0 + L + JQ.$$

Równanie to wyraża pierwszą zasadę termodynamiki w zjawiskach jakichkolwiek, choćby nie kołowych. W przypadku zjawisk kołowych będzie $U = U_0$, przeto: $JQ = -L$, t. j. praca oddana przez ciało jest równoważna ilości ciepła pochłoniętego.

Zapas energii wewnętrznej w pewnym ciele zależy widocznie tylko od tego, w jakim stanie (pod względem fizycznym i chemicznym) ciało znajduje się w uważanej chwili. Jakimkolwiek tedy sposobem przeprowadzimy ciało z pewnego stanu początkowego, do innego stanu, suma udzielonej pracy i ciepła, wyrażająca zmianę zapasu energii, mieć będzie zawsze tę samą wartość, t. j. nie zależy od sposobu jakiego użyliśmy do skutecznienia zmiany stanu, lecz tylko od stanu ciała początkowego i końcowego.

Objasnimy to następującym przykładem. Weźmy pod uwagę gram wody w temperaturze 0° , pod ciśnieniem atmosfery. Przemieńmy ją na parę nasyconą o temperaturze 100° i obliczmy o ile zapas energii w drugim stanie jest większy niż w pierwszym. Z pomiędzy wielu możliwych sposobów przeprowadzenia wody z jednego stanu w drugi, wybierzmy następujący. Ogrzewamy wodę pod ciśnieniem atmosfery od 0° do 100° , następnie zamieniamy ją pod temże ciśnieniem na parę nasyconą. W tym celu można umieścić wodę np. w cylindrze zaopatrzonym w tłok ruchomy; parowanie nastąpi, gdy wśród udzielania ciepła dozwolimy tłokowi posuwać się naprzód w miarę wytwarzania się pary. W ciągu tych dwu zmian należy udzielić wodzie następujących ilości ciepła:

na ogrzanie (ust. 18)	100,9 kaloryi gramowych
na parowanie (ust. 44)	537 " "
razem	637,9 kaloryi gramowych

czyli $637,9 \cdot 0,427 = 272$ kilogrammetrów energii. Jednocześnie objętość powiększa się wskutek parowania wody od 1 cm^3 do 1650 cm^3 (ust. 48), t. j. o 1649 cm^3 . Niechaj przekrój tłoka będzie $a \text{ cm}^2$. Wskutek zwiększenia się objętości tłok przesunie się o $l \text{ cm}$, przyczem będzie $al = 1649$. Tłok pokonywa zewnętrzne ciśnienie atmosfery, które przedstawia opór: $1,033 \cdot a$ kilogramów. Opór ten, pomnożony przez drogę $l = \frac{1649}{a} \text{ cm}$, czyli $\frac{16,49}{a}$ metr.,

daje $1,033 \cdot 16,49 = 17,0$ kilogrammetrów, jako wartość pracy oddanej przez parę na zewnątrz. Ostatecznie mamy tedy:

zysk energii.	272	<i>Kgm</i>
strata.	17	„

Zwiększenie energii wewn. 255 kilogr. metrów.

Jeżeli w jakibądź sposób zamienimy parę nasyconą napowrót na wodę ciekłą, o temperaturze 0° , wówczas w ciągu tej przemiany odzyskamy napowrót 255 *Kgm* energii, częścią w postaci ciepła, częścią jako pracę.

77. ENERGIA WEWNĘTRZNA GAZÓW. Zapas energii wewnętrznej w jakimkolwiek ciele zależy od wszystkich warunków określających stan jego pod względem fizycznym i chemicznym. O ile przejście z jednego stanu w inny jest połączone z pochłonięciem pracy lub ciepła (albo jakiegokolwiek innego rodzaju energii), o tyleż powiększa się jednocześnie wewnętrzna energia. Zapas energii w sprężynie napiętej jest większy niż w luźnej; w wodzie większy niż w lodzie; w fosforze żółtym większy aniżeli w czerwonej jego odmianie i t. p.

Najprostsze prawa stosują się w tej mierze do gazów. Jeżeli gaz jaki ogrzewać będziemy w stałej objętości (masa m , ciepło właściwe c_v), energia jego powiększy się w miarę pochłoniętego ciepła, proporcjonalnie względem wzrostu temperatury, mianowicie o mc_v na każdy stopień (praca w tym razie = 0). Jeżeli gazowi zgęszczonemu pozwolimy rozszerzać się adiabatycznie, t. j. nie dając przystępu ciepłu, wtenczas energia jego zmniejszy się o ilość pracy wykonanej przeciw zewnętrznemu ciśnieniu (ciepło w tym razie = 0), jednocześnie gaz oziębi się (ust. 27).

Zachodzi jednak pytanie, jaka jest różnica w energii między gazem zgęszczonym a rozrzedzonym, jeżeli temperatura jest w obu stanach ta sama; innymi słowy, jakiego potrzeba nakładu energii, ażeby zgęścić pewną masę gazu, nie zmieniając jego temperatury? Zważmy, że zgęszczenie gazu zużywa pracę; jednocześnie jednak gaz wydziela ciepło (ust. 27). Jeżeli tedy praca pochłonięta okaże się większą od wydzielonego ciepła, wówczas gaz gęsty będzie bogatszy w energię od rozrzedzonego; w przeciwnym razie energia wewnętrzna zmniejszałaby się przez zgęszczenie. Joule dowiódł doświadczeniem, że ciepło wydzielone podczas zgęszczania gazów (zbliżonych do stanu doskonałego), w stałej temperaturze, jest niemal dokładnie równoważne pracy użytej do zgęszczania, a więc, że energia wewnętrzna gazów doskonałych nie zależy od ich gęstości. Przyrząd Joule'a (fig. 61) jest to kalcrymetr wodny, w którym zanurzone są dwa metalowe zbiorniki *A* i *B*. Pierwszy nabit

jest gazem zgęszczonym, drugi jest próżny. Po otwarciu kurka k w przewodzie łączącym A i B gaz rozszerza się do podwójnej objętości; nie oddaje jednak pracy na zewnątrz, gdyż rozszerza się w zamkniętym naczyniu. Doświadczenie okazało, że kalorymetr nie wykazywał ani zysku, ani straty ciepła, albowiem po ustaleniu się równowagi dynamicznej i cieplnej termometr wskazywał tę samą temperaturę jak z początku. W doświadczeniu ten gaz gęsty zamienia się na rzadszy, nie zmieniając temperatury; a skoro w tej przemianie nie zyskał ani nie stracił ciepła ani pracy, przeto nie zmienił też swej energii.

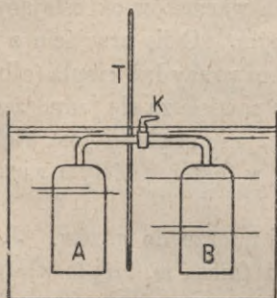


Fig. 61.

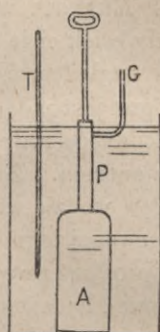


Fig. 62.

Wniosek ten Joule sprawdził innym jeszcze sposobem, mianowicie przez bezpośrednie porównanie pracy użytej na zgęszczenie gazu, z ciepłem, które przytem się wywięzuje. W kalorymtrze wodnym (fig. 62) zanurzony jest metalowy zbiornik A , mający się napęlnić gazem zgęszczonym, a zarazem ręczna pompa zgęszczająca P , czerpiąca gaz przez przewód G i wtłaczająca go do A . Podczas zgęszczania gazu kalorymetr wykazywał znaczne wywięzywanie się ciepła. Odliczywszy ciepło wytworzone przez tarcie tłoka w pompie, otrzymuje się bezpośrednio ciepło Q wytworzone przez zgęszczenie gazu w temperaturze stałej (temperatura kalorymetru wzrasta bowiem nieznacznie). Ilość pracy zużytej do zgęszczenia gazu można obliczyć, skoro się wie ile razy objętość gazu pierwotna v_0 , pod ciśnieniem atmosfery p_0 , była większa od objętości po zgęszczeniu, t. j. od pojemności zbiornika v . Według rachunku podanego w tomie I-ym (ust. 182) wartość tej pracy jest $L = p_0 v_0 \log \frac{v_0}{v}$. Otóż z porównania L i Q wypadło, że stosunek tych wielkości jest istotnie

bardzo mało różny od dynamicznego równoważnika J . Ztąd wynika widocznie, że energia wewnętrzna gazu zgęszczonego jest równa pierwotnej jego energii: otrzymał bowiem L w postaci pracy, a utracił równoważną ilość JQ w postaci ciepła.

W ust. 25 powiedzieliśmy, że ogrzewanie gazu w stałej objętości zużywa mniej ciepła, aniżeli ogrzewanie pod stałym ciśnieniem; ciepło właściwe w stałej objętości, (c_v) jest zawsze mniejsze od ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem (c_p). Z opisanych właśnie doświadczeń Joule'a wynika, że tak być powinno. W pierwszym bowiem przypadku ciepło dostarczone gazowi zużywa się wyłącznie na powiększenie jego energii wewnętrznej. W drugim razie natomiast gaz rozszerza się, wbrew zewnętrznemu ciśnieniu, wykonywa więc pracę. W obu przypadkach zwiększenie energii wewnętrznej jest toż samo, albowiem, jak widzieliśmy, zmiana objętości nie liczy się wcale. Z tego wynika, że ogrzewanie pod ciśnieniem stałym zużywa właśnie o tyle więcej ciepła, aniżeli ogrzewanie w stałej objętości, ile odpowiada pracy zewnętrznej, wykonanej przez gaz podczas rozszerzania się.

Przypuśćmy, że masa gazu jest m . Do ogrzania gazu, dajmy nato, o stopień, w stałej objętości, potrzeba $m c_v$ jednostek ciepła; energia wewnętrzna, wyrażona w jednostkach pracy, zwiększa się o $J m c_v$. Natomiast podczas ogrzewania pod stałym ciśnieniem $= p$, znowu o stopień, gaz pochłania $J m c_p$ energii cieplnej. Z tego przypada, jak pierwej, $J m c_v$ na energię wewnętrzną, reszta zaś: $J m (c_p - c_v)$ na pracę przeciw zewnętrznemu ciśnieniu p . Zważywszy, że skutek ogrzania o stopień objętość powiększa się o $\frac{1}{273}$ część objętości v_0 , odpowiadającej temperaturze 0° , możemy tę pracę obliczyć według wzoru: $p \cdot \frac{v_0}{273}$. Z porównania pracy i ciepła wypada następnie równanie:

$$J m (c_p - c_v) = p \cdot \frac{v_0}{273},$$

albo:

$$(1) \quad J = \frac{1}{273} \cdot \frac{p}{d_0 (c_p - c_v)}$$

w czem $d_0 = \frac{m}{v_0}$ oznacza gęstość gazu w temperaturze 0° , pod ciśnieniem p .

Za pomocą ostatniego wzoru R. Mayer obliczał poraz pierwszy wartość dynamicznego równoważnika J , w roku 1842. Weźmy jako przykład powietrze pod ciśnieniem $p = 1$ atm., którego gęstość normalna, według najnowszych pomiarów, wynosi $\frac{1}{0,77323}$ kilogramów w metrze

sześciennym. Nadto jest, jak wiemy, $p = 10333 \text{ Kg/m}^2$, $c_p = 0,2372$, $c_v = \frac{c_p}{1,405}$; liczby te dają, według powyższego wzoru:

$$J = \frac{0,77323 \times 10333 \times 1,405}{273 \times 0,2372 \times 0,405} = 428 \text{ Kgm/kalor.}$$

Podobny rachunek dla wodoru prowadzi do wypadku $J = 424 \text{ Kgm/kalor.}$; bezwodnik węglowy daje 405. Godzi się wspomnieć, że rachunków tych nie należy uważać jako sposób wyznaczania wartości równoważnika J . Doskonała zgodność pierwszych dwu liczb, znalezionych tą drogą, z wypadkami otrzymanymi przez Joule'a i innych (ust. 71), służy tylko na poparcie twierdzenia, że energia wewnętrzna powietrza, wodoru i t. p. w zwyczajnych temperaturach i ciśnieniach, jest istotnie prawie niezależna od gęstości, czyli, że gazy te są bardzo zbliżone do idealnego gazu doskonałego.

78. CIĄG DALSZY. WYPŁYWANIE GAZÓW. a) Do objaśnienia doświadczenia Joule'a, opisanego w poprzedzającym ustępie (fig. 61) posłużą następujące wiadomości. Przypuśćmy, że zbiornik A , nabit gazem zgęszczonym i zbiornik próżny B , pomieszczone są w oddzielnych kalorymetrach. Joule przekonał się, że podczas rozprężania się gazu kalorymetr pierwszy wykazywał niżenie temperatury, t. j. pochłonięcie ciepła, drugi równoważne wywiązanie się ciepła. Całkowita masa gazu, zgodnie z pierwszym doświadczeniem, nie doznaje tedy straty, ani wykazuje zysku energii wewnętrznej; wszelako energia ta przeobraża się podczas rozprężenia w sposób następujący. Część energii wewnętrznej gazu zgęszczonego przemienia się naprzód w energię kinetyczną prądu wpadającego do zbiornika próżnego; wskutek tego zbiornik pełny oziębia się. Gaz napływający do zbiornika próżnego zgęszcza się stopniowo, aż do wyrównania się gęstości w obu naczyniach połączonych ze sobą, a zarazem energia kinetyczna prądu przemienia się na ciepło, przez tarcie i uderzenie się gazu o ściany. Tym sposobem ciepło zużyte w jednej części gazu, pojawia się w innej części, całość gazu jednakże nie zyskuje ani nie traci ciepła.

b) Jeżeli gaz zgęszczony, rozszerzając się, przezwycięża zewnętrzne opory, wykonywa pracę, lecz nie nabywa przytem znaczniejszej energii kinetycznej, wówczas jego temperatura musi niżać się; gaz pracuje bowiem na koszt własnej energii wewnętrznej. Skoro jednak ciepło dopływające z otoczenia przywróci pierwotną temperaturę gazu, wówczas ubytek ten energii będzie wyrównany, pomimo zwiększonej objętości gazu (ust. 77). Wnosimy stąd, że

ilość ciepła pochłonięta przez gaz jest równoważna wykonanej pracy. Joule sprawdził to następującem doświadczeniem. W kalorymetrze wodnym (fig. 63) zanurzony jest, obok zbiornika *A*, nabitego zgęszczonym gazem, długi, wąski przewód *B*. Gaz rozprężający się spotyka w przewodzie tak znaczny opór (wskutek tarcia), iż uchodzi na zewnątrz, do wanny pneumatycznej *W*, z prędkością nader małą. W wannie gaz uchodzący z przewodu, wypierając wodę, przewyższa ciśnienie atmosfery $= p_0$; objętość jego, wymierzona tamże, niechaj będzie v_0 . Praca wykonana przez gaz uchodzący wynosi tedy $p_0 v_0$. Doświadczenie wykazało, że równoważna tej pracy ilość ciepła znika w kalorymetrze (temperatura kalorymetru zmienia się bardzo mało, z powodu wielkiej ilości wody).

Ubytek ciepła w kalorymetrze składa się z dwu części. Wskutek rozprężania się gazu ciepło zostaje pochłoniętem; ciepło to jest równoważne pracy, której należałoby użyć, aby gaz wtłoczył napowrót do zbiornika (tom I, ust. 182). W przewodzie *B* natomiast ciepło wywiewuje się wskutek tarcia gazu. Różnica tych dwu ilości ciepła przedstawia równoważnik pracy zewnętrznej $p_0 v_0$.

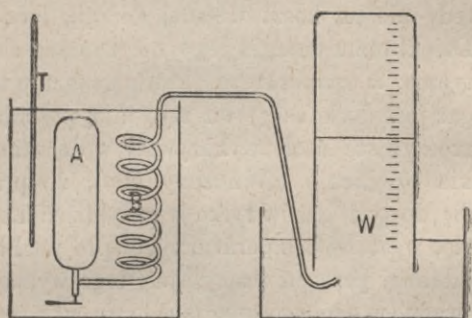


Fig. 63.

c) W poprzedzającym doświadczeniu praca zewnętrzna $p_0 v_0$ była wykonana kosztem energii wewnętrznej gazu rozprężającego się. Gdybyśmy gazowi dostarczyli pracy z zewnątrz, w ilości wystarczającej do pokrycia wydatku $p_0 v_0$, wówczas energia jego pozostałaby nieuszczerpioną;

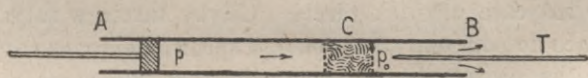


Fig 64.

na; kalorymetr nie wykazałby w tym razie pochłonięcia ciepła. Przypadek ten zachodzi, gdy gaz przeciskamy przez ciasny przewód za pomocą tłoka, albo pompy działającej jednostajnie. Figura 64 uzmysławia zasadę przyrządu, którego w tym celu używał Joule łącznie z Lordem Kelvinem. Rura *AB* przewodząca gaz przetkana jest w *C* zatyczką z mocno zciśniętej waty. Tłok (albo pompa) przeciska przez rurę stru-

mień gazu, który w B uchodzi bardzo wolno na zewnątrz. Wskutek tarcia w zatyczce wytwarza się po stronie tłoka ciśnienie p , dochodzące do kilku atmosfer; po przeciwnej stronie zatyczki, prężność gazu p_0 równa się ciśnieniu atmosfery. Doświadczenie okazało, że temperatura gazu uchodzącego, wskazana przez termometr T , różniła się bardzo mało od temperatury gazu przed zatyczką. Praca dokonana przeciw zewnętrznemu ciśnieniu, gdy pewna objętość v_0 gazu ujdzie na zewnątrz, wynosi $p_0 v_0$, jak w doświadczeniu b); jednocześnie atoli tłok dostarcza gazowi pracy $p v$, jeżeli przez v oznaczymy objętość, którą taka sama masa gazu zajmuje po stronie tłoka. Przypuśćmy, że gaz jest doskonały; wówczas według prawa Boyle'go $p v = p_0 v_0$, t. j. praca dostarczona gazowi przez tłok pokrywa całkowicie pracę wykonaną przez gaz. Gaz rozpręża się tedy nie na koszt własnej energii, lecz zasilany jest zewnętrzną pracą. Dzięki temu energia jego nie zmienia się podczas rozprężania się w zatyczce, a temperatura, którą wskazuje termometr T nie różni się (o ile gaz jest doskonały) od tej, jaką posiadał w stanie zgęszczonym. Gazy rzeczywiste atoli wykazywały w doświadczeniach Joule'a i Kelvina lekkie oziębienie. Wnosimy stąd, że prawo Joule'a (ust. poprz.) stosuje się do tych gazów tylko w przybliżeniu. Jeżeli gaz zgęszczony rozszerza się, w stałej temperaturze, ciepło pochłonięte nie dorównywa dokładnie oddanej przezeń pracy, jak tego wymaga wspomniane prawo; część tej pracy (w ogóle nieznaczna) bywa wykonaną kosztem wewnętrznego ciepła t. j. wewnętrznej energii gazu. W wodorze tylko znaleziono stosunek przeciwny.

d) Wiadomo, że gaz rozprężający się, a nie zasilany zewnętrznym ciepłem, oziębia się zawsze. W poprzedzającym doświadczeniu (fig. 64) niema jednak znaczniejszego oziębienia, pomimo, że gaz przechodzący przez zatyczkę C rozpręża się z wielkiej gęstości na małą. Istotnym powodem stałości temperatury jest to, że oziębienie wywołane rozprężaniem się gazu jest dokładnie zrównoważone przez ciepło wytwarzające się w zatyczce wskutek tarcia. Gdyby tarcie w zatyczce nie było wystarczające do pokrycia utraty energii sprawionej przez rozprężanie się, gaz uchodziłby na zewnątrz mocno oziębiony, ale zarazem nabywałby energii kinetycznej. Ubytek energii wewnętrznej nagradzałby się dokładnie równoważną ilością zewnętrzną.

Gazy uchodzące ze zbiorników bystrym prądem są zimne (podobnie powietrze dmuchane z ust). Pospolicie trudno jednak wykazać ich istotną temperaturę; jeżeli bowiem skierujemy prąd gazu na termometr, energia zewnętrzna przemienia się przez tarcie i uderzenie napowrót na ciepło; temperatura wzrasta w miarę zwolnienia prądu.

79. UWAGA. Zbiornik napełniony gazem zgęszczonym, po rozprószeniu się ciepła wytworzonego podczas pompowania, zawiera niemal dokładnie tyle tylko energii, ile jej było pierwotnie w gazie niezgęszczonym. Wniosek ten, wypadający z doświadczeń Joule'a (ust. 77), może wywołać słuszne zdziwienie. Wiadomo bowiem, że gaz rzadki, którego prężność równoważy się z ciśnieniem atmosfery, jest nieużyteczny jako źródło pracy, natomiast zbiorniki nabite gazem zgęszczonym bywają używane do poruszania motorów np. na kolejach miejskich Mękarskiego, i t. p., słowem stanowią bogate źródło nagromadzonej pracy. Okoliczność ta daje sposobność do ważnej uwagi. Oceniając zapasy energii jako źródła pracy, zważać należy nie tylko na ilość, lecz także na jakość energii. Zapas energii cenimy wysoko, jeżeli ta energia nadaje się do zamiany na pracę, w całości, albo przynajmniej w znacznej części; taka sama ilość energii, nieprzydatna do zamiany na energię dynamiczną (pracę) nie przedstawia zgoła wartości praktycznej. Taka właśnie różnica zachodzi między energią gazu zgęszczonego, a niezgęszczonego. Zgęszczając gaz wkładamy weń pracę, a odejmujemy równoważną ilość ciepła; nie zmieniliśmy przez to ilości energii, lecz podnieśliśmy jej wartość praktyczną, t. j. zmieniliśmy jakość.

Możnaby więc powiedzieć, że ciała zawierają energię wewnętrzną po części w postaci pracy, częścią zaś jako ciepło; energia jest tem cenniejszą, im większa jej część przypada na pracę. Rozróżnienie takie trzeba jednak pod dwoma względami objaśnić i ograniczyć. Naprzód, ilość pracy nagromadzonej w pewnem ciele zależy nie tylko od stanu samego ciała, lecz także od warunków, w jakich ono jest umieszczone, t. j. od stanu ciał otaczających. Widoczną np. jest rzeczą, że zbiornik nabit gazem zgęszczonym przedstawia znaczny zapas pracy, dzięki temu tylko, że prężność atmosfery otaczającej jest mniejsza; tenże sam zbiornik postradałby wszelką w tym względzie wartość, gdybyśmy umieścili go w atmosferze mającej prężność równą jego własnej. Z drugiej strony, wartość energii wewnętrznej gazu niezgęszczonego można podnieść przez wypompowanie powietrza z przestrzeni otaczającej, co jednakże również wymaga nakładu pracy.

Powtóre — ilość pracy, którą można uzyskać z pewnego zapasu energii, zależy od tego, w jaki sposób skutecznymy tę przemianę. Gdybyśmy gaz zgęszczony w zbiorniku wypuścili wprost w powietrze, albo do drugiego obszernego a próżnego zbiornika (ust. 77), równałoby się to widocznie zmarnowaniu nagromadzonej pracy, gdyż wytworzona chwilowo energia kinetyczna zmieniłaby się rychło w ciepło. Ilość energii zostałaby zachowaną w takiej przemianie, natomiast jakość jej, czyli wartość użyteczna zostałaby obniżoną do zera. Wyrażamy się w podobnych

przypadkach, że energia rozprasza się. Uniknęlibyśmy natomiast tego rozprószania łącząc zbiornik np. z motorem urządzonym podobnie jak machina parowa, w którym praca gazu rozprężającego się byłaby przeniesioną na tłok. Opór tłoka należałoby uczynić mało co mniejszym od prężności gazu, aby uniknąć niepotrzebnego wytwarzania się energii kinetycznej, która zamieniając się niechybnie na ciepło, byłaby powodem utraty pracy; motor szedłby wprawdzie wolniej, lecz praca nagromadzona w gazie byłaby możliwie doskonale wyzyskaną.

O stosunkach tych zasada zachowania energii, a w szczególności pierwsza zasada termodynamiki, nie daje nam żadnych wiadomości. Zasada pierwsza stosuje się wyłącznie do ilości energii, nie uwzględnia zaś wcale jakości. Uwagi zawarte w niniejszym ustępie uważać należy jako przygotowanie do zrozumienia zasady drugiej i wniosków z niej wypadających, którymi zajmiemy się w następujących ustępach.

Z A D A N I A .

151) Litr powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym ($1\ 013\ 220\ dyn$ na cm^2), w temperaturze 0° , ogrzewamy, nie zmieniając ciśnienia, do 100° ; o ile zwiększy się energia powietrza?

Odp. Ciepło pochłonięte $= 1,293 \times 0,2372 \times 100 \times 41,8 \times 10^6 = 1282 \times 10^6$ ergów; strata energii wskutek wykonanej pracy $= 1013220 \times 100000/273 = 371 \times 10^6$ ergów; zwiększenie energii $= 911 \times 10^6$ erg.

152) Litr powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 0° , ogrzewamy nie zmieniając objętości, do 100° ; o ile zwiększy się energia powietrza?

Odp. $1,293 \times 0,168 \times 100 \times 41,8 \times 10^6 = 908 \times 10^6$ ergów.

153) Ile pracy trzeba użyć na wtłoczenie metra sześciennego powietrza, odmierzzonego pod ciśnieniem atmosferycznym, do flaszki żelaznej o pojemności 10 litrów, jeżeli pompowanie odbywa się w stałej temperaturze 0° ?

Odp. $L = 10333 \times 1 \times \log 100 = 10333 \times \text{Log } 100 : 0,43429 = 47585\ Kgn$ (tom I, str. 355).

154) Jeżeli pompę tłoczącą to powietrze chłodzi się lodem, ile lodu stopi się podczas pompowania? *Odp.* $47585/427 \times 80,7 = 1,38\ kg$.

155) Metr sześcienny powietrza, odmierzony pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 15° , ogrzewa się wskutek zgęszczenia adiabatycznego do połowy objętości, do $108,6^\circ$ (patrz zadanie 51). Ile pracy wymaga podobne zgęszczenie?

Odp. Wskutek zgęszczenia energia wewnętrzna powietrza zwiększyła się o ilość włożonej pracy. Odbierzmy mu ciepło wytworzone, przez oziębienie

do pierwotnej temperatury, niezmieniając objętości, wówczas energia wróci również do pierwotnej wartości (ust. 77). Masa gazu jest $1,293 \left(1 + \frac{15}{273}\right) \text{ kg}$, ciepło właściwe $0,168$, zatem praca $= 427 \times 1,293 \times 0,168 \times 93,6 \left(1 + \frac{15}{273}\right) = 9159 \text{ Kgm}$.

156) Obliczyć prędkość (V) wypływu gazu zgęszczonego ze zbiornika, uwzględniając zmiany temperatury wskutek rozprężania się gazu.

Odp. Cząstka gazu, o masie m , zajmuje w zbiorniku objętość v , zostaje pod ciśnieniem p , posiada temperaturę t . Dostawszy się na zewnątrz, zajmuje większą objętość v_0 , prężność jej równa się ciśnieniu atmosfery $= p_0$, temperatura jest niższa $= t_0$; zarazem cząstka nabywa energii kinetycznej $= \frac{1}{2} m V^2$. Zmiany te zostały wywołane przez pracę $p v$ ciśnienia panującego w zbiorniku, podczas wypływu cząstki. Praca ta zostaje zużyta: 1) na przezwycięzenie zewnętrznego ciśnienia, w ilości $p_0 v_0$; 2) na wytworzenie energii kinetycznej $\frac{1}{2} m V^2$; 3) na zwiększenie (w tym przypadku ujemne) energii wewnętrznej cząstki, w ilości $J m c_v (t_0 - t)$. Z zasady zachowania energii wynika równanie: $p v = p_0 v_0 + \frac{1}{2} m V^2 + J m c_v (t_0 - t)$. Ponieważ $p v = \frac{m p_0}{d_0} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$; $p_0 v_0 = \frac{m p_0}{d_0} \left(1 + \frac{t_0}{273}\right)$, zatem: $\frac{1}{2} V^2 = \left(\frac{p_0}{273 d_0} + J c_v\right) (t - t_0)$, albo, według (1) ust. 77: $\frac{1}{2} V^2 = J c_p (t - t_0)$.

157) Ze zbiornika zawierającego powietrze zgęszczone, w temperaturze 30° , wypływa prąd powietrza z prędkością 250 m/sek . Obliczyć temperaturę tego prądu.

Odp. Mierzac pracę na kilogrammetry, powinniśmy przyjąć za jednostkę mas $9,81 \text{ kg}$, wówczas będzie: $c_p = 9,81 \cdot 0,2372$. Według poprzedzającego wzoru obliczymy:

$$t_0 = 30 - \frac{1}{2} \frac{250^2}{427 \cdot 9,81 \cdot 0,2372} = -1,45^\circ.$$

80. DRUGA ZASADA TERMODYNAMICZNA. W poprzedzającym ustępie spotkaliśmy się poraz pierwszy z pojęciem jakości, albo praktycznej użyteczności zapasów energii. Przekonaliśmy się, że energia, jakkolwiek zawsze równoważna pewnej ilości pracy, w rzeczywistości nie zawsze daje się na pracę zamienić. O ile zamiana tego rodzaju zachodzi, prawo zachowania energii stosuje się niezmiennie; widocznie mamy tu jednak do czynienia z zadaniem odrębnem: określić warunki możliwości podobnej przemiany.

Będziemy tu zajmowali się tylko energią w postaci ciepła. Jest to zadanie o wiele prostsze, aniżeli roztrząsanie różnych form energii wewnętrznej, ukrytej w materji, a zależnej od jej szczególnych a różno-

rodnych własności. Przypuśćmy, że pewna ilość ciepła Q została wytworzona, z dowolnego źródła (np. przez spalenie węgla), w pewnej określonej temperaturze; pytamy, ile pracy można uzyskać kosztem tego ciepła? Zagadnienie to łączy się ściśle z nader żywotną dla praktyki sprawą wydajności motorów cieplnych. Praktyka daje nam też w tym względzie zupełnie określone wiadomości. Przekonano się, że motor parowy dokładnie wykonany, pracujący w najkorzystniejszych warunkach, zużywa około kilograma węgla na konia i godzinę. Otóż koń parowy wydaje w godzinie pracę: $75 \times 60 \times 60 = 270\,000 \text{ Kgm}$; spalenie kilograma węgla wytwarza natomiast około 8000 kaloryi ciepła, które są równoważne $8000 \times 427 = 3\,416\,000$ kilogrammetrom pracy. Porównanie tych liczb prowadzi do wniosku, że z zapasu energii cieplnej, która wytwarza się podczas palenia się węgla, zaledwie mała część: $\frac{270000}{3416000} = \frac{1}{13}$, t. j. około 8% zamienia się w sposób użyteczny na pracę; większa nierównie część tej energii (92%) marnuje się bez użytku, rozprasza się w ciałach otaczających jako ciepło. Wprawdzie znaczna część tej straty pochodzi stąd, że spalenie nie bywa dokładne (dym, sadza, gazy palne), że wiele ciepła traci się w samym ognisku, uchodzi przez komin pieca i t. p. Wszelako jeżeli się uwzględni tylko tę część ciepła, która istotnie zużywa się na wytworzenie pary, jak w doświadczeniach Hirna (ust. 73) to nawet w tym razie zamiana na pracę nie jest zupełna, bo jak wiadomo para skraplająca się w chłodnicy rozprasza tamże znaczną część ciepła.

Wobec tak niekorzystnego wyzyskania energii cieplnej w najbardziej rozpowszechnionym i udoskonalonym motorze termodynamicznym nasuwają się pytania: czy motory parowe nie są zdolne do dalszego ulepszenia? Czy zastąpienie pary wodnej jakim innym ciałem nie dałoby lepszych w tej mierze wyników? Wreszcie, czy nie należałoby maszyny parowej samej zastąpić jakim innym motorem termodynamicznym, zgoła odmiennie działającym.

Termodynamika uczy nas, że zastosowanie tych środków nie doprowadziłoby bynajmniej do pożądanego celu, t. j. do całkowitej zamiany ciepła na pracę, albowiem ograniczona wydajność motorów termodynamicznych jest uzasadniona w samej istocie energii cieplnej. O ile praca może zamienić się na ciepło w całości, a nawet pospolicie zamianie takiej podlega, o tyle zamiana odwrotna, ciepła na pracę, jest ograniczona ogólnem a ważnem prawem fizycznym, które poraz pierwszy dostrzegł Sadi Carnot i ogłosił w r. 1824 w dziele p. t. „Sur la puissance motrice du feu.”

Carnot zwrócił pierwszy uwagę na fakt, znany powszechnie i niemal oczywisty, że ciepło mające pędzić motor termodynamiczny, powinno wytwarzać się w źródle o wysokiej temperaturze (palący się węgiel,

drzewo, gaz i t. p.). Przez motor termodynamiczny rozumie się tu nie tylko maszynę parową, lecz jakiegokolwiek urządzenie wydające nieustannie pracę, a zasilane wyłącznie ciepłem; urządzenie, w którym ciało czynne np. para, nie odnawia się i nie zasila motoru własną energią, lecz przebiega nieustanne zmiany kołowe. Otóż ciepło dostarczane motorowi tego rodzaju powinno mieć temperaturę wyższą od temperatury panującej w otoczeniu, czyli, według wyrażenia Carnota, powinno mieć spadek w temperaturze — podobnie jak strumień przeznaczony do pędzenia motoru wodnego powinien mieć spadek w wysokości.

Uwaga ta, podniesiona przez Clausiusa i Lorda Kelvina do rzędu pewników naukowych, stanowi drugą zasadę termodynamiki; możemy wypowiedzieć ją w sposób następujący: Zamiana ciepła na pracę, za pomocą maszyny termodynamicznej, pracującej samodzielnie, t. j. nie zasilanej żadną inną energią, możliwa jest tylko wtenczas, gdy źródło dostarczające ciepła posiada temperaturę wyższą od najzimniejszego ciała w otoczeniu.

Zasady tej dowieść nie można; wszelako zaprzeczywszy jej docho-
dzi się do wniosków sprzecznych z doświadczeniem. Należy bowiem pamiętać, iż w otaczających nas ciałach chłodnych, np. w powietrzu, w ziemi, morzu, znajdują się nieprzebrane zapasy ciepła. Gdyby wygłoszona właśnie zasada nie była prawdziwą, nie byłoby potrzeby opalać motorów ciepłych kosztownym materiałem opalowym, lecz możnaby pędzić je ciepłem niskiej temperatury, braniem z ciał otaczających — co jest oczywiście niemożliwe. Motor pracujący w tych warunkach stanowiłby pewnego rodzaju perpetuum mobile. Wprawdzie nie stwarzałby energii, nie sprzeciwiałby się także prawu zachowania energii; przemieniałby natomiast, bez wszelkiego z naszej strony przyczynienia się, niepożyteczną energię ciepłą, rozprószoną w ciałach chłodnych, na pracę, energię kinetyczną albo potencjalną, słowem na te rodzaje energii, które pod względem jakości cenimy najwyżej, bo możemy je przemienić na wszelkie inne rodzaje. Według wyrażenia Kelvina motor taki byłby zdolny wy-czerpać ciepło z wszystkich ciał, wyziębici stopniowo cały wszechświat a pozyskane ciepło zamieniałby na energię kinetyczną.

81. ZJAWISKA ODWRACALNE. Druga zasada termodynamiki orzeka, iż wartość użyteczna pewnej ilości ciepła Q , t. j. ilość pracy jaką można wytworzyć kosztem tego ciepła, zależy nie tylko od jego ilości, lecz nadto od warunków w jakich ono jest dane, mianowicie od temperatury jego i temperatury otoczenia. Podobnie energia użyteczna gazu zgęsz-

czonogo (ust. 79) okazała się zależną nie tylko od energii wewnętrznej nagromadzonej w gazie, lecz nadto od ciśnienia panującego w otoczeniu.

Mówiąc o wartości użytecznej ciepła Q rozumiemy, że ono służy do pędzenia motoru termodynamicznego, w którym ciało czynne (para, gaz lub t. p.) wraca za każdym obiegiem do stanu pierwotnego. W tym razie bowiem nie pożyczamy nic z energii wewnętrznej tego ciała, a praca zyskana idzie wyłącznie na rachunek ciepła Q .

Widoczną atoli jest rzeczą, że wartość użyteczna ciepła Q może być wyzyskana w sposób mniej lub więcej zupełny. Wszakże możemy dozwolnić, żeby ciepło Q , wytwarzające się w wysokiej temperaturze, rozprószyło się, przez przewodzenie lub promieniowanie, w chłodnem otoczeniu, nie zamieniając się wcale na pracę. Nie uronimy przez to ani odrobiny energii, co do ilości, stracimy jednak wszystko pod względem jakości; wartość użyteczna tej energii, jak nas poucza druga zasada, spadnie od razu do zera. Wszelkie przewodzenie ciepła z ciał gorących do zimnych jest marnowaniem użytecznej wartości tego ciepła, stanowi rozpraszanie energii użytecznej — podobnie jak wypuszczenie w powietrze gazu zgęszczonego w zbiorniku (ust. 79), bez odebrania odeń pracy, którą odebrać było można.

W obec tego nasuwa się pytanie wielkiej doniosłości praktycznej; jak należy urządzić motor termodynamiczny, aby wyzyskać pewną ilość ciepła, wytworzoną w wyższej temperaturze, w sposób możliwie zupełny, t. j. nie rozprószyć energii użytecznej, która w danem cieple się zawiera; słowem, żeby motor był doskonały?

Rozwiązanie tego zadania, jedną z najwspanialszych zdobyczy nowoczesnej fizyki, zawdzięczamy Carnotowi. Jedynym warunkiem, któremu doskonały motor termodynamiczny powinien czynić zadość, jest ten, żeby był odwracalny (ust. 82); urządzenie jego może zresztą być jakiegokolwiek, również jest rzeczą zgoła obojętną, czy to będzie motor parowy, gazowy, termoelektryczny, czy jakikolwiek inny. Dowiemy się zresztą niebawem, że i motor doskonały nie zamienia ciepła w całości; doskonałość jego leży w tem, że wydaje tyle pracy, ile jej można w ogóle otrzymać w najlepszym razie.

Zanim przedstawimy rozumowanie, które doprowadziło Carnota do wygłoszenia powyższego prawa, wypada określić, co się rozumie przez motor odwracalny. Na wstępie powiemy, że motor tego rodzaju jest to pomysł czysto teoretyczny, w rzeczywistości niewykonalny. Jest to jakakolwiek machina termodynamiczna, którą można pędzić z jednakowym skutkiem naprzód lub wstecz. W pierwszym razie motor czerpie ciepło ze źródła, zamienia je w części na pracę, resztę oddaje chłodnicy; w dru-

gim razie wszystkie te objawy odwracają się: motor odbiera ciepło od chłodnicy, wytwarza ciepło kosztem udzielonej mu pracy, oddaje ciepło do źródła. Bieg motoru jest odwracalny, jeżeli wszystkie zjawiska, zachodzące w nim, odbywają się w sposób odwracalny.

Zjawisko fizyczne odwracalne jest takie, którego bieg może się odbywać się, według upodobania, w jedną lub przeciwną stronę, w obu razach jednakże wśród zupełnie równych warunków. Z tego określenia wypada, że w zjawisku odwracalnym nie może objawiać się dążność przeważająca do przebiegu w jednym określonym kierunku. Zjawisko nie może być odwracalne, jeżeli działa jakakolwiek przyczyna, bodziec, który je pędzi naprzód, ku pewnemu rozwinięciu się; bodziec taki przeszkadzałby widocznie zjawisku odwrotnemu. Przypuśćmy np., że gaz zgęszczony w zbiorniku uchodzi swobodnie w powietrze. Jest to zjawisko nieodwracalne; zwyżka ciśnienia w zbiorniku jest tu bodźcem, pędzącym gaz naprzód: cofnięcie się gazu do zbiornika jest w danych warunkach oczywiście niemożliwe. Aby rozprężanie się gazu było odwracalne potrzeba żeby zewnętrzne ciśnienie równoważyło się każdej chwili z prężnością gazu, albo raczej, żeby ciągle było nieskończenie bliskie równowagi; w tych warunkach dowolnie mała przewaga jednego z tych ciśnień sprawi rozprężanie się — lub też zgęszczenie, będące dokładnym odwróceniem rozprężenia. Dla braku bodźca zjawiska te, jak w ogóle wszystkie odwracalne, odbywają się nieskończenie wolno, ciała znajdują się ciągle prawie w równowadze.

Przewodzenie ciepła z ciała gorącego do zimnego jest to również zjawisko nieodwracalne, bo ruch ciepła nie może odbywać się w stronę wyższej temperatury; bodźcem tego zjawiska jest różnica temperatur, działająca zawsze w jednym kierunku. Mając tedy przeprowadzić ciepło np. ze źródła do ciała czynnego w motorze, lub naodwrot, w sposób odwracalny, powinniśmy postarać się o to, żeby ciało było ciągle w równowadze cieplnej ze źródłem, albo raczej, żeby jedno z tych ciał było tylko nieskończenie mało cieplejsze od drugiego.

Te dwa przykłady okazują dostatecznie, że zjawiska w przyrodzie nie mogą nigdy odbywać się w sposób ściśle odwracalny; ta bowiem okoliczność, że zjawisko odwracalne może rozwijać się bez różnicy w jedną lub drugą stronę, sprawia właśnie, że nieodbędzie się ono wcale. W rozumowaniach teoretycznych jednakże można posługiwać się takimi zjawiskami, a to dzięki temu, że przebieg zjawisk rzeczywistych można nieograniczenie zbliżać do przebiegu odwracalnego.

Po tych objaśnieniach zrozumiemy na czem zależy odwracalność maszyny termodynamicznej. Jako przykład (jeden z wielu) opiszemy maszynę, której używa Carnot do objaśnienia swych pomysłów. Fig. 65

wyobraża jej diagram. Ciało czynne (gaz, para, albo jakikolwiek inny plyn lub mieszanina plynów) umieszczone w cylindrze, pod tłokiem ruchomym, odbywa obieg zamknięty, złożony z czterech zjawisk odwracalnych AB , BC , CD i DA . Źródło o temperaturze t_1 dostarcza ciepła; temperatura chłodnicy (albo otoczenia) jest t_2 .

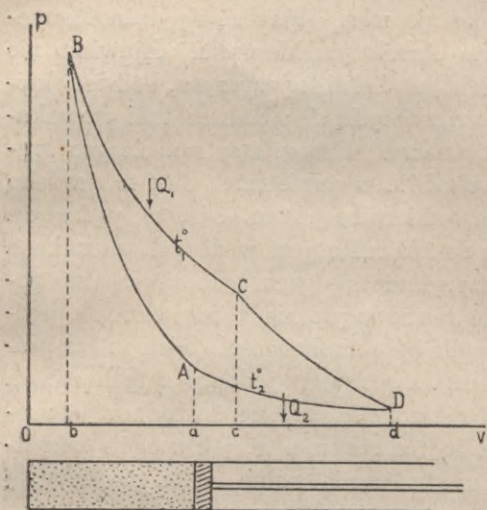


Fig. 65.

b) Przystawiamy cylinder do źródła, zdejmujemy osłonę i dozwalamy ciału rozprężyć się od objętości ob do oc , tak wolno, żeby dopływ ciepła ze źródła utrzymywał je ciągle w temperaturze t_1 . Linia BC jest tedy odcinkiem izotermi t_1 . Niechaj Q_1 oznacza ciepło pobrane ze źródła w tej części obiegu.

c) Otaczamy znowu cylinder osłoną i dozwalamy ciału rozprężyć się w dalszym ciągu (CD), teraz w sposób adiabatyczny, lecz zawsze odwracalny (zewnątrzny opór równoważy w każdej chwili prężność ciała). Zatrzymujemy rozprężanie skoro ciało oziębi się do temperatury chłodnicy lub otoczenia t_2 .

d) Zgęszczamy ciało izotermicznie w temperaturze t_2 , utrzymując je ciągle w równowadze cieplnej z chłodnicą, aż do chwili, gdy objętość i ciśnienie wrócą do pierwotnych wartości oa , aA . W tej części obiegu zgęszczenie ciała wytwarza pewną ilość ciepła Q_2 , które odpływa do chłodnicy.

a) Zaczniemy opis obiegu od stanu wskazanego przez punkt A na diagramie (rysunek odnosi się do przypadku, gdy ciało czynne jest gazem). Ciało posiada temperaturę otoczenia t_2 , objętość $= oa$ i prężność niską $= aA$. Celem ogrzania go do temperatury źródła otaczamy cylinder osłoną nieprzepuszczającą ciepła i zgęszczamy plyn adiabatycznie (ust. 27), dopóki nie ogrzeje się (sam przez się, wskutek zgęszczania) do temperatury źródła t_1 . Przebieg ciśnienia wskazuje linia AB ; pole $abBA$ wyobraża pracę udzieloną ciału.

Jako wynik opisanego obiegu otrzymujemy w zysku pewną ilość pracy $= L$; na rysunku wyobraża ją pole objęte diagramem $ABCD$. Źródło zasila maszynę ciepłem Q_1 ; maszyna oddaje chłodnicy niez użytą resztę ciepła Q_2 . W myśl pierwszej zasady termodynamicznej mamy więc:

$$L = J (Q_1 - Q_2).$$

Jak widzimy, maszyna Carnota jest istotnym motorem termodynamicznym; podobnie jak maszyna parowa wytwarza ona pracę kosztem ciepła. Jednakże część tylko ciepła dostarczonego jej (znowu jak w maszynie parowej) zamienia się na pracę. Stosunek ciepła zamienionego na pracę, do ciepła dostarczonego motorowi nazywamy w ogóle wydajnością motoru. Wielkość tę, która mierzy stopień ekonomicznej wartości motoru wyraża tedy ułamek:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Wszystkie części opisanego obiegu maszyny Carnota są odwracalne; można ją tedy pędzić w kierunku odwrotnym od A , przez D , C , B z powrotem do A . Wzdłuż izotermy niższej AD ciało rozpręża się, czerpie zatem z chłodnicy ciepło Q_2 , wzdłuż CB zwraca do źródła ciepło Q_1 . Pole $ADCB$ wyobraża w tym przypadku pracę spożytą przez maszynę, a dostarczoną jej z zewnątrz. W biegu odwrotnym przyrząd Carnota stanowi rodzaj maszyny oziębiającej, odbiera bowiem ciepło zimnej chłodnicy a przenosi je do ciała cieplejszego, do źródła o temperaturze t_1 ; zarazem stwarza on ciepło $Q_1 - Q_2$, kosztem pracy L .

Ważniejszą atoli jest rzeczą ocenić działanie tego urządzenia odwracalnego z innego punktu widzenia. Ciepło Q_1 , w myśl drugiej zasady, zdolne jest przemienić się w pracę, dzięki temu tylko, że dane jest w temperaturze wyższej od otoczenia. Gdybyśmy dozwolili ciepłu temu przejść do chłodnicy, bez wykonania pracy, dajmy nato przez przewodzenie lub promieniowanie, zmarnowalibyśmy tem samem wartość użyteczną tej energii. Otóż bieg odwrotny maszyny odwracalnej poucza nas, że stratę tego rodzaju można powetować, ciepło może być podniesione napowrót w skali temperatur, wbrew naturalnej dążności ciepła do opadania w temperaturze: jednakże to może stać się tylko kosztem utraty pracy, tej właśnie pracy L , która przedstawia użyteczną wartość ciepła Q_1 .

82. PRAWA CARNOTA. 1) Żaden motor termodynamiczny nie może mieć wydajności większej od wydajności motoru

odwracalnego (np. maszyny Carnota) pracującego przy tem samem źródle ciepła i tej samej chłodnicy.

2) Wszystkie motory odwracalne, bez względu na urządzenie i rodzaj ciał czynnych, mają jednakową wydajność, byle ich źródła ciepła i chłodnice miały jednakowe temperatury.

Dowód tych zasadniczych praw opiera się wyłącznie na drugiej zasadzie termodynamiki. Wyobraźmy sobie dowolny motor M , dajmy nato maszynę parową, która za każdym obiegiem czerpie ciepło Q_1 ze źródła, zamienia część tego ciepła na pracę L' , a resztę odrzuca do chłodnicy. Pomyślmy dalej motor odwracalny C , przystosowany do tych samych temperatur źródła i chłodnicy, np. maszynę Carnota (ust. 81, przykład), która za każdym obiegiem czerpie ze źródła taką samą ilość Q_1 ciepła jak maszyna M , a wytwarza pracę L . Gdyby praca pierwszej maszyny (nieodwracalnej) L' była większa od pracy L , t. j. gdyby wydajność jej przewyższała wydajność motoru odwracalnego C , moglibyśmy skojarzyć obie maszyny w taki sposób, żeby pierwsza M dostarczała pracy L' , a kosztem tej pracy pędziła drugą maszynę C (odwracalną) wstecz. Za każdym obiegiem maszyny złożonej w ten sposób otrzymalibyśmy w zysku nadwyżkę $L' - L$ pracy, którą moglibyśmy jakkolwiek zużytkować. Stosując pierwszą zasadę termodynamiki przekonywamy się, że w zamian za zyskaną pracę $L' - L$ powinna zużywać się równoważna ilość ciepła. Ciepła tego nie dostarcza jednak źródło, gdyż pierwsza maszyna M odbiera mu Q_1 , a druga tyleż zwraca; ciepło to musiałoby tedy pochodzić z chłodnicy, bo oprócz źródła i chłodnicy żadne ciało zewnętrzne nie działa na ciała czynne w maszynach. Obie maszyny odbywają zresztą obiegi kołowe, przeto wewnętrzna energia nie wchodzi również w rachunek jako źródło pracy $L' - L$. Skoro jednak, według zasady drugiej, niemożliwym jest otrzymywać pracę na koszt ciepła branego z ciała najzimniejszego, w tym razie z chłodnicy, przeto przychodzimy do wniosku, że maszyna skojarzona w opisany sposób nie mogłaby samodzielnie utrzymywać się w ruchu, t. j. że L' nie może być większe od L .

Ażeby dowieść drugiego prawa, że wydajności wszelkich motorów odwracalnych są jednakowe, jeżeli one pobierają i oddają ciepło w jednakowych temperaturach, przypuśćmy, że wspomniana wyżej maszyna M jest również odwracalną, podobnie jak C ; może jednak zresztą różnić się od C , w urządzeniu, sposobie działania i t. p. Możemy teraz skojarzyć obie maszyny tak, iżby C dostarczała pracy, a pędziła M wstecz. To byłoby możliwe, gdyby L przewyższało L' . Rozumując jak pierwiej przekonywamy się znowu, że połączenie tego rodzaju nie mogłoby utrzymywać się w trwałym biegu, bez zewnętrznej pomocy, gdyż i teraz źródło

nie traciłoby wcale ciepła. Skoro tedy L' nie może być ani większe ani mniejsze od L , przeto prace te muszą być równe sobie. Dla jakichkolwiek dwu machin odwracalnych mamy więc:

$$L = L';$$

t. j. dwa motory odwracalne, o ile są zasilane z jednego źródła jednakowymi ilościami ciepła Q_1 , wydają w każdym obiegu jednakowe ilości pracy, mają więc wydajności równe. Ostatnie zastrzeżenie co do równości Q_1 jest zresztą podrzędne. Gdyby jedna z tych machin np. M pobierała w jednym obiegu, dajmy nato, ciepło $2Q_1$, połączylibyśmy obie maszyny w taki sposób, żeby na jeden obieg M przypadają dwa obiegi C . Stosunki $\frac{2L}{2Q_1}$, tudzież $\frac{L'}{2Q_1}$, t. j. wydajności motorów, okazałyby się znowu równymi.

Przekonaliśmy się tedy, że wydajność motoru odwracalnego nie zależy wcale od jego budowy; zależy natomiast od zastosowanego źródła ciepła i od chłodnicy. W jaki sposób ciepło wytwarza się w źródle, czy przez spalanie węgla, czy gazu, lub inaczej, to oczywiście nie może mieć znaczenia, gdyż ciepło zawsze jest jednakowe; może tu chodzić tylko o temperatury, w których ciepło jest pobierane i oddawane. Powiemy więc:

3) Wydajność jakiegokolwiek maszyny termodynamicznej odwracalnej, t. j. stosunek ciepła $Q_1 - Q_2$ przeistoczonego na pracę, do ciepła Q_1 dostarczonego maszynie w każdym obiegu zależy jedynie od temperatur źródła i chłodnicy.

PRZYKŁAD. Przypuśćmy, że temperatura kotła maszyny parowej jest 152° (to odpowiada prężności 5 atm.); temperatura chłodnicy 40° . Do zasilania takiej maszyny wystarczyłoby widocznie źródło o temperaturze 152° — co nadto, będzie już marnowaniem wartości użytecznej ciepła. Pytamy, jaki ułamek ciepła dostarczanego może zamienić się na pracę w takim motorze w warunkach najkorzystniejszych? Porównajmy w tym celu maszynę parową z maszyną odwracalną Carnota, napełnioną np. powietrzem, pracującą również w granicach 152° i 40° . Znając dobrze własności powietrza, można obliczyć — jak się to okaże w następującym ustępie — że wydajność maszyny powietrznej odwracalnej byłaby blisko $\frac{1}{4}$ ($\approx 0,26$). Wnosimy stąd, że wydajność maszyny parowej mogłaby wynosić co najwyżej tyleż (gdyby bieg jej był odwracalny). Trzy czwarte dostarczonego ciepła marnuje się tedy z konieczności, wskutek działania nieprzełamanych praw, które kładą tamę większej wydajności. W rzeczywistości wydajność maszyny parowej jest nierównie mniejsza niż $\frac{1}{4}$; jednakże

wszelkie ciepło zmarnowane ponad trzy czwarte, nie jest już zmarnowane z konieczności, pod naciskiem drugiej zasady termodynamicznej, lecz stanowi istotnie energię rozprószoną. W tym względzie zostaje więc pole na ulepszenie maszyny parowej aż do wspomnianej granicy.

83. BEZWZGLĘDNA SKALA TEMPERATUR. Jeżeli Q_1 oznacza ciepło pobrane ze źródła przez jakąkolwiek maszynę termodynamiczną, w ciągu jednego obiegu, Q_2 ciepło oddane do chłodnicy, natenczas, jak dowiedziono w poprzedzającym ustępie, stosunek $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$, przeto także stosunek $\frac{Q_2}{Q_1}$ zależy wyłącznie od temperatur źródła i chłodnicy, byle bieg maszyny był odwracalny. Lord Kelvin (W. Thomson) zwrócił uwagę (w roku 1848), że na podstawie tego prawa można określić nową skalę temperatur zupełnie niezależną od szczególnych własności ciała termometrycznego. Poznaliśmy dotychczas skalę opartą na rozszerzaniu się rtęci w naczyniach szklanych, tudzież skalę wodorową (ust. 9), zasadniczo różną od pierwszej. Skala Kelvina natomiast, opiera się na ogólnych prawach przemiany energii; możemy ją określić z pomocą jakiegokolwiek ciała, które podoba się nam wybrać jako ciało czynne w maszynie termodynamicznej. Z tego powodu nazwano ją „bezwzględną.”

Wyobraźmy sobie dowolną maszynę odwracalną, którą zasila źródło ciepła, mające stałą temperaturę, dajmy na to, temperaturę wrzącej wody (100° na skali wodorowej). Temperatura chłodnicy natomiast niechaj będzie zmienna podług upodobania. Im zimniejszej użyjemy chłodnicy, tem większą uzyskamy wydajność maszyny, a nadto wydajność ta zależeć będzie tylko od owej temperatury, nie zaś od urządzenia maszyny, lub rodzaju ciała czynnego. Jeżeli źródło dostarcza w każdym obiegu stale Q_1 jednostek ciepła, zaś Q_2 oznacza w ogóle ciepło oddane chłodnicy, natenczas każdej temperaturze chłodnicy odpowiadać będzie określona ilość ciepła Q_2 , którą można wziąć za miarę temperatury chłodnicy — podobnie jak w termometrze zwyczajnym bierze się objętość rtęci.

Za przykładem Kelvina przyjmuje się takie liczbowanie temperatur, że liczba jednostek ciepła Q_2 oznacza wprost temperaturę chłodnicy, jeżeli liczba Q_1 oznacza temperaturę źródła. Innemi słowy, temperatury źródła i chłodnicy — oznaczymy je na skali bezwzględnej przez T_1 i T_2 — mają się jak ilości ciepła Q_1 i Q_2 :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Jest to umowa, czyli definicya liczb mających oznaczać wspomniane temperatury na skali bezwzględnej.

Ażeby mieć nie tylko stosunki temperatur, lecz wprost liczby na ich oznaczenie, przyjmuje się nadto drugą umowę, mianowicie, żeby nowa skala zawierała 100 stopni między temperaturą lodu topniejącego, a temperaturą wrzącej wody — podobnie jak skala wodorowa. To daje nam:

$$T_{100} - T_0 = 100,$$

gdzie T_0 i T_{100} są liczby, któremi wypadnie oznaczyć wspomniane temperatury zasadnicze na skali bezwzględnej.

Pomyślmy jakąkolwiek maszynę odwracalną, która pobiera ciepło Q_{100} ze źródła o temperaturze T_{100} (t. j. z wrzącej wody), a ciepło Q_0 oddaje chłodnicy w temperaturze T_0 (lodu topniejącego). Z określenia temperatur bezwzględnych wypada:

$$\frac{Q_{100}}{Q_0} = \frac{T_{100}}{T_0}, \text{ czyli } \frac{Q_{100} - Q_0}{Q_{100}} = \frac{T_{100} - T_0}{T_{100}}.$$

Lewa strona równania wyraża wydajność w tej maszyny; po prawej mamy $T_{100} - T_0 = 100$, zatem:

$$T_{100} = \frac{100}{w}.$$

Zmierzywszy wydajność w na jakiegokolwiek maszynie, będziemy mogli obliczyć liczbę T_{100} , którą oznacza się temperaturę wrzącej wody (obaczmy zaraz, że $w = 0,268$, zatem $T_{100} = 373$), a następnie znajdziemy wszelkie inne temperatury za pomocą stosunku:

$$\frac{T}{T_{100}} = \frac{Q}{Q_{100}}.$$

Zbierając te określenia wypowiemy je w sposób następujący: Bezwzględne temperatury dwu ciał mają się tak do siebie, jak ciepło udzielone dowolnej maszynie odwracalnej, w wyższej z tych temperatur, do ciepła, które maszyna w niższej oddaje, byle maszyna nie pobierała ani nie oddawała ciepła w żadnej innej temperaturze.

Bezwzględna temperatura wrzącej wody oznacza się liczbą, która wypada z dzielenia liczby sto, przez wydajność maszyny odwracalnej, pracującej między normalną temperaturą wrzenia wody, a temperaturą lodu, topniejącego pod ciśnieniem atmosfery.

Okażemy jeszcze, że skala bezwzględna stoi w bliskim (jakkolwiek przybliżonym tylko) stosunku do skali wodorowej. Temperaturę bezwzględną T jakiegokolwiek ciała otrzymuje się z dostatecznym przybliżeniem dodając liczbę 273 do liczby wyrażającej temperaturę tego samego ciała na skali wodorowej. Ażeby dowieść tego ostatniego twierdzenia obliczymy wydajność maszyny odwracalnej, zawierającej wodór, lub inny gaz przybliżenie doskonały, urządzonej zresztą na podobieństwo maszyny Carnota. $ABCD$ (fig. 66)

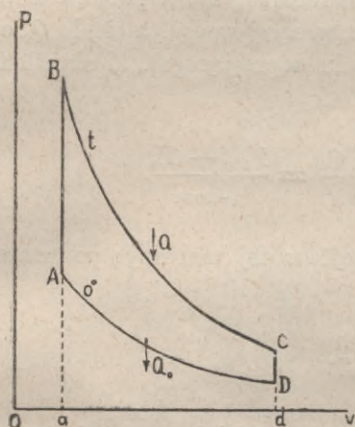


Fig. 66.

wyobraża jej diagram. Gaz zajmuje z początku objętość oa , w temperaturze lodu topniejącego $= 0^\circ$ według skali wodorowej, t. j. T_0 według skali bezwzględnej; aA jest początkowa prężność gazu. Ogrzewamy gaz w stałej objętości do temperatury źródła t (T na skali bezwzględnej) — w tym celu posilkujemy się pomocniczymi źródłami ciepła, mającymi odpowiednie temperatury — wzrost prężności odbywa się od A do B na diagramie. W temperaturze t dozwalamy gazowi rozszerzać się izotermicznie, wzdłuż BC , do objętości od ; oznaczamy przez Q ciepło zaczerpnięte przytem ze źródła. W objętości stałej od

oziębiamy gaz napowrót (zawsze w sposób odwracalny) do temperatury chłodnicy. Posilkujemy się przy tem temi samymi ciałami pomocniczymi, które poprzednio ogrzewały gaz od 0 do t . Ponieważ ciepło właściwe gazu nie zależy od objętości (ust. 26), przeto owe źródła pomocnicze odbiorą sobie teraz tyle ciepła, ile poprzednio wydały. W końcu zgęszczamy gaz izotermicznie w temperaturze chłodnicy (T_0), wzdłuż izotermy DA , do pierwotnej objętości, i oznaczamy przez Q_0 ciepło oddane chłodnicy. Widoczną jest rzeczą, że do opisanej tu maszyny stosują się prawa Carnota (ust. 82), jakkolwiek obok źródła i chłodnicy używaliśmy źródeł pomocniczych. Źródła te bowiem nie poniosły ani straty, ani nie miały zysku ciepła. Według określania temperatur bezwzględnych będzie więc:

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0}$$

Wiemy jednak, na podstawie doświadczeń Joule'a (ust. 77), że ciepło Q pobrane podczas izotermicznego rozprężania się gazu jest równoważne

wykonanej przezeń pracy L , którą na diagramie wyobraża pole $aBCd$. Podobnie pole $dDAa = L_0$ wyobraża pracę zwróconą gazowi podczas zgęszczania w niższej temperaturze. Mamy tedy

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{L}{L_0}.$$

Otóż praca L jest w tym stosunku większa od pracy L_0 , w jakim rzędne izotermy BC , t. j. prężności w temperaturze wyższej, są większe od prężności w temperaturze niższej, na izotermie DA . Według praw Boyle'go i Charles'a (ust. 13) prężności te mają się jak $1 + \frac{t}{273}$ do 1; zatem będzie także:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{t + 273}{273} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0}.$$

Przypuśćmy na chwilę, że $t = 100^\circ$ (na skali wodorowej), wówczas znajdziemy:

$$\frac{T_{100}}{T_0} = \frac{T_0 + 100}{T_0} = \frac{373}{273},$$

skąd wypada: $T_0 = 273$, t. j. temperatura lodu topniejącego oznacza się na skali bezwzględnej liczbą 273. Stosując to do poprzedniego równania otrzymamy ogólnie

$$T = t + 273$$

co miało być dowiedzionem.

Rozumię się, że wyłożony tu sposób obliczania temperatur bezwzględnych jest o tyle tylko dokładny, o ile gazy rzeczywiste (wodór) zbliżają się do idealnego gazu doskonałego, podlegającego ściśle prawom Boyle'go, Charles'a i Joule'a. Dokładność ta wszelako jest aż nadto wystarczająca do wszelkich obliczeń praktycznych, mających np. na celu określenie wydajności motorów termodynamicznych. Wydajność ta wyraża się, jak teraz widzimy, wzorem:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{t_1 - t_2}{t_1 + 273}.$$

Za pomocą tego właśnie wzoru obliczono granicę wydajności maszyny parowej, w przykładzie dodanym do ustępu 82.

84. PRAWO ROZPRASZANIA SIĘ ENERGII. W poprzedzających ustępach wyłożyliśmy ogólne prawa działania machin termodynamicznych odwracalnych; porównajmy je obecnie z machinami rzeczywistymi, które, jak wiemy, nie są i nie mogą być ściśle odwracalne. Machina odwracalna jest fizycznie doskonałą, t. zn. wzamian za ciepło Q_1 , dostarczone jej w temperaturze (bezwzględnej) T_1 źródła, daje nam w każdym obiegu tyle pracy, ile można w ogóle otrzymać przy danej temperaturze chłodnicy ($= T_2$), bez naruszenia drugiej zasady termodynamicznej. Wiadomo jednak, że machina tego rodzaju nie przeistacza na pracę całej ilości Q_1 , lecz tylko ułamek $L' = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot Q_1$; pewna ilość ciepła: $Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$ oddana chłodnicy, traci się bez pożytku, rozprasza się w ciałach chłodnych.

Należy jednak zważyć, że strata ta nie jest niepowetowaną. Wprawdzie ciepło Q_2 , rozprószone w ciałach chłodnych, przedstawia małą, albo wcale żadną wartość użyteczną; jednakże, dzięki odwracalności maszyny, możemy mu przywrócić utraconą wartość. Zyskaliśmy bowiem pracę $L' = J(Q_1 - Q_2)$, którą możemy trzymać w zapasie, np. w postaci podniesionych ciężarów. Wiadomo, że kosztem tej pracy machina może pracować wstecz; wówczas ciepło Q_2 zostanie zwrócone do źródła, podniesione w skali temperatur, a tem samym wartość jego użyteczna będzie bez uszczerbku odzyskana. Zjawiska odwracalne nie obniżają tedy wartości użytecznej zapasów energii, nie rozpraszają jej, bo obniżenie jednej części energii (Q_2) wynagradza się dokładnie podniesieniem innej części w skali użyteczności (zamianą ciepła $Q_1 - Q_2$, na pracę L').

Niestety zjawiska rzeczywiste nie są odwracalne. Machina rzeczywista, zasilana ciepłem Q_1 , pracująca w tych samych granicach temperatur T_1 i T_2 , dostarcza nam zawsze mniej pracy aniżeli machina odwracalna, więcej zaś ciepła traci. Praca zyskana nie starczyłaby w tym razie, aby ciepłu rozprószonemu przywrócić w całości pierwotną użyteczność, nawet wówczas, gdybyśmy do tego celu zastosowali idealną odwracalną maszynę; innymi słowy: działanie machin cieplnych rzeczywistych jest połączone z obniżeniem pewnej ilości energii cieplnej w skali użyteczności; obniżenie to, niczem nie skompensowane, przedstawia istotną i niepowetowaną stratę zapasów pracy, stanowi to, co w ust. 79 nazwaliśmy rozpraszaniem się energii.

Drugą zasadę termodynamiki rozbieraliśmy dotąd przeważnie z punktu widzenia korzyści ekonomicznych, dających się uzyskać za pomocą motorów cieplnych. Zanim przystąpimy do wyłożenia wniosków ogólniejszych, które z niej wypływają, należy zdać sobie jasno sprawę z tego, co w istocie rzeczy zapewnia nam owe korzyści. Wiemy już, że zapas

ciepła, choćby nawet znaczny, sam przez się nie jest korzyścią, nie przedstawia wartości ekonomicznej, staje się dopiero wtenczas użytecznym, gdy rozporządzamy znaczniejszym spadem temperatury, t. j. różnicą temperatur między źródłem a chłodnicą motoru. Podobnie energia nagromadzona w gazie zgęszczonym, sama przez się jest bez wartości, chyba, że rozporządzamy różnicą ciśnień. Słowem, nie zapasy energii, jako takie, są przedstawicielami wartości ekonomicznej, bo energii znajdziemy wszędzie bez miary — lecz raczej owe warunki zewnętrzne, które nadają energii zdolność do przemiany na pracę, które podnoszą jej jakość. Otóż zdobycie tych warunków jest istotnym celem walki człowieka z przyrodą. Przyroda nie dostarcza ich darmo. Naturalny bieg zjawisk w przyrodzie usiłuje wszędzie i zawsze pozbawić nas tych warunków korzystnych, nadających wartość energii: wyższe ciśnienia dążą zawsze do wyrównania się; różnice temperatur nie tworzą się nigdy dobrowolnie, lecz przeciwnie, wskutek przewodzenia i promieniowania ciepła dążą zawsze do zaniku i t. p. Wytworzenie różnicy ciśnień, albo różnicy temperatur, jest to zwalczenie naturalnego biegu przyrody, możliwe wprawdzie, lecz zawsze połączone ze stratą pewnej ilości pracy, albo z przemianą pewnej ilości energii cenniejszej, pod względem jakości, na pośledniejszą. Dość przypomnieć, że zimową porą wytworzenie różnicy temperatury mieszkania i atmosfery zewnętrznej, połączone jest z utratą cennej energii chemicznej węgla i z zamianą jej na ciepło niskiej stosunkowo temperatury. W lecie utrzymanie niskiej temperatury znowu jest sprzeczne z naturalnym porządkiem rzeczy. Można ją wprawdzie uzyskać, np. przez zmieszanie lodu z solą, lecz korzyść zyskaną tym sposobem opłacamy drogo utratą niepowrotną użytecznych zapasów pracy. Warto bowiem zwrócić uwagę, że tego rodzaju machina do wytwarzania zimna nie jest odwracalna, nie może odtwarzać, regenerować samodzielnie roztworu soli. Odparowanie roztworu wymagałoby spalania węgla, co jest równoważne utracie pracy; zamrożenie wody z powrotem na lód jest wprawdzie możliwe, za pomocą którejkolwiek z machin używanych do tego celu w przemyśle, jednakże maszyny te zasila się znowu materiałem opałowym (maszyną taką mogłaby być maszyna Carnota, pędzona wstecz). W ogóle wszystko, co w życiu fizycznym ludzkości uważa się za cenne i użyteczne (pokarm, metale wytapiane z rud, oświetlenie zwykłe i elektryczne i t. d. i t. d.) zdobywa się kosztem upośledzenia cenniejszych rodzajów energii, bądź to sztucznie utworzonych, bądź też darowanych nam przez przyrodę.

Mawiano dawniej, że przyroda ma wstręt do próżni; dziś moglibyśmy powiedzieć, że przyroda ma wstręt do wszelkich stanów materii wyjątkowych, nadzwyczajnych, mianowicie do takich, które przedstawiają

wielkie nagromadzenie zapasów pracy. Rozumiemy wszakże, że jest to wstręt pozorny, on nie wynika bowiem z większego lub mniejszego upodobania do pewnych stanów, lecz jest prostym następstwem tego faktu, że bieg zjawisk w przyrodzie odbywa się w pewnym określonym kierunku — w kierunku upośledzenia zapasów energii. Wiadomo dobrze, jak nadzwyczajnych potrzeba wysiłków, aby utworzyć doskonałą próżnię, aby wydzielić jakikolwiek związek chemiczny w stanie doskonałej czystości, aby uzyskać temperaturę nadzwyczajnie wysoką, lub niezwykle niską i t. p. Są to stany wyjątkowe, które przyroda szybko zacierą i niweluje; wytworzenie ich wymaga też zużycia, rozprószenia wielkich zapasów pracy.

Skoro tedy przyroda postępuje zawsze naprzód, skoro zużywa ciągle własne siły, należy zapytać, jaki jest cel lub kres, do którego ona dąży. Niepodobna kusić się w tym względzie o znalezienie odpowiedzi obejmującej cały wszechświat. Zwróćmy raczej uwagę na ograniczony układ ciał materialnych, pozostawiony sobie samemu, odcięty od wszelkich wpływów zewnętrznych. Sporządziwszy inwentarz zapasów energii jakie układ w sobie zawiera, znajdziemy tam zapewne energię dynamiczną (wprost i bez ograniczenia równoważną pracy), znajdziemy zapasy ciepła, nagromadzone w różnych temperaturach, różne rodzaje energii wewnętrznej (w postaci ciepła utajonego, energii chemicznej i t. p.) znajdziemy wreszcie energię promienistą, może fale głosowe i t. d. Z tego zapasu całkowitego układ nic nie uroni, bo sprzeciwiałoby się to zasadzie zachowania energii. Wszelako z biegiem czasu, pośród ciągłego rozgrywania się zjawisk fizycznych, zajdą w układzie znaczne zmiany pod względem rozmieszczenia i jakości energii. Wszelkie rodzaje energii mogą się zamieniać na ciepło; co więcej, już przy powierzchownem poznaniu zjawisk fizycznych przekonujemy się, że one okazują stałą dążność do zamiany w tym właśnie kierunku. Wiadomo np., że wszelki ruch spotyka opory, które stopniowo zużywają go i niszczą, wytwarzając ciepło; wszelkie promieniowanie ulega absorbcyi i zamienia się na ciepło, tak samo fale głosowe; energia chemiczna zamienia się pospolicie bezpośrednio na ciepło; to samo dotyczy energii elektrycznej i magnetycznej. Wiedząc to przedstawimy sobie bez trudności stan ostateczny, do którego zdążyć musi nasz układ, po upływie dłuższego lub krótszego czasu. Oto wszystkie nagromadzone zapasy energii zamieniają się zwolna na ciepło, a ciepło to, rozchodząc się drogą przewodzenia lub promieniowania, zrówna i zatrze wszelkie różnice temperatury między częściami układu.

W tym stanie końcowym układu energia dobiegła do ostatecznego kresu rozprószenia; żadne dalsze przemiany energii, a więc żadne zjawiska fizyczne nie będą już mogły odbywać się. Wnosimy to na podstawie drugiej zasady termodynamicznej, według której koniecznym warunkiem

przemiany ciepła, bądź to wprost na pracę, bądź na jakikolwiek inny rodzaj energii, równoważny zapasowi pracy nagromadzonej, jest spadek temperatury, t. j. istnienie ciał cieplejszych i zimniejszych. Z tego stanu nieruchomości i martwoty, całkowitego wyczerpania zapasów pracy nagromadzonej, układ sam przez się wskrzesić się nie zdoła; mogłoby to stać się tylko za pomocą zewnętrznych wpływów, któreby wlały weń nowe życie, pod postacią świeżych zapasów pracy. Każdy układ materialny odosobniony można porównać do nakręconego zegara, który idzie tak długo, dopóki wagi nie spadną do najniższego stanowiska; energii nie utracił, bo ma ją całą w sobie w postaci ciepła, ale kosztem tej energii nie można już (bez zewnętrznej pomocy) podnieść wag do pierwotnej wysokości.

Wnioski, któreśmy tu przedstawili, bywają w szczególności określane mianem prawa rozpraszania się energii. Obok prawa zachowania, prawo rozpraszania się energii stanowi niewątpliwie największą zdobycz nowoczesnej fizyki. Wygłosił je, jako wniosek z praw Carnota, angielski uczyony Lord Kelvin (William Thomson) w krótkiej rozprawie, drukowanej w roku 1852 p. t. „o powszechnem dążeniu w przyrodzie do rozpraszania energii mechanicznej.” Do prawa zachowania energii stoi ono w takim stosunku, iż pierwsze daje nam ściśle ilościowe stosunki rządzące przemianami energii, bez względu na jej jakość, czyli rodzaj; drugie nie powiada nam nic o stosunkach ilościowych, lecz wskazuje kierunek, w którym przemiany energii mogą odbywać się; uczy rozróżniać energie pod względem jakości i cenić użyteczność ich, według zapasu pracy, jaką one przedstawiają. Jeżeli przez energię układu materialnego rozumieć się ma zdolność do pracowania, natenczas w świetle prawa rozpraszania się energii, należałoby mianem tem określać, wbrew przyjętemu zwyczajowi, tylko tę część energii, która do tego jest zdolną, t. j. pracę nagromadzoną w układzie.

85. ŹRÓDŁA CIEPŁA. Na zakończenie nauki o cieple zostawiliśmy pytanie: skąd bierzemy ciepło, jakie są jego źródła. Z tego co powiedzieliśmy w ustępie poprzednim o przemianach energii wynika, iż tyle jest źródeł ciepła ile różnych rodzajów energii, każdy bowiem może zamieniać się na ciepło, i ostatecznie zawsze takiej zamianie ulega. Źródłem ciepła może więc być energia dynamiczna, ilekroć zużywa się przez tarcie, uderzenie, albo inne siły rozpraszające (zapalenie drzewa przez tarcie); tu zalicza się także energia potencjalna ciał ciężących ku sobie (ciepło meteorytów spadających na ziemię).

Ciepła mogą nam dostarczać wszelkie rodzaje energii wewnętrznej, np. ciepło utajone pary wodnej (ogrzewanie mieszkań parą) lub wody

(wysoka stosunkowo temperatura w zimie, podczas padania śniegu); energia chemiczna.

Źródłami ciepła mogą być wreszcie promieniowanie (np. słoneczne), energia elektryczna (uderzenie piorunu) lub magnetyczna (prądy elektryczne indukcyjne, lampy elektryczne, ogrzewanie elektryczne i t. p.).

Praktycznie rzecz biorąc, najważniejszymi źródłami ciepła są dla nas: promieniowanie słoneczne i energia chemiczna.

86. PROMIENIOWANIE SŁOŃCA. W nauce o promieniowaniu opisujemy sposoby, za pomocą których wymierzono, że słońce wydaje rocznie olbrzymią ilość energii promienistej, mianowicie w okrągłej liczbie około 4×10^{33} kaloryi gramowych. W obec tego wyniku nasuwają się dwa pytania: 1) Z jakiego źródła pochodzą niezmierne zapasy energii nagromadzonej w słońcu? 2) Czy tak znaczna strata coroczna nie spowodzi rychłego wyczerpania się, t. j. ostudzenia masy słonecznej?

Odpowiedź, jaką nauka daje obecnie na pytanie pierwsze stoi w ścisłym związku z przypuszczeniami dotyczącymi powstawania układów słonecznych. Przyjmuje się mianowicie, że materya słoneczna była pierwotnie zimna i rozprószona w ogromnych przestrzeniach, np. w postaci drobnych kamieni meteorycznych, jakie i dzisiaj spotykamy w układzie słonecznym w wielkiej ilości (gwiazdy spadające). Zbiorowisko to miało już w sobie nieprzebrane zapasy energii, mianowicie w formie energii potencjalnej, wynikającej z wzajemnego przyciągania się. Ulegając temu przyciąganiu masy owe zbliżały się stopniowo i zbijały się w większe skupienia. W ślad za tem energia potencjalna wyczerpywała się, zamieniała się zrazu na kinetyczną, a ta, wtkutek coraz częstszych spotkań i uderzeń wzajemnych, przechodziła ostatecznie w ciepło. Można dowieść, że ilość energii potencjalnej, zużytej podczas uformowania się jednolitej kuli o promieniu R , z masy M , rozprószonej pierwotnie na ogromnej przestrzeni wynosi:

$$U = \frac{3}{5} \cdot \frac{CM^2}{R},$$

w czem C (tom I, str. 229, 233) oznacza stałą ciężenia powszechnego.

Zważywszy, że masa słońca $M = 2 \times 10^{33} \text{ gr}$ (tom I, str. 234), jego promień $R = 6,9 \times 10^{10} \text{ cm}$, tudzież $C = 6,63 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{gr se}^2$, obliczymy, według poprzedniego wzoru, że energia zużyta podczas formowania się słońca wynosiła: 23×10^{47} ergów, a ilość ciepła wytworzona przez jej zużycie: $\frac{23 \times 10^{47}}{41,89 \times 10^6} = 5,5 \times 10^{40}$ kaloryi gramowych. Jest to ilość ciepła wystarczająca do ogrzania masy słonecznej o 27 milionów stopni (w założeniu niewąt-

pliwie przesadnem, że ciepło właściwe materji słonecznej jest tak wielkie jak wody). Przeważna ilość tego ciepła rozprószyła się wprawdzie podczas samego procesu formowania się słońca; w każdym razie zrozumiemy jednak, że wskazane wyżej źródło energii słonecznej wystarcza najzupełniej do wytłumaczenia dzisiejszego stanu słońca, t. j. panującego tam żaru.

Źródło to, jak zauważył Helmholtz, jest jeszcze i teraz czynne, ono zasila słońce ciepłem i zapobiega zbyt szybkiemu ostygnięciu. Uwzględnivszy roczne promieniowanie słońca: 4×10^{33} kaloryi gramowych, tudzież jego masę 2×10^{33} gr dostrzeżemy, że słońce musiałoby ostygac rocznie o 2 stopnie (zawsze w przypuszczeniu, że ciepło właściwe = 1), gdyby było bryłą stygnącą, pozbawioną wewnątrznych źródeł ciepła. Otóż temu przeczą pomiary średnicy słonecznej, która musiałaby widocznie kurczyć się wskutek tak szybkiego ostygnięcia; zmiany takiej jednakowoż nie dostrzeżono dotąd. Są wprawdzie na słońcu wielkie zapasy energii chemicznej (płonący wodór i t. p.). Wszelako wiedząc ile ciepła mogą dostarczyć ciała palące się, nietrudno obliczyć, że ciepło pochodzące z tego źródła stanowi w najlepszym razie nieznaczną część promieniowania rocznego. Otóż trudność tę usuwa przypuszczenie uczynione wyżej o do pochodzenia ciepła słonecznego. Energia potencjalna masy słonecznej nie jest jeszcze wyczerpana; wszakże słońce jest zdolne kurczyć się jeszcze bardziej, aniżeli to stało się dotychczas, a wśród takiego kurczenia się cząstki jego, ciężące ku sobie, skupiają się coraz gęściej. Grawitacya ich wzajemna wykonywa pracę, a skutkiem jej jest ciepło wytwarzające się w słońcu. Przypuśćmy, że cząstki materji słonecznej zbiły się w kulę o promieniu R' , mniejszym cokolwiek od promienia R w poprzedzającym wzorze. Praca wykonana przez grawitacyę (licząc od stanu nieskończonego rozprószczenia cząstek) byłaby większa: $U' = \frac{3}{5} \frac{CM^2}{R'}$. Otóż widocznie skurczenie się promienia R do długości mniejszej R' , odpowiada pracy

$$U' - U = \frac{3}{5} CM^2 \left(\frac{1}{R'} - \frac{1}{R} \right).$$

Przyjmijmy, że skurczenie się promienia równa się ledwie dostrzegalnemu ułamkowi np. $\frac{1}{10000}$ jego wartości, t. j. połóżmy $R' = R - \frac{R}{10000}$. Wzór ostatni da nam po podstawieniu wartości: $U' - U = 23 \times 10^{43}$ ergów, albo $5,5 \times 10^{36}$ kaloryi gramowych, jako ilość ciepła wywiązana wskutek takiego skurczenia się. Widzimy tedy, że ciepło to wystarczyłoby na zasilanie promieniowania słonecznego w ciągu: $\frac{5,5 \times 10^{36}}{4 \times 10^{33}} = 1400$ lat. Tym sposobem tłumaczy się nader powolne ostygnięcie słońca, pomimo olbrzymiej corocznej straty ciepła. Działanie pracy grawitacyjnej ma skutek taki, jak gdyby ciepło właściwe słońca było nadzwyczaj wielkie.

Jednakże możliwe zagęszczanie się słońca ma także swój kres; zapasy energii nagromadzonej na słońcu, czy to potencjalnej, czy chemicznej, muszą z biegiem wieków wyczerpać się. W myśl nieubłaganego prawa rozpraszania się energii, słońce, a z nim razem układ planet skazane są na wyczerpanie się, zamarcie; źródło ciepła wskazane przez Helmholtza może koniec ten opóźnić, nie zdoła mu jednak zapobiec.

87. ENERGIA CHEMICZNA. Wszelkie zmiany zachodzące w wewnętrznym ustroju ciał, połączone są w ogólności z wydawaniem energii na zewnątrz, lub z pobieraniem jej z zewnątrz. Jeżeli, dajmy nato, kilogram miedzi ostygnie od 100° do 20° , wówczas oddaje on $0,093 \times 80 = 7,44$ kaloryi energii w formie cieplnej, a jednocześnie, zmniejszając cokolwiek objętość swą, otrzyma pewną małą ilość energii w postaci pracy wykonanej przez ciśnienie atmosfery. Nie zważając na tę drobną pracę możemy fakt opisywać właśnie wyrazić następującym równaniem:

$$1 \text{ kg miedzi } 100^{\circ} = 1 \text{ kg miedzi } 20^{\circ} + 7,44 \text{ kaloryi.}$$

Przez znak: „1 kg miedzi 100° ” rozumiemy nie tylko ilość masy tego ciała, lecz zarazem zapas energii wewnętrznej, który ono zawiera w sobie w stanie wskazanym (100°). Równanie tego rodzaju, jak powyższe, jest równaniem energii; ono wyraża zmianę zachodzącą w energii wewnętrznej ciała wśród wskazanej zmiany stanu (ust. 76).

Podobnie możemy napisać (por. przykład w ust. 76)

$$1 \text{ gr pary wodnej nasycon. } 100^{\circ} = 1 \text{ gr wody } 0^{\circ}, 76 \text{ cm} + 639,9 \text{ kaloryi gramowych} - 17,0 \text{ kilogrammetrów,}$$

albo krócej, sprowadziwszy ciepło i pracę do jednej miary:

$$1 \text{ gr pary wodnej nasyc. } 100^{\circ} = 1 \text{ gr wody } 0^{\circ}, 76 \text{ cm} + 256,2 \text{ Kgm.}$$

W obu tych przykładach zmiany stanu były zmianami fizycznymi, a energia oddana na zewnątrz (w formie ciepła lub pracy) była miarą o ile zmieniła się energia wewnętrzna ciał. Przypomnijmy sobie, że w jakikolwiek sposób sprowadzilibyśmy kilogram miedzi od 100° do 20° (szybko lub powoli, przez proste oziębienie, albo też przez ogrzanie do 200° i oziębienie następne do 20° , lub wreszcie zgola przez oziębienie poprzedzone stopieniem, i t. p.), ostatecznie odbierzemy jej zawsze tylko 7,44 kaloryi, bo o tyleż ona jest uboższa w energię w temperaturze 20° , aniżeli w 100° .

Jeżeli zmiana uważanego ciała, lub mieszaniny ciał, polega na przeobrażeniu chemicznej jego istoty, wtenczas energia oddana wśród zmiany na zewnątrz jest miarą t. zw. energii chemicznej, oswobodzonej podczas reakcyi chemicznej. Przed odbyciem się reakcyi ciała były widocznie bogatsze w energię, niż po niej, skoro podczas reakcyi mogły wydzielić z siebie jej nadmiar. W tem znaczeniu powiadamy, że ciała zdolne do przeobrażeń chemicznych są zbiornikami energii chemicznej, jakkolwiek ilości tej energii nagromadzonej nie możemy określić dopóty, dopóki nie będzie wiadomem jaka reakcyja ma nastąpić, t. j. jaki będzie końcowy stan układu, do którego ona ma doprowadzić.

Określeniem różnic energii wewnętrznej (chemicznej) ciał ulegających chemicznym przeobrażeniom zajmuje się t. zw. termochemia. Zjawiska chemiczne bywają zwykle związane z przemianami fizycznego stanu ciał, jak ogrzanie lub oziębienie, rozpuszczanie się, zamiana na ciecz lub gaz i t. p. Rozumie się samo przez się, że energia oswobodzona wśród takiej przemiany odpowiada nie tylko reakcyi chemicznej, lecz zarazem tym zmianom fizycznym; niepodobna jednej od drugiej oddzielić.

Energia chemiczna oswobodzona podczas palenia się materiałów opałowych w tlenie atmosferycznym należy do najważniejszych w praktyce źródeł ciepła. Energię tę mierzy się, jak już wspomnieliśmy w ust. 21 (fig. 22), za pomocą kalorymetru, spalając w tym przyrządzie odważone ilości ciał. Liczby podane w następującej tablicy wyrażają to ciepło w kaloryach gramowych, obliczone na 1 *gr* odpowiedniego materiału opałowego. Każda z tych liczb przedstawia różnicę pomiędzy energią wewnętrzną zawartą pierwotnie w 1 gramie pewnego materiału, łącznie z tlenem potrzebnym do całkowitego spalania, a energią gazów utworzonych przez spalenie i oziębionych do temperatury zwyczajnej.

TABLICA CIEPŁA SPALENIA.

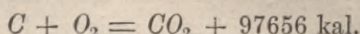
kaloryi gramowych na *gr*.

Węgiel czysty	8138	Drzewo	2900
„ drzewny	7500	Drzewo suche	3750
„ kamienny	8100	Nafta	11400
„ brunatny	6400	Alkohol etylowy	7190
Koks	7100	Gaz świetlny	10600
Torf	3600	Wodór	34200

Zmiany energii zachodzące w reakcyach chemicznych można widocznie wyrażać w równaniach, w podobny sposób, jak to uczyniliśmy wyżej, gdy chodziło o zmiany fizyczne. Wiedząc np. że spalenie 1 gr węgla (C) na bezwodnik węglowy (CO_2) wydaje 8138 kaloryi gramowych. przyczem zużywa się 2,667 gr tlenu, możemy napisać:

$$1 \text{ gr węgla} + 2,667 \text{ gr tlenu} = 3,667 \text{ gr bezw. węgl.} + 8138 \text{ kalor. gr.}$$

Równania tego rodzaju upraszczają się znacznie, jeżeli się oblicza ilości ciał, biorących udział w reakcyi, nie na gramy, lecz na cząsteczki, lub atomy gramowe. Wiadomo bowiem, że w związkach chemicznych cząsteczki formują się z całkowitych liczb atomów. Jeżeli tedy znakiem C oznaczymy 12 gr węgla a zarazem jego energię; znakiem CO_2 energię zawartą w cząsteczce gramowej, t. j. w 44 gr bezwodnika węglowego i t. d. wówczas pisząc równanie energii dla 12 gr zamiast dla 1 gr węgla unikniemy liczb ułamkowych. Powyższe równanie zamieni się na następujące:



Według tego sposobu pisania ułożona jest następująca tablica obejmująca niektóre ważniejsze reakcyje chemiczne.

TABLICA CIEPŁA CHEMICZNEGO

w kaloryach gramowych na cząsteczkę gramową¹⁾.

$\overline{H_2} + \overline{O} = \overline{H_2O}$	+68400
$\overline{H_2} + \overline{O} = \overline{H_2O}$	+58000
$\overline{H} + \overline{Cl} = \overline{HCl}$	+22000
$\overline{HCl} + aq = \overline{HCl}aq$	+17300
$\overline{C} + \overline{O_2} = \overline{CO_2}$	+97650
$\overline{C}(\text{dyament}) + \overline{O_2} = \overline{CO_2}$	+94300
$\overline{C} + \overline{O} = \overline{CO}$	+29650
$\overline{CO} + \overline{O} = \overline{CO_2}$	+68000

¹⁾ Znak aq (aqua) oznacza, iż ciało jest roztworzone znaczną ilością wody. Kreska pod znakiem chemicznym oznacza ciało stałe, nad znakiem gaz; znaki bez kreski oznaczają ciała w stanie ciekłym. Liczby podane w tablicy odnoszą się do temperatury zwyczajnej, t. j. gdy ciała mają przed reakcją i po niej około 20°.

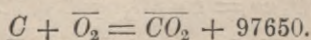
$\overline{CH_4} + 4\overline{O} = \overline{CO_2} + 2H_2O$	+213500
$\overline{C_2H_4} + 6\overline{O} = 2\overline{CO_2} + 2H_2O$	+334800
$\overline{K} + aq = \overline{KHO}aq + \overline{H}$	+48100
$\overline{Na} + aq = \overline{NaHO}aq + \overline{H}$	+43400
$\overline{Na} + \overline{Cl} = \overline{NaCl}$	+97600
$\overline{NaCl} + aq = \overline{NaCl}aq$	-1180
$\overline{CaO} + H_2O = \overline{CaH_2O_2}$	+15500
$H_2SO_4 + aq = \overline{H_2SO_4}aq$	+21100
$2\overline{P}$ (żółty) + $5\overline{O} = \overline{P_2O_5}$	+356300
$2\overline{P}$ (czerw.) + $5\overline{O} = \overline{P_2O_5}$	+326800
$\overline{S} + 2\overline{O} = \overline{SO_2}$	+71000
$\overline{S} + 3\overline{O} = \overline{SO_3}$	+103300
$\overline{SO_3} + aq = \overline{H_2SO_4}aq$	+39200
$\overline{N_2O_4} + \overline{O} + H_2O = 2(\overline{HNO_3})$	+10010
$\overline{N_2O_2} + \overline{O_3} + aq = 2(\overline{HNO_3})aq$	+71250
$\overline{Zn} + \overline{O} = \overline{ZnO}$	+85200
$\overline{Zn} + \overline{H_2SO_4}aq = \overline{ZnSO_4}aq + \overline{H_2}$	+37600
$\overline{Zn} + 2\overline{HCl}aq = \overline{ZnCl_2}aq + \overline{H_2}$	+34200
$\overline{Cu} + \overline{O} = \overline{CuO}$	+37200
$\overline{CuO} + \overline{H_2SO_4}aq = \overline{CuSO_4}aq$	+18700
$\overline{Hg} + 2\overline{Cl} = \overline{HgCl_2}$	+53300
$\overline{Hg} + 2\overline{Cl} + aq = \overline{HgCl_2}aq$	+50000
$\overline{Ag} + \overline{Cl} = \overline{AgCl}$	+29400
$\overline{Fe} + \overline{O} + H_2O = \overline{FeH_2O_2}$	+68300
$2\overline{C} + 6\overline{H} + \overline{O} = \overline{C_2H_6O}$	+69900
$\overline{C_2H_6O} + 6\overline{O} = 2\overline{CO_2} + 3H_2O$	+330900
$\overline{C_2H_6O} + 2\overline{O} = \overline{C_2H_4O_2} + H_2O$	+116300

W wielu reakcyach chemicznych łączna objętość układu ciał, podlegających reakcyi, nie zmienia się wcale podczas działania chemicznego, albo zmienia się nieznacznie. W tych przypadkach można pominąć pracę oddaną na zewnątrz, lub pobraną przez układ; cała energia che-

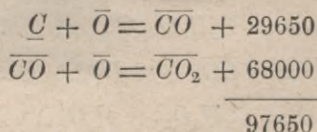
miczna pojawia się wtenczas w postaci ciepła i może być określoną za pomocą kalorymetru. Pracę potrzeba natomiast uwzględniać ilekroć podczas reakcyi wywiązują się gazy (albo bywają pochłaniane) z powodu znacznej w tym razie zmiany objętości.

Ilość oswobodzonej energii chemicznej zależy w każdym razie tylko od stanu danych ciał przed odbyciem się reakcyi i od ich stanu końcowego, gdyż ona przedstawia różnicę energii wewnętrznej w obu tych stanach. Wskutek tego ilość tej energii nie zależy od tego czy reakcyja odbywa się szybko i gwałtownie, czy wolno. Rozkład utworzonego związku, t. j. powrót do stanu początkowego byłby z tego samego powodu połączony z pochłonięciem tej samej ilości energii, która przy jego tworzeniu się była wywiązana. Tą energią pochłoniętą bywa pospolicie ciepło; można więc energię chemiczną uważać jako rodzaj ciepła utajonego.

Jeżeli przejście od pewnego stanu początkowego do danego stanu końcowego daje się uskuteczyć różnemi drogami, t. j. za pomocą różnych reakcyi chemicznych, to ilość oswobodzonej energii będzie zawsze ta sama (prawo Hessa, 1840 r.). I to zasadnicze prawo termochemii, wielokrotnie sprawdzone doświadczeniem, wynika bezpośrednio z powyższej uwagi, że energia wywiązana przedstawia nadwyżkę energii wewnętrznej w stanie początkowym po nad energią utworzonego związku — nie zależy więc od sposobu otrzymania związku. Mając np. dany węgiel i tlen w ilościach potrzebnych do utworzenia bezwodnika węglowego, bez reszty, t. j. C i O_2 (12 gr i 32 gr), możemy węgiel spalić wprost na bezwodnik podług wzoru:



Ograniczywszy zaś dostęp tlenu można węgiel spalić najprzód na tlenek węgla CO , a następnie to ciało gazowe spalić w pozostałym tlenie na bezwodnik. Reakcyja składa się w tym razie z dwu stopni:

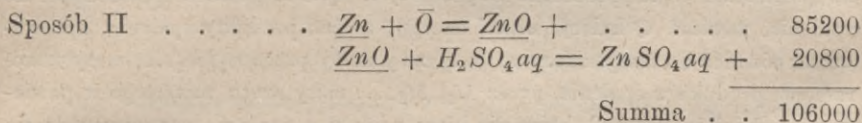
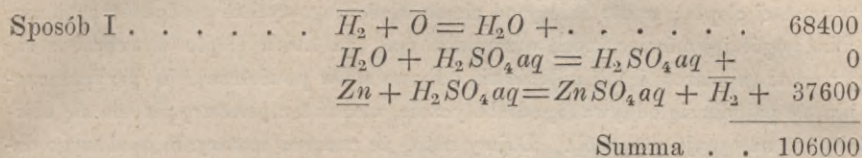


Produkt reakcyi (CO_2) będzie w obu razach ten sam, przeto uwalnia się też ogółem ta sama ilość energii chemicznej.

Ważne to prawo dozwala nie raz określić rachunkiem wartość energii chemicznej w takich reakcyach, których bezpośrednio określenie

kalorymetryczne byłyoby z jakichkolwiek powodów trudne lub niemożliwe. Objaśnimy to jeszcze jednym przykładem.

Dane są pierwiastki: cynk, tlen i wodór, w stanie wolnym, w ilościach i stanach określonych przez znaki: \underline{Zn} , \bar{O} , \bar{H}_2 (t. j. 65, 16 i 2 gr.), tudzież kwas siarkowy roztworzony wodą: H_2SO_4aq . Obliczyć ilość energii uwalniającej się podczas zamiany tego układu na siarkan cynkowy rozpuszczony w wodzie i niezmieniony wodór wolny. Reakcyę tę można uskutecznić na dwa sposoby:



DYSOCYACYA. Przekonano się, że pod wpływem ciepła wiele związków chemicznych — być może że wszystkie — ulega rozkładowi na związki prostsze, niekiedy na pierwiastki. Rozpadanie się związków, wywołane przez ciepło, (w przeciwstawieniu do rozkładu za pomocą odczynników chemicznych) nazwano dysocyacją. Znany przykład takiego zjawiska jest wypalanie wapna; węgiel wapniowy $CaCO_3$ rozpada się w wysokiej temperaturze (już około 600°) na tlenek wapniowy CaO i bezwodnik węglowy CO_2 . Zjawisko to ma wiele podobieństwa do parowania płynów: na wolnym powietrzu, gdy CO_2 uchodzi swobodnie, rozkład trwa aż do całkowitego rozłożenia się całej masy wapna; w naczyniu zamkniętym natomiast rozkład ustaje, skoro wywiązany gaz uzyska pewną prężność, tem większą im wyższa temperatura — prężność ta równoważy działanie rozkładające ciepła, podobnie jak prężność pary nasyconej równoważy parowanie płynu.

Związki gazowe ulegają również dysocyacji wzmagającej się stopniowo, w miarę wzrostu temperatury. Para wodna, ogrzana do 1000°, okazuje ślady rozkładu na wolny tlen i wodór; w pobliżu 2500° połowa całej masy jest już rozłożona. W podobny sposób CO_2 rozpada się na CO i O . Gazy rozrzedzone rozkładają się już w niższych temperaturach.

TEMPERATURA PALENIA SIĘ. Zapalenie się pewnego ciała (węgiel, drzewo, nafta) w atmosferze tlenu lub powietrza następuje, skoro ogrzejemy choćby

małą cząstkę ciała do pewnej temperatury dostatecznie wysokiej zależnej od rodzaju ciała (temperatura zapalności). Jeżeli ciepło wytwarzające się, wskutek łączenia się ciała z tlenem, będzie dostatecznie obfite, aby, pomimo nieuniknionej straty ciepła przez promieniowanie i t. p., ogrzać cząstki sąsiednie do temperatury zapalności, właściwej danemu ciału, wówczas będzie ono płonęło samodzielnie, bez dalszego podpalania. Temperaturą palenia się nazywamy temperaturę, do której ogrzewają się produkty spalania (np. bezwodnik węglowy, para wodna) uchodzące z ciała płonącego. Ona zależy przede wszystkim od ilości energii chemicznej, uwalniającej się podczas reakcji w postaci ciepła; nadto zależy od ciepła właściwego tychże produktów spalania, albo, ogólniej mówiąc, tych wszystkich ciał, na które ciepło wytworzone się przenosi (np. azot, jeżeli palenie się odbywa się w powietrzu). W przypuszczeniu, że palenie się odbywa się adiabatycznie, można temperaturę palenia się obliczyć w następujący sposób. Dajmy nato, że masa m materiału opałowego dana pierwotnie w temperaturze zwyczajnej t , łącznie z tlenem potrzebnym do spalania, zawiera Q kaloryi więcej energii, aniżeli produkty spalania, sprowadzone również do temperatury t ; oznaczmy dalej przez m_1, m_2, \dots masy utworzonych produktów spalania, przez M_1, M_2, \dots masy azotu zawartego w powietrzu, tudzież innych ciał, które nie biorą udziału w reakcji, lecz ogrzewają się kosztem ciepła wytworzonego. Gdybyśmy ciepła Q nie odprowadzili na zewnątrz, lecz pozostawili je w masach $m_1, m_2, \dots, M_1, M_2, \dots$ wówczas mieszanina tych mas ogrzałaby się kosztem tego ciepła od t do t_1 stopni; t_1 jest szukaną temperaturą palenia się. Jako przykład obliczmy temperaturę wodoru płonącego w czystym tlenie. Według podanej poprzednio tablicy 2 gr wodoru, łącząc się z 16 gr tlenu na 18 gr wody ciekłej o zwyczajnej temperaturze (17°), oddają 68400 kaloryi gramowych ciepła. Gdybyśmy to ciepło zwrócili w wodzie zostałoby ono naprzód zużyte na ogrzanie wody do 100° i odparowanie jej w ilości: $18(100 - 17 + 539) = 11196$ kal.; pozostałe 57204 kal. ogrzałyby parę wodną (ciepło wł. 0,481) o $57204 : 18 \times 0,481 = 6607$ stopni. Mieliśmy więc $t_1 = 17 + 6607 = 6624^\circ$. Doświadczenie okazało jednak, że temperatura płonącego wodoru jest o wiele niższa od tej wartości obliczonej; w przybliżeniu wynosi ona tylko 2500° . Różnica tłumaczy się dysocjacją pary wodnej; w temperaturze 6624° para wodna nie mogłaby wcale istnieć, lecz rozłożyłaby się w całości na tlen i wodór; z tego wynika, że gazy te nie mogłyby wcale łączyć się z sobą w tej temperaturze. Spalenie wodoru w tlenie nie bywa więc zupełne; pewien ułamek masy wodoru zostaje w stanie wolnym, co najmniej tyle, ile wodoru utworzyłyby się przez dysocjację pary wodnej, ogrzanej do tejże temperatury, w której spalanie rzeczywiście się odbywa. W powyższym rachunku przyjęliśmy tedy za wielkie ciepło spalania i nie uwzględniliśmy tego, że wodór niewchodzący w reakcję ogrzewa się jednak tem ciepłem; z obu powodów temperatura obliczona wypadła za wysoko.

Temperatura płomienia gazowego świecącego wynosi około 950° , nieświecącego dochodzi do 1360° (spalenie zupełne, obfity dostęp powietrza); płomień alkoholowy 1170° ; płomień lampy naftowej 1030° ; spalenie węgla daje około 1400° .

Z A D A N I A.

158) Ile wynoszą na skali bezwzględnej temperatury: wrzenia tlenu topnienia rtęci, lodu i cynku. *Odp.* 90,6; 234,5; 273; 685.

159) Obliczyć wydajność motoru odwracalnego, zasilanego ciepłem wrzącej wody, gdy chłodnica oziębiona jest lodem albo wrzącym tlenem.

Odp. $(373 - 273) / 373 = 0,268$; $(373 - 90,6) / 373 = 0,757$.

160) Obliczyć największą wartość użyteczną 700 kaloryi ciepła, wydzielonego przez krzepnący cynk, gdy najniższa temperatura w otoczeniu $= 20^{\circ} C$.

Odp. $427 \cdot 700 (685 - 293) / 685 = 171000 \text{ Kgm}$.

161) Machina parowa, zasilana w każdym obiegu 200 kaloryami ciepła, z ogniska o temperaturze 1500° , oddaje z tego chłodnicy 150 kaloryi w temperaturze 40° . Obliczyć ilość energii zamienionej na pracę, tudzież ilość energii rozprószonej, wiedząc, że najniższa temperatura otoczenia $= 20^{\circ} C$.

Odp. Praca $= 50 \cdot 427 = 21350 \text{ Kgm}$. Wartość użyteczna ciepła dostarczonego $427 \cdot 200 (1773 - 293) / 1773 = 71290$; wartość użyteczna ciepła oddanego $= 427 \cdot 150 (313 - 293) / 313 = 4093$. Energia rozprószone $= 71290 - 4093 - 21350 = 45847 \text{ Kgm}$.

162) Ile energii rozprasza się przez spalenie kilograma węgla na otwartym powietrzu (wytwarza się 8000 kaloryi w temperaturze 1400°), podczas mrozu -20° ?

Odp. $427 \cdot 8000 (1673 - 253) / 1673 \text{ Kgm}$.

163) Ciężar wający 300 *kg* spada na ziemię z wysokości 12 *m*. Ile energii rozprasza się w tem zjawisku?

Odp. Po wyrównaniu się podwyższenia temperatury, wywołanego uderzeniem: 3600 *Kgm*.

164) W zbiorniku pojemności 10 *l* zgęszczone jest powietrze do 100 atmosfer, w temperaturze 0° ; temperatura otoczenia jest również 0° . Ile energii rozprószy się, gdy wypuścimy ten gaz ze zbiornika na otwarte powietrze?

Odp. 47585 (Z 153), gdyż rozprężając gaz w sposób odwracalny mogliśmy uzyskać tyleż pracy, kosztem ciepła wziętego z otoczenia.

165) Zapas 1000 *kg* lodu topnieje w lodowni podczas lata, przy średniej temperaturze powietrza $+18^{\circ}$. Ile energii rozprasza się w tem zjawisku?

Odp. Posiadając zapas lodu moglibyśmy pędzić motor odwracalny ciepłem wziętem z atmosfery. Niechaj będzie Q to ciepło, zaczerpnięte w temperaturze $+18^\circ$; $Q_0 = 1000 \cdot 80,9 =$ ciepło oddane lodowi. W tych warunkach możnaby uzyskać pracę: $427 \cdot 1000 \cdot 80,9 \left(\frac{291}{273} - 1\right)$, która została zmarnowana wskutek stopienia się lodu.

166) Ile pracy należałoby użyć celem zamrożenia kilograma wody, jakimkolwiek sposobem mechanicznym, gdy temperatura powietrza otaczającego jest $+18^\circ$?

Odp. Co najmniej 2278 *Kgm*.

167) Ile energii rozprasza się, gdy powietrze atmosferyczne wciśnie się do naczynia o pojemności 20 l, w którym była zupełna próżnia?

Odp. $0,020 \times 10333 = 207$ *Kgm*.

168) Obliczyć gęstość nasyconej pary wodnej, w temperaturze $+100^\circ$, na podstawie wiadomego ciepła parowania (537 kaloryi na kilogram) i prężności: 760 mm w temperaturze 100, zaś 760 — 27τ mm w temperaturze cokolwiek niższej niższej: $100 - \tau$ (ust. 7).

Qdp. Wyobraźmy sobie motor odwracalny Carnota, zawierający wodę i parę wodną, w temperaturze 100° . Odparowujemy kilogram wody, przez wprowadzenie ciepła parowania: $Q = 537$ kal. Objętość zwiększy się przytem o $s = 0,001$ m³, jeżeli s oznacza objętość kilograma pary nasyconej w temperaturze 100° , a $0,001$ m³ jest objętością kilograma wody, który wyparował; motor wykona pracę ($s = 0,001$) 10333 *Kgm*. Pozwólmy następnie, żeby para i woda rozprężyły się jeszcze cokolwiek więcej, tak, iżby temperatura spadła do $100 - \tau$; prężność spadnie przytem do $1 - \frac{27}{760} \cdot \tau$ atm; małą pracę wykonaną przez motor opuszczamy. W tej niższej temperaturze zciśkamy parę tak, iżby kilogram pary się skroplił, uwalniające się ciepło odchodzi do chłodnicy; zużywamy przytem pracę ($s = 0,001$) 10333 $\left(1 - \frac{27}{760} \tau\right)$. W końcu zciśkamy parę i wodę adiabatycznie, żeby wrócić do początkowej temperatury 100° ; pracę znowu opuszczamy. W uważanem zjawisku kołowym zyskaliśmy ($s = 0,001$) $10333 \cdot \frac{27}{760} \cdot \tau$ *Kgm* pracy. Atoli według twierdzenia Carnota praca powinna równać się $427 \cdot 537 \frac{\tau}{373}$ *Kgm*. Z porównania obu wyrażeń wypada $s = 1,676$ m³, jako objętość kilograma pary.

169) Obliczyć (przez rozważanie motoru odwracalnego, zawierającego lód i wodę) o ile stopni niższa się temperatura topnienia lodu, gdy ciśnienie zwiększymy o jedną atmosferę. Dane są: ciepło topnienia lodu 80,7 kaloryi na kilogram, tudzież objętości właściwe wody i lodu: 0,00100013 i 0,00109092 m³ na kilogram.

Odp. W tym razie wskutek zwiększenia ciśnienia o 1 atm. temperatura zniża się o τ stopni. Zresztą, rozumując jak w poprzednim zadaniu znajdziemy równanie prac: $10333 \cdot 0,00009079 = 427 \cdot 80,7 \cdot \frac{\tau}{273}$, skąd: $\tau = = 0,00743$ stopni (jak w ust. 36).

170) Wiedząc, że 2 gr wodoru (H_2) i 16 gr tlenu (O), spalone pod ciśnieniem atmosferycznym na wodę ciekłą o temperaturze zwyczajnej (20°), wydają 68400 kaloryi gramowych ciepła, obliczyć ilość ciepła, którą wydałyby te gazy, gdybyśmy je spalili w naczyniu zamkniętem (iskrą elektryczną).

Odp. Ciepło będzie mniejsze. Podczas spalania H_2 i O na parę wodną zachodzi bowiem zmniejszenie objętości; z tego powodu część ciepła 68400 kal. jest wynikiem pracy wykonanej przez zewnętrzne ciśnienie atmosfery. Cząsteczka gramowa H_2 zajmuje objętość 22 litrów, w stanie normalnym (ust. 15, e); w temperaturze 20° będzie 23,6 l. Tlen (O) zajmuje połowę tej objętości; oba gazy razem: 35,4 l. Zmniejszenie objętości podczas spalania na wodę ciekłą wynosi tedy prawie 35,4 l; to odpowiada pracy: $10333 \times 0,0354 = 366 \text{ Kgm} = = 859 \text{ kal. gram.}$ O tyle będzie ciepło mniejsze, jeżeli spalanie odbywa się w naczyniu zamkniętem, gdy niema pracy ciśnienia atmosfery. Nadto w tym ostatnim przypadku, po spaleniu gazów i oziębieniu naczynia do 20° , zostaje jeszcze niemal 35,4 l pary nieskroplonej, pod ciśnieniem nasycenia 17,36/760 atmosf.; to odpowiada $\frac{17,36}{760} \times 18 \times \frac{35,4}{23,6} = 0,62 \text{ gr}$ pary, której ciepło skroplenia $= 0,62 \times 590 = 366 \text{ kal. gram.}$ zaoszczędza się. Ogółem wytworzy się ciepło $= 68400 - 859 - 366 = 67175 \text{ kal. gram.}$

171) Ile ciepła wydziela się podczas utworzenia się cząsteczki gramowej lodu z wolnego wodoru z tlenem? *Odp.* $68400 + 18 \times 80,7$.

172) Ile ciepła wytwarza reakcyja $Zn + CuSO_4 aq = Cu + ZnSO_4 aq$?

Odp. Utworzenie $ZnSO_4 aq$ z Zn , O i $H_2SO_4 aq$ daje 106000 kaloryi gr.; rozkład $CuSO_4 aq$ na Cu , O i $H_2SO_4 aq$ zużywa 55900. Różnica $= 50100$ kaloryi gramowych.

CZEŚĆ CZWARTA.

FIZYKA CZĄSTECZKOWA.

ROZDZIAŁ VIII.

TEORYA ATOMOWA I KINETYCZNA.

88. ZASADA ZACHOWANIA MASY. W poprzedzającym wykładzie zjawisk i praw fizycznych, ograniczaliśmy się do przedstawiania faktów, stwierdzonych przez doświadczenie, nie usiłując ich wcale tłumaczyć. Zadanie nauki uważaliśmy jako spełnione, skoro udało się zjawiska ugrupować, zasadnicze pojęcia, służące za podstawę podziału, ściśle określić i oddzielić, nakoniec wskazać tychże zjawisk teorie, które (jak np. teoria zjawisk termodynamicznych) sprowadzały się tylko do wypowiedzenia możliwie ogólnych praw (zasad) będących ostatecznym wyrazem wielkiej ilości spostrzeżeń.

W obecnym rozdziale odstępimy od tej metody wykładu, ażeby się dowiedzieć w jaki sposób fizyka nowoczesna własności materji tłumaczy. Dwa są przedewszystkiem pytania, na które wypadnie poszukać odpowiedzi: Jaka jest budowa wewnętrzna materji? Jaka jest forma energii wewnętrznej, której zapasy, jak wiemy z termodynamiki, nagromadzone są w każdym ciele, w ilości zmiennej. Na pytania te spostrzeżenie nie może dać nam bezpośredniej odpowiedzi; ażeby na nie odpowiedzieć zmuszeni jesteśmy czynić domysły, przypuszczenia, czyli hipotezy, których jedynym probierzem będzie zgodność z doświadczeniem wniosków, do których one prowadzą.

To co nazywamy materją nie objawia się nam nigdy bezpośrednio. Podniętą naszych zmysłów, dających nam wiadomość o własnościach ciał otaczających, jest zawsze ten lub ów rodzaj energii, związanej z temi

ciałami: ciepło, energia kinetyczna, promieniowanie i. t. p. Mimo to posiadamy niewzruszone przekonanie, że te bodźce, działające na zmysły, związane są z czemś, istniejącem obiektywnie, zewnątrz nas, niezależnem od naszego myślenia i woli; to nieznanne nam siedlisko energii nazwaliśmy materją. Podstawą wiary naszej w istnienie materji jest prastare prawo, stwierdzone nieustannem doświadczeniem, orzekające, że materji nie można zniszczyć, ani stworzyć. Materja podlega tak różnorodnym zmianom fizycznym i chemicznym, że mogłoby się niekiedy wydawać, jakoby to prawo nie zawsze się stosowało; można np. stworzyć dowolny związek chemiczny, za pomocą jego składników; można utworzyć ciecz z jej pary i t. d. Prawo to zwane zasadą zachowania materji, nie odnosi się jednak wcale do formy albo rodzaju materji; chodzi tutaj tylko o jej ilość, wymierzoną przez bezwładność, t. j. przez masę (albo przez ciężar, jeżeli nie zmieniamy miejsca doświadczeń, tom I, ust. 57). Wyrażona umiejętnie, zasada zachowania materji orzeka fakt następujący: Wyobraźmy sobie układ materialny, złożony z jakichkolwiek ciał, zamknięty w naczyniu, którego ściany są zupełnie nieprzenikliwe w obec każdego z ciał znajdujących się wewnątrz i zewnątrz. Całkowita masa takiego układu nie zmieni się wcale, jakiegokolwiek byłyby zmiany fizyczne lub chemiczne, którym ciała zamknięte ulegają. Należy dodać, że masa zamknięta w naczyniu nie dozna zmiany i w tym razie, gdy udzielimy jej z zewnątrz energii, lub dozwolimy energii wewnętrznej uchodzić na zewnątrz (energia niema wagi). Można np., bez zmiany masy, naczynie całe ogrzewać lub oziębiać; ściany jego mogą być przezroczyste w obec promieniowania; można wprowadzić energię elektryczną po drutach wchodzących do wnętrza, przez otwory w ścianach naczynia, byle otwory te były szczelnie zatkane i t. p.

Zasada zachowania masy jest tak oczywistą, że do niedawna nie pomyślano nawet o wykonaniu umyślnych doświadczeń celem jej sprawdzenia. Stało się to dopiero w ostatnich czasach, w zastosowaniu do zjawisk chemicznych. Stwierdzono też z całą ścisłością, na jaką stać nowoczesne wagi, że wskutek reakcyi chemicznych między ciałami, całkowita ich masa nie ulega zmianie. Ciężar każdego związku chemicznego równy jest sumie ciężarów, jakie miały jego składniki, przed połączeniem się.

89. HIPOTEZA ATOMÓW, Ciała jednorodne, takie jak woda, szkło, powietrze, albo żelazo przedstawiają się nam z pozoru jako doskonale jednolite; nie dostrzegamy w nich żadnej różnicy pomiędzy różnymi cząstkami, nie zdołamy wykryć ani śladu jakiegokolwiek wewnętrznego utkania, nawet gdybyśmy uzbroili oko najpotężniejszym mikroskopem.

Polegając jedynie na świadectwie zmysłów, powinniśmy uznać materję jako ciągłą, t. j. przyjąc, że wszelka, dowolnie mała powierzchnia zamknięta (np. kula), pomyślana gdziekolwiek we wnętrzu ciała, wypełniona jest całkowicie materją mającą te same własności, jak całe ciało, jak każda inna jego cząstka. Stąd wynikałoby zarazem, że materia jest nieograniczenie podzielna; najdrobniejsza cząsteczka, wyrwana ze szkła, żelaza lub wody, mniejsza od wszystkiego, co można sobie wyobrazić, miałaby w tem założeniu też same własności, jak szkło, żelazo lub woda.

Wbrew temu, co z pozoru wydaje się oczywiście, powstało już w odległej starożytności przypuszczenie, że materia nie jest w rzeczywistości ciągłą, przeciwnie, że każde ciało jest zbiorowiskiem oddzielnych, niezmiernie małych cząsteczek, albo ciałek, rozsianych mniej lub więcej gęsto, między którymi znajdują się miejsca puste. Ciałka te nazwano atomami (gr. α przeczące, temno = kraję), wychodząc z założenia — które w obecnym rozwoju tej teorii stało się zbędnem — że to są najmniejsze części składowe materji, nie dające się już podzielić, przekroić. Materia wydaje się nam ciągłą i bezwzględnie jednolitą, gdyż rozmiary atomów i odległości ich wzajemne są niesłychanie małe; najmniejsza cząstka pyłu zawiera ich w sobie niezliczoną liczbę. Podobnie skała granitowa, albo mur z cegieł i wapna, wydają się zdaleka jednolite; z bliska dopiero dostrzegamy, że złożone są z różnorodnych części. Atomy są niezmiennie; wszelkie zjawiska, stany i zmiany, jakie dostrzegamy w materji, polegają tylko na rozmaitem układaniu się i rozmaitych ruchach niezmiennych atomów.

Gdybyśmy zapytali, ile prawdopodobieństwa ma za sobą hipoteza atomów, to na pytanie takie nie możnaby dać z góry odpowiedzi stanowczej. Być może, że ona odpowiada rzeczywistości; atoli również możliwą jest rzeczą, że jest to pogląd zbyt gruby i surowy, który z rozwojem nauki ustąpi miejsca doskonalszemu rozumieniu. Dowieść jej nie można, gdyż atomów nie zobaczymy nigdy. To jednakże jest niewątpliwą prawdą, że hipoteza atomów stała się potężną dźwignią nauki; ona tłómaczy w sposób nader prosty różnorodne, na pozór wcale nie spokrewnione zjawiska fizyczne, a niejednokrotnie wskazywała drogę do odkrycia nowych zjawisk i praw.

Nie można tego powiedzieć o hipotezie przeciwnej, uznającej ciągłość bezwzględną materji; jest to przypuszczenie zupełnie nieplodne, nie przydatne do ugruntowania jakiegokolwiek teorii. Możliwość np. przyjąc, że woda jest materją ciągłą; wszelako chcąc wytłómaczyć jej ściślność, należałoby natychmiast dodać, że to jest jej właściwość nie dająca się

bliżej wytlómaczyć. Podobnie nie możnaby zrozumieć parowania wody, ani tego, że z domieszką soli tworzy nową materię ciągłą o odmiennych własnościach. Niemniej zagadkowemi byłyby, w przypuszczeniu ciągłości materji, zjawiska znane w chemii pod nazwą allotropii i izomeryi, np. to, że tlen daje się przemienić na ciało o zupełnie odmiennych własnościach, zwane ozonem; że fosfor żółty, trujący, zamienia się przez ogrzanie na ciało czerwone, nieszkodliwe — i wiele innych tego rodzaju. W świetle hipotezy atomów natomiast wszystkie te zjawiska są łatwo zrozumiałe. Woda jest ściśliwa, gdyż atomy, z których się składa, mogą zbliżać się ku sobie; paruje, albowiem atomy jej rozpraszają się w próżni, albo wciskają się między atomy powietrza. Roztwór wodny soli jest to mieszanina atomów wody i atomów solnych. Odmiany allotropowe lub związki izomeryczne składają się z tych samych atomów, atoli w odmiennem ułożeniu i t. p. Przykłady te świadczą dostatecznie o wyższości hipotezy atomów nad przypuszczeniem bezwzględnej ciągłości materji.

90. PRAWA DOŚWIADCZALNE ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH. Powodem wskrzeszenia zapomnianej niemal hipotezy atomów, było odkrycie zasadniczych praw tworzenia się związków chemicznych, dokonane z początkiem bieżącego stulecia. Chemia uważa rozmaite rodzaje materji bądź to jako ciała jednorodne, t. j. jako określone związki chemiczne, bądź też jako mieszaniny ciał różnorodnych. Określenie jednorodnego chemicznego związku wynikło z tego spostrzeżenia, że pewne ciała łączą się z sobą w ściśle określonych stosunkach mas, (prawo stałych stosunków) tworząc nowe ciała, zazwyczaj zupełnie niepodobne do tych, z których powstały. Ciało utworzone w ten sposób uważamy jako jednorodny związek chemiczny, utworzony z tamtych składników. Główną cechą związku jest stały, ściśle określony skład, zawsze ten sam, niezależny od tego, kiedy, jak, i z czego związek się utworzył. Wiadomo np. że mieszanina wodoru i tlenu, zapalona iskrą elektryczną, zamienia się na wodę (parę wodną). W tej reakcyi łączą się zawsze 11,19 części wodoru (na wagę) z 88,81 częściami tlenu. Jeżeli jednego lub drugiego składnika było więcej, niż potrzeba do spełnienia tego stosunku, wówczas nadmiar nie weźmie udziału w reakcyi — pozostanie jako wolny tlen lub wodór. Rozpoznanie, czy ciało pewne jest jednorodnym związkiem chemicznym, czy mieszaniną takichże związków, jest nader żywotną sprawą chemii; najpewniej daje się ono uskutecznić, jeżeli, jak w poprzedzającym przykładzie, wiadomo jest z czego i w jakich warunkach uważane ciało powstaje. Za wskazówkę służy w tym względzie prawo stałych stosunków.

Mieszaniny ciał różnią się od związków tem, że skład ich możemy zmieniać dowolnie. Drobną zmianą składu zmienia ich własności rów-

niez tylko w małym stopniu. Składu związków nie można w ten sposób zmieniać: nie można zrobić ciała, bardzo podobnego do wody, któreby zawierało cokolwiek więcej niż 11,19% wodoru, a cokolwiek mniej niż 88,81% tlenu. Mieszając natomiast cokolwiek więcej lub mniej jak 23 części (na wagę) tlenu z 77 częściami azotu otrzymalibyśmy ciało, pod każdym względem bardzo zbliżone do powietrza, które zawiera 23 części tlenu. Wnosimy stąd, że powietrze jest mieszaniną tych gazów, nie zaś ich związkiem.

Chemiccy zbadali wiele tysięcy najrozmaitszych związków i doszli do wniosku, że istnieje nie wielka liczba (około 70) ciał takich, z których można utworzyć wszystkie poznane związki. Nawzajem, rozkładając jakiegobądź ciało na składniki, sposobami, które wskazuje w tej mierze chemia analityczna (działaniem ciepła, prądu elektrycznego, lub odpowiednio dobranych ciał rozkładających — odczynników), otrzymuje się jako ostateczny wynik rozkładu znowu kilka, lub więcej, z pośród owych 70-ciu ostatecznych składników wszelkiej materii.

Środki jakimi chemia analityczna obecnie rozporządza, okazały się niewystarczające do rozłożenia tych składników na ciała jeszcze prostsze. Na razie więc uważa się je jako ciała proste, nie przesądzając wcale, jakoby rozkład ich nie dał się z czasem skutecznie za pomocą sposobów potężniejszych, aniżeli te, które obecnie umiemy stosować. Ciała te nazywano pierwiastkami. Każde ciało jest tedy albo pierwiastkiem, albo związkiem chemicznym pierwiastków, albo wreszcie mieszaniną związków lub pierwiastków. Łączenie się pierwiastków w związki podpada pod wypowiedziane wyżej prawo stałych stosunków. Obok tego jednakże liczne rozbiory związków chemicznych objawiły inną jeszcze prawidłowość, zwaną prawem stosunków wielokrotnych (Dalton, 1803 r.) Prawo to możemy wypowiedzieć w następujący sposób: masy rozmaitych pierwiastków, łączących się w jakikolwiek związek chemiczny, są proporcjonalne względem całkowitych wielokrotności pewnych mas określonych, właściwych tym pierwiastkom. Znaczenie tego zasadniczego prawa wyjaśni najłatwiej następująca tabliczka, zawierająca wyniki analizy kilku związków chemicznych, mianowicie skład ich stosunkowy (na wagę):

<i>Woda</i> :	wodoru 11,19%,	tlenu 88,81%	(1 : 7,94)
<i>Woda utleniona</i> :	„ 5,92%,	„ 94,08%	(1 : 2 × 7,94)
<i>Chlorowódór</i> :	„ 2,76%,	chloru 97,24%	(1 : 35,19)
<i>Amoniak</i> :	„ 17,72%,	azotu 82,28%	(1 : 4,64)
<i>Gaz błotny (metan)</i> :	„ 25,14%,	węgla 74,86%	(1 : 2,98)

<i>Etylen:</i>	„	14,38 ⁰ / ₀ ,	węgla 85,62 ⁰ / ₀	(1 : 2 × 2,98)
<i>Acetylen:</i>	„	7,75 ⁰ / ₀ ,	„ 92,25 ⁰ / ₀	(1 : 4 × 2,98)
<i>Kwas azotowy:</i>	„	1,60 ⁰ / ₀ ,	azotu 22,26 ⁰ / ₀ ,	tłenu 76,14 ⁰ / ₀
				(1 : 3 × 4,64 : 6 × 7,94)
<i>Tlenek węgla:</i>	węgla	42,86 ⁰ / ₀ ,	tłenu 57,14 ⁰ / ₀	(2 × 2,98 : 7,94)
<i>Bezwodnik węglowy</i>	„	27,27 ⁰ / ₀ ,	„ 72,73 ⁰ / ₀	(2,98 : 7,94)
<i>Alkohol etylowy:</i>	„	52,12 ⁰ / ₀ ,	wodoru 13,13 ⁰ / ₀ ,	tłenu 34,75 ⁰ / ₀
				(4 × 2,98 : 3 : 7,94)

W tabliczce tej znajdujemy naprzód skład procentowy kilku związków, wyrażający bezpośredni wypadek analizy chemicznej. W liczbach tych nie można jeszcze dostrzedz żadnej prawidłowości. Wszelako, jeżeli oznaczymy masę któregoś pierwiastka, w dowolnym jego związku, np. masę tlenu w kwasie azotowym, liczbą 1, wówczas dostrzeżemy, że liczby wyrażające masy innych pierwiastków, które są z nim połączone (azotu, wodoru) przedstawiają zarazem stosunek, w jakim pierwiastki te łączą się między sobą (tworząc np. amoniak), bądź to wprost, bądź po pomnożeniu, lub podzieleniu przez całkowite liczby. W ten sposób wyrażono skład powyższych związków liczbami ujętymi w nawiasy, przy czem przyjęto za jednostkę masę wodoru w wodzie, w chlorowodorze, amoniaku i t. d.

Na zasadzie tych kilku przykładów (podobnych znalazłoby się tysiące) możemy przedstawić prawo stosunków wielokrotnych w następujący sposób: odważmy równe porcje wodoru, po 1 *gr.*; podobnie tlenu po 7,94 *gr.*, węgla po 2,98 *gr.* i t. d. Z porcy takich można będzie utworzyć bez reszty każdy z powyższych związków, łącząc je po jednej, albo po kilka. Porcje te można widocznie tak dobrać, żeby nigdy nie zachodziła potrzeba dzielenia której z nich na części.

Oznaczmy masę jednej porcy pierwszego pierwiastka przez M_1 , drugiego przez M_2 i t. d. Prawo stosunków wielokrotnych orzeka, że skład dowolnego związku chemicznego może być wyrażony wzorem:

$$C [n_1 M_1 : n_2 M_2 : n_3 M_3 \dots],$$

w którym C jest dowolną liczbą, n_1, n_2, n_3 zaś oznaczają liczby całkowite:

O ile można wnosić z najdokładniejszych analiz, jakie dziś posiadamy, obadwa wyłożone tu prawa są zupełnie ściśle i dokładne.

91. ATOMISTYKA W CHEMII. Zasadnicze prawa związków chemicznych, przedstawione w poprzedzającym ustępie, wykryte i stwierdzone

przez doświadczenie, dają się wytlómaczyć w nader prosty sposób na zasadzie hipotezy atomów. Zastosowanie tej hipotezy do zjawisk chemicznych zawdzięczamy Daltonowi (1808). W istocie dość jest w tym celu przyjąć: 1) że istnieje tyle różnych rodzajów atomów, ile jest pierwiastków; 2) że atomy każdego pierwiastka mają dokładnie jednakowe masy (ciężary); 3) że atomy mają własność łączenia się z sobą w gromady, zwane cząsteczkami (drobinami, albo molekułami), przyczem każdy atom wstępuje w cząsteczkę jako całość, nie rozpada się na części; 4) że od ustroju cząsteczki, t. j. od rodzaju i liczby znajdujących się w niej atomów zależy chemiczna natura związku. Widoczną jest rzeczą, że przypuszczenia te zdają w zupełności sprawę zarówno z prawa stosunków stałych, jak wielokrotnych, albowiem skład jakiegokolwiek związku, wyrażony przez liczby stosunkowe, musi być równy składowi jego cząsteczek.

92. PRAWA GAY-LUSSAC'A I AVOGADRA. Ile waży pojedynczy atom któregokolwiek pierwiastka, tego nie można żadną miarą dowiedzieć się z wyników analiz chemicznych. Natomiast można żądać odpowiedzi na pytanie: jakie są stosunki mas, albo ciężarów, atomów różnych pierwiastków. Skoro, według prawa stosunków wielokrotnych, skład każdego związku można wyrazić wzorem:

$$C (n_1 M_1 : n_2 M_2 \dots)$$

zdawałoby się najprostszą rzeczą przyjąć, że ciężary atomów różnych pierwiastków mają się jak liczby $M_1 : M_2 : M_3 \dots$ t. j. jak te masy różnych pierwiastków, z których można utworzyć bez reszty każdy związek chemiczny; liczby całkowite $n_1, n_2 \dots$ wskazywałyby wówczas, ile atomów pierwiastka pierwszego, drugiego... i t. d. wchodzi w skład cząsteczki związku. Przypuszczenie tego rodzaju byłoby jednak zupełnie dowolne; wszakże zamiast masy M_1 możnaby wziąć jej połowę, albo trzecią część, zamiast n_1 liczbę dwa albo trzy razy większą — nie zmieniloby to wcale wzoru wyrażającego skład, zmieniloby natomiast szukany ciężar atomów. Na zasadzie prawa stosunków wielokrotnych można wnioskować tylko to, że liczby $M_1, M_2 \dots$ zostają względem ciężarów atomowych w stosunkach, dających się wyrazić przez liczby całkowite.

Do poznania rzeczywistych wartości ciężarów atomowych, względnych, chemia dochodzi inną drogą, pośrednią; naprzód wyznacza się stosunki ciężarów cząsteczek różnych pierwiastków i związków. Można to uczynić w tych przypadkach, gdy ciało badane jest gazem, albo daje się zamienić na gaz lub parę. W r. 1809 Gay-Lussac ogłosił spo-

strzeżenie, że ilekroć ciała gazowe łączą się chemicznie, objętości ich wstępujące w związek, odmierzone w tej samej temperaturze i pod ciśnieniami jednakowemi, mają się do siebie jak liczby całkowite (wyrażają się przez stosunek wymierny); jeżeli związek utworzony jest również gazem lub parą, wówczas objętość jego mierzona w tych samych warunkach) zostaje również w stosunku wymiernym do objętości składników. Wiadomo np. że 1 litr wodoru łączy się z 1 litrem chloru, tworząc 2 litry gazu chlorowodorowego; 2 litry wodoru z 1 litrem tlenu dają 2 litry pary wodnej; w skład 2 litrów amoniaku wchodzi 3 litry wodoru i litr azotu; 1 litr chloru i 1 litr pary rtęciowej tworzą 1 litr pary sublimatu, i t. p.

Jeżeli zważymy, że cząsteczki związków chemicznych tworzą się przez połączenie pojedynczych atomów (lub cząsteczek) składników, natenczas z powyższego prawa Gay-Lussac'a wynika koniecznie, że w równych objętościach rozmaitych ciał gazowych znajdują się wymierne względem siebie liczby cząsteczek. Ze wszystkich przypuszczeń, jakie można uczynić pod względem stosunków tych liczb, najwięcej prawdopodobieństwa ma za sobą to, że równe objętości wszelkich gazów i par jednorodnych (pierwiastków lub związków), odmierzone w tej samej temperaturze, pod jednakowemi ciśnieniami, zawierają jednakowe liczby cząsteczek. Za słusnością tego przypuszczenia przemawia przede wszystkim wielkie podobieństwo własności fizycznych różnych gazów, mianowicie jednakowe prawo ściśliwości, ten sam dla wszystkich współczynnik rozszerzalności. Prawo właśnie wypowiedziane postawił Avogadro (1811 r.) jako domysł, jako najprostsze przypuszczenie. Obecnie stanowi ono podwalinę teorii związków chemicznych, tem pewniejszą, że jak niebawem obaczymy, do tego samego prawa prowadzi teoria kinetyczna gazów (ust. 103).

Na podstawie prawa Avogadra znajdujemy natychmiast stosunkowe ciężary cząsteczek. Skoro jednostka objętości każdego gazu lub pary zawiera tę samą liczbę cząsteczek (w założeniu równych ciśnień i temperatur), przeto ciężary pojedynczych cząsteczek mają się do siebie jak ciężary jednostek objętości t. j. jak gęstości odpowiednich gazów lub par (ust. 15 e).

93. CIĘŻARY CZĄSTECZKOWE I ATOMOWE. Z porównania praw Avogadra i Gay-Lussac'a wynika zarazem, że nawet cząsteczki pierwiastków, w stanie gazu albo pary, nie bywają pojedynczymi atomami, lecz stanowią grupy atomów połączonych z sobą. Wspomnieliśmy wyżej, że litr wodoru łączy się z litrem chloru na 2 litry chlorowodoru. Jeden litr tego związku zawiera tyle cząsteczek, ile ich było w litrze wodoru

lub chloru; tyleż zawiera drugi litr. Wnosimy stąd, że każda cząsteczka wodoru i każda cząsteczka chloru rozpadła się podczas reakcyi na dwie części równe. Trzeba więc przyjąć, że cząsteczka wolnego wodoru składa się co najmniej z dwu atomów, a w każdym razie z liczby parzystej. W wielkiej liczbie poznanych dotąd związków wodorowych, nie dostrzeżono nigdy rozpadania się cząsteczki wodoru na więcej jak dwie części. Przyjmuje się przeto, że ciężar atomu wodoru jest równy połowie ciężaru cząsteczki. Jeżeli oznaczymy atom wodoru znakiem H , wówczas cząsteczkę tego gazu wypadnie oznaczyć przez H_2 .

W obliczeniach ciężarów cząsteczek i atomów przyjmuje się zwyczajnie ciężar atomu wodoru za jednostkę. Jeżeli więc gaz jaki (albo para), jest δ razy gęstszy od wodoru, to tyleż razy jego cząsteczka waży więcej od cząsteczki wodoru; ciężar cząsteczkowy, w stosunku do atomu wodoru, jako jednostki wagowej, wynosi przeto 2δ . Tlen jest 15,879 razy gęstszy od wodoru, chlor 35,19, chlorowódz 18,095, para wodna 8,94, amoniak 8,465, para rtęci 99,45, sublimatu 134,6 razy; ciężary cząsteczek tych pierwiastków i związków są przeto: 31,76; 70,38; 36,19; 17,88; 16,93; 198,9; 269,2.

Wyznaczywszy w ten sposób ciężary cząsteczkowe wielkiej ilości związków gazowych różnych pierwiastków, możemy następnie określić ciężary atomowe pierwiastków. Cząsteczka może zawierać jeden atom pewnego pierwiastka, albo dwa, trzy lub więcej; w każdym razie liczbę całkowitą. Najmniejsza ilość pewnego pierwiastka, jaką spotyka się w ciężarach cząsteczkowych jego związków, albo najmniejsza różnica ilości jego w cząsteczkach różnych jego związków, będzie prawdopodobnie ciężarem jednego atomu; liczba ta powinna mieścić się całkowitą ilość razy w ciężarach tego pierwiastka zawartych w cząsteczce każdego z jego związków (zarazem powinna tworzyć stosunek wymierny z odpowiednią liczbą M dostarczoną przez analizę chemiczną). W ten sposób znaleziono, przyjmąwszy ciężar atomu wodoru za jednostkę, że ciężar atomowy chloru (Cl) jest 35,19; tlenu (O) 15,88; azotu (N) 13,93; rtęci (Hg) 198,9 i t. d. Cząsteczki tych pierwiastków, w stanie gazowym, mają więc budowę Cl_2 , O_2 , N_2 , Hg . Cząsteczka chlorowodoru będzie HCl jej ciężar = $1 + 35,19 = 36,19$. Na utworzenie 2 cząsteczek (2 litrów) pary wodnej składają się 2 cząsteczki (2 litry) wodoru i jedna (1 litr) tlenu; cząsteczka pojedyncza składa się więc z jednej cząsteczki wodoru i pół cząsteczki tlenu, wyraża się przeto wzorem H_2O ; podobnie znajdziemy wzór cząsteczki amoniaku = NH_3 . Cząsteczka sublimatu składa się z cząsteczki chloru (Cl_2) i cząsteczki rtęci (jeden atom Hg) i t. d.

Oczywistą jest rzeczą, że ciężary atomowe pierwiastków, wyznaczone w powyższy sposób, na zasadzie ciężarów cząsteczkowych, nie mogą

być zupełnie pewne, albowiem każda liczba 2, 3, 4... razy mniejsza mogłaby równem prawem być uważaną jako ciężar atomu; i to jest również tylko domysłem, że cząsteczka wodoru składa się z 2 a nie z 4 lub 8 atomów. Są jednak inne powody, przemawiające za prawdziwością liczb przyjętych obecnie jako ciężary atomowe; (prawo Dulonga i Petita, ust. 24; izomorfizm, t. j. jednakowe postaci kryształów ciał, mających podobną budowę cząsteczek). Najważniejszym z tych powodów jest zależność chemicznych i fizycznych własności pierwiastków od wartości ciężarów atomowych, której wyrazem jest t. zw. układ peryodyczny pierwiastków (o czem niżej).

W następującej tablicy podany jest spis tych pierwiastków, które zostały dotychczas dokładniej zbadane, ich znaki chemiczne, tudzież ciężary atomowe w stosunku do ciężaru atomu wodoru. W nawiasach prostokątnych znajdujemy wzory wyrażające budowę cząsteczki w stanie gazowym, tych pierwiastków, które poznano dotąd jako gazy lub pary; znaczenie liczb rzymskich, w nawiasach okrągłych, będzie niżej objaśnione.

TABLICA PIERWIASTKÓW.

Wodór, *H*, [*H*₂], (I) ciężar atom. = 1

G R O M A D A I.

POTASOWCE:		MIEDZIOWCE:	
	<i>ciężar atom.</i>		<i>ciężar atom.</i>
Lit, <i>Li</i> , (I)	6,98	Miedź, <i>Cu</i> , (I, II)	62,96
Sód, <i>Na</i> , (I)	22,88	Srebro, <i>Ag</i> , (I)	107,12
Potas, <i>K</i> , (I)	38,84	Złoto, <i>Au</i> , (I, III)	195,76
Rubid, <i>Rb</i> , (I)	84,79		
Cez, <i>Cs</i> , (I)	131,88		

G R O M A D A II.

MAGNOWCE:		WAPNIOWCE:	
	<i>ciężar atom.</i>		<i>ciężar atom.</i>
Beryl, <i>Be</i> , (II)	9,03	Wapń, <i>Ca</i> , (II)	39,7
Magn, <i>Mg</i> , (II)	24,18	Stront, <i>Sr</i> , (II)	87,00
Cynk, <i>Zn</i> (II)	64,91	Bar, <i>Ba</i> , (II)	136,40
Kadm, <i>Cd</i> , [<i>Cd</i>], (II)	111,23		
Rtęć, <i>Hg</i> , [<i>Hg</i>], (I, II)	198,9		

G R O M A D A III.

GLINOWCE:		SKANDOWCE:	
	<i>ciężar atom.</i>		<i>ciężar atom.</i>
Bor, <i>B</i> , (III)	10,88	Skand, <i>Sc</i> , (III)	43,76
Glin, <i>Al</i> , (III)	26,88	Itr, <i>Y</i> , (III)	88,3
Gal, <i>Ga</i> , (III)	69,4	Lantan, <i>La</i> , (III)	137,5
Ind, <i>In</i> , (I, II, III) . . .	112,8	Iterb, <i>Yb</i> , (III)	171,9
Tal, <i>Tl</i> , (I, III)	20,261		

G R O M A D A IV.

WĘGLOWCE:		CYRKONOWCE:	
	<i>ciężar atom.</i>		<i>ciężar atom.</i>
Węgiel, <i>C</i> , (II, IV)	11,91	Tytan, <i>Ti</i> , (II, IV)	47,77
Krzem, <i>Si</i> , (II, IV)	28,19	Cyrkon, <i>Zr</i> , (II, IV)	89,98
Germ, <i>Ge</i> , (II, IV)	71,77	Cer, <i>Ce</i> , (II, IV)	139,1
Cyna, <i>Sn</i> , (II, IV)	117,21	Tor, <i>Th</i> , (II, IV)	230,6
Olów, <i>Pb</i> , (II, IV)	205,35		

G R O M A D A V.

AZOTOWCE:		WANADOWCE:	
	<i>ciężar atom.</i>		<i>ciężar atom.</i>
Azot, <i>N</i> , [<i>N</i> ₂], (I, III, V) . . .	13,93	Wanad, <i>V</i> , (I, II, III, IV, V) . . .	50,82
Fosfor, <i>P</i> , [<i>P</i> ₄], (I, III, V) . . .	30,79	Niob, <i>Nb</i> (I, III, V)	93,5
Arsen, <i>As</i> , [<i>As</i> ₄], (I, III, V) . . .	74,43	Tantal, <i>Ta</i> , (I, III, V)	181,4
Antymon, <i>Sb</i> , (I, III, V)	119,38		
Bismut, <i>Bi</i> , (I, III, V)	206,43		

G R O M A D A VI.

TLENOWCE:

ciężar atom.

Tlen, <i>O</i> , [<i>O</i> ₂], (II) . . .	15,88
Siarka, <i>S</i> , [<i>S</i> ₂ <i>S</i> ₆], (II, IV, VI)	31,82
Selen, <i>Se</i> , [<i>Se</i> ₂], (II, IV, VI)	78,47
Telur, <i>Te</i> , [<i>Te</i> ₂], (II, IV, VI)	124,1

CHROMOWCE:

ciężar atom.

Chrom, <i>Cr</i> , (II, III, VI)	51,76
Molibden, <i>Mo</i> , (II, III, IV, V, VI)	95,3
Wolfram, <i>W</i> , (II, IV, V, VI)	183,4
Uran, <i>U</i> , (IV, VI) . . .	237,6

G R O M A D A VII.

CHLOROWCE:

ciężar atom.

Fluor, <i>F</i> , (I)	18,85
Chlor, <i>Cl</i> , [<i>Cl</i> ₂], (I, III, V, VII)	35,19
Brom, <i>Br</i> , [<i>Br</i> ₂ , <i>Br</i>], (I, III, V, VII)	79,36
Jod, <i>J</i> , [<i>J</i> ₂ , <i>J</i>], (I, III, V, VII)	125,9

CHLORO-ŻELAZOWCE:

ciężar atom.

Mangan, <i>Mn</i> , (II, III, VI, VII),	54,67
---	-------

G R O M A D A VIII.

ŻELAZOWCE:

ciężar atom.

Żelazo, <i>Fe</i> , (II, III, VI)	55,58
Nikiel, <i>Ni</i> , (II)	58,1
Kobalt, <i>Co</i> , (II, III, IV)	59,35

PLATYNOWCE:

ciężar atom.

Rod, <i>Rh</i> , (II, III, IV) . . .	102,3
Ruten, <i>Ru</i> , (II, III, IV, VI, VIII)	103,0
Palad, <i>Pd</i> , (I, II, IV) . . .	105,71
Osm, <i>Os</i> , (II, III, IV, VI, VIII)	190,2
Iryd, <i>Ir</i> , (II, III, IV) . . .	191,72
Platyna, <i>Pt</i> , (II, IV) *) . . .	193,36

(*) Oprócz powyższych należy wymienić pierwiastki niedostatecznie dotąd zbadane: Neodym (*Nd* = 140), Prazeodym (*Pr* = 142), Samar (*Sa* = 149), Tul (*Tu* = 180), Erb (*Er* = 165), Decyp (*Dp* = 170), tudzież niedawno odkryte dwa gazy: Hel (*He* = 4) i Argon (*A* = 40), z których ostatni jest stałym składnikiem powietrza.

WARTOŚCIOWOŚĆ. RÓWNOWAŻNIKI CHEMICZNE. Łączenie się atomów, czy to jednakowych, czy różnych, w cząsteczki, tłumaczy się zwyczajnie działaniem sił przyciągających, które atomy wzajemnie na siebie wywierają. Siły te, różnego w różnych przypadkach natężenia, obejmuje się ogólną nazwą powinowactwa chemicznego. Prawo ich działania nie jest bliżej znane; to jest pewne, że one objawiają się tylko wtenczas, gdy atomy zbliżą się ku sobie na odległość niezmiernie małą — reakcyje chemiczne zachodzą bowiem tylko między ciałami będącemi w bezpośredniem zetknięciu, albo zmieszanemi ze sobą.

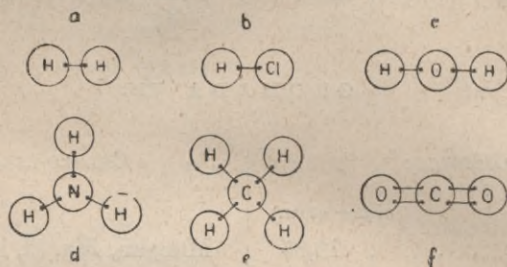


Fig. 67.

Rozważając budowę cząsteczek rozlicznych związków chemicznych dochodzi się jednakowoż do przekonania, że zakres działania powinowactwa chemicznego, jest w pewnym względzie ograniczony. Atom nie może skupić dokoła siebie dowolnej liczby atomów. Cząsteczki tworzą się tak, jak gdyby każdy atom był wyposażony pewną ilością biegunów, z których każdy może łączyć się tylko z jednym takimże biegunem innego atomu. Tę liczbę biegunów zwiemy wartością atomu. Tak np. atom wodoru jest jednowartościowy; wskutek tego może on połączyć się z drugim atomem wodoru, tworząc cząsteczkę wodoru H_2 ; fig. 67, a*) — albo z jednym atomem chloru, również jednowartościowym (HCl , chlorowódz, fig. 67, b). Dwuwartościowy atom tlenu posiada dwa biegunki, na których może przyłączyć po jednym atomie wodoru (H_2O , woda). Czterowartościowy węgiel łączy się z czterema atomami wodoru (CH_4 , gaz błotny), albo z dwoma atomami dwuwartościowego tlenu (CO_2 , bezwodnik węglowy, fig. 67, f).

Wartościowość nie jest bynajmniej niezmienną własnością pierwiastków; ten sam pierwiastek może okazywać w różnych grupach związków, różną liczbę biegunów; np. chlor bywa jedno-trój-pięć lub siedmiowartościowy (wartościowo-

*) Rysunków tych nie należy uważać za prawdziwe obrazy cząsteczek, lecz za symbole służące do uzmysłowienia ich budowy.

wości zdarzające się w różnych związkach oznaczone są w tablicy pierwiastków liczbami rzymskimi). Zmiana liczby biegunów objawia się częstokroć w zupełnie odmienionych cechach chemicznych związków utworzonych; w tym względzie zachodzą różnice tak znaczne, jak gdyby związki te pochodziły od różnych pierwiastków. Jest rzeczą prawdopodobną, że, w niektórych przynajmniej przypadkach (jony w elektrolitach), bieguny chemiczne atomów należy uważać zarazem jako bieguny elektryczne. Przyjmuje się, że każdy biegun połączony jest z pewną ściśle określoną ilością elektryczności, dodatniej lub ujemnej (stosownie do znaku są atomy elektro-dodatnie i elektro-ujemne), że mianowicie każdy biegun każdego pierwiastka posiada ten sam zapas elektryczności. Według tego zapatrywania się związek atomów w cząsteczce polegałby na przyciąganiu się wzajemnem biegunów dodatnich jednego atomu i ujemnych innego.

Stanowisko każdego atomu w cząsteczce jest zawisłe od liczby biegunów chemicznych, za pośrednictwem których atom uważany jest skojarzony z pozostałymi. Stąd wynika, że atom jednego pierwiastka można zastąpić w cząsteczce atomem innego, bez naruszenia jej całości, jeżeli nowy atom (lub grupa atomów) posiada tę samą liczbę biegunów. Atomy takie nazywamy równoważnymi. Atom np. chloru (t. j. 35,19 jednostek wagowych) jest równoważny atomowi — jednostce wagowej — wodoru. Atom tlenu, ważący 15,88, można zastąpić atomem siarki, również dwuwartościowym, (porównaj np. woda = H_2O i siarkowodór H_2S) albo też dwoma atomami wodoru lub chloru. Wskutek tego jednostka wagowa wodoru, albo 35,19 jednostek chloru są równoważne $\frac{15,88}{2} = 7,94$ jednostkom tlenu; liczbę tę 7,94 nazywa się przeto równoważnikiem tlenu ze względu na wodór.

Równoważnik chemiczny jakiegokolwiek pierwiastka jest to ta ilość jego, na wagę, która równoważy, pod względem zdolności zawierania związków chemicznych, jednostkę wagową wodoru. Widocznem jest, że równoważnik równa się ilorazowi z ciężaru atomowego, przez wartościowość uważanego pierwiastka.

94. UKŁAD PERYODYCZNY PIERWIASTKÓW. Nie jesteśmy w stanie wytłómaczyć na czem polegają różnice pomiędzy różnymi pierwiastkami. Nauka dąży ustawicznie do tego, żeby wszystkie ciała, uważane obecnie jako pierwiastki, wywieść z jednej jedynej materji pierwotnej. Można by w tym względzie przypuścić, że t. zw. atomy pierwiastków złożone są z atomów pierwotnych jeszcze drobniejszych, jednakowych, rozmaicie i w różnej liczbie ugrupowanych, a związanych tak silnie, że rozłożenie ich nie daje się uskutecznić za pomocą tych sposobów, jakimi obecnie rozporządzamy (hipoteza Prouta). Według innej hipotezy (Kelvina) materja pierwotna (eter) jest ciągła; atomy pierwiastków są to cząstki tej

materyi, wyróżnione od reszty tem, że znajdują się w ustawicznym ruchu wirowym.

Żadna z tych hipotez nie zdobyła dotychczas uznania. Zawiazku przyszłej teorii pierwiastków należy upatrywać w nader ważnej prawidłowości, dostrzeżonej przez Mendelejewa (1869), na mocy której własności chemiczne i fizyczne pierwiastków okazały się zależnemi od wartości ciężaru atomowego. Napiszmy wszystkie pierwiastki w jednym szeregu, uporządkowanym według wzrastających ciężarów atomowych (opuszczając wodór), a więc: *Li, Be, B, C* i t. d. Dostrzeżemy wówczas, że co kilka lub kilkanaście miejsc, spotyka się w tym szeregu pierwiastki podobne do siebie w zachowaniu się chemicznem. Słowem, cały szereg można podzielić na t. zw. peryody, czyli okresy, zawierające na odpowiadających sobie miejscach, podobne do siebie pierwiastki; pierwsze dwa okresy, krótsze od innych, mają po 7 miejsc: *Li* do *F* i *Na* do *Cl*, następne zawierają po 17 pierwiastków.

W następującem zestawieniu znajdujemy wspomniany szereg, podzielony na okresy, wypisane pod sobą, w rzędach poziomych; rzędy pionowe, czyli gromady, oznaczone liczbami I, II.... zawierają więc pierwiastki podobne do siebie (str. 225).

Wyjątkowe stanowisko zajmuje gromada środkowa VIII, obejmująca trzy rzędy pionowe; podobieństwo pierwiastków, należących do tej gromady, objawia się głównie w rzędach poziomych (np. metale magnetyczne *Fe, Ni* i *Co* znajdują się obok siebie). Pozostałe 14 gromad oznaczone są parami tą samą liczbą, albowiem w obrębie każdego z większych okresów objawia się znowu podobieństwo (pod względem własności chemicznych) miejsca 1-go i 11-go, 2-go i 12-go i t. d. Z tego powodu pierwiastki np. I-ej i IX-ej gromady (potasowce i miedziowce) liczy się do jednej gromady. Kreska ukośna oddziela pierwiastki metalowe od t. zw. metaloidów. Miejsca próżne, w okresie 5-ym i następnych odpowiadają pierwiastkom, nieznanym dotychczas.

Wykazanie podobieństwa pierwiastków, należących do jednej gromady, pod względem chemicznym, należy do dzieł wykładających szczegółowo chemią. Tutaj zwrócimy uwagę na niektóre własności fizyczne.

Na osi poziomej, w fig. 68, odcięte są ciężary atomowe. W górnej połowie rysunku rzędne wyrażają ciężary właściwe (gęstości) pierwiastków, w stanie stałym; w dolnej połowie wyrażone są w podobny sposób temperatury topnienia. Dostrzegamy, że obie te własności zmieniają się peryodycznie, w zależności od ciężaru atomowego; okresy są te same, które wynikły z rozważania własności chemicznych. Na początku i na końcu każdego okresu znajdują się pierwiastki lżejsze i łatwo topliwe; środki okresów zajmują ciężkie, a topniejące w temperaturach wysokich.

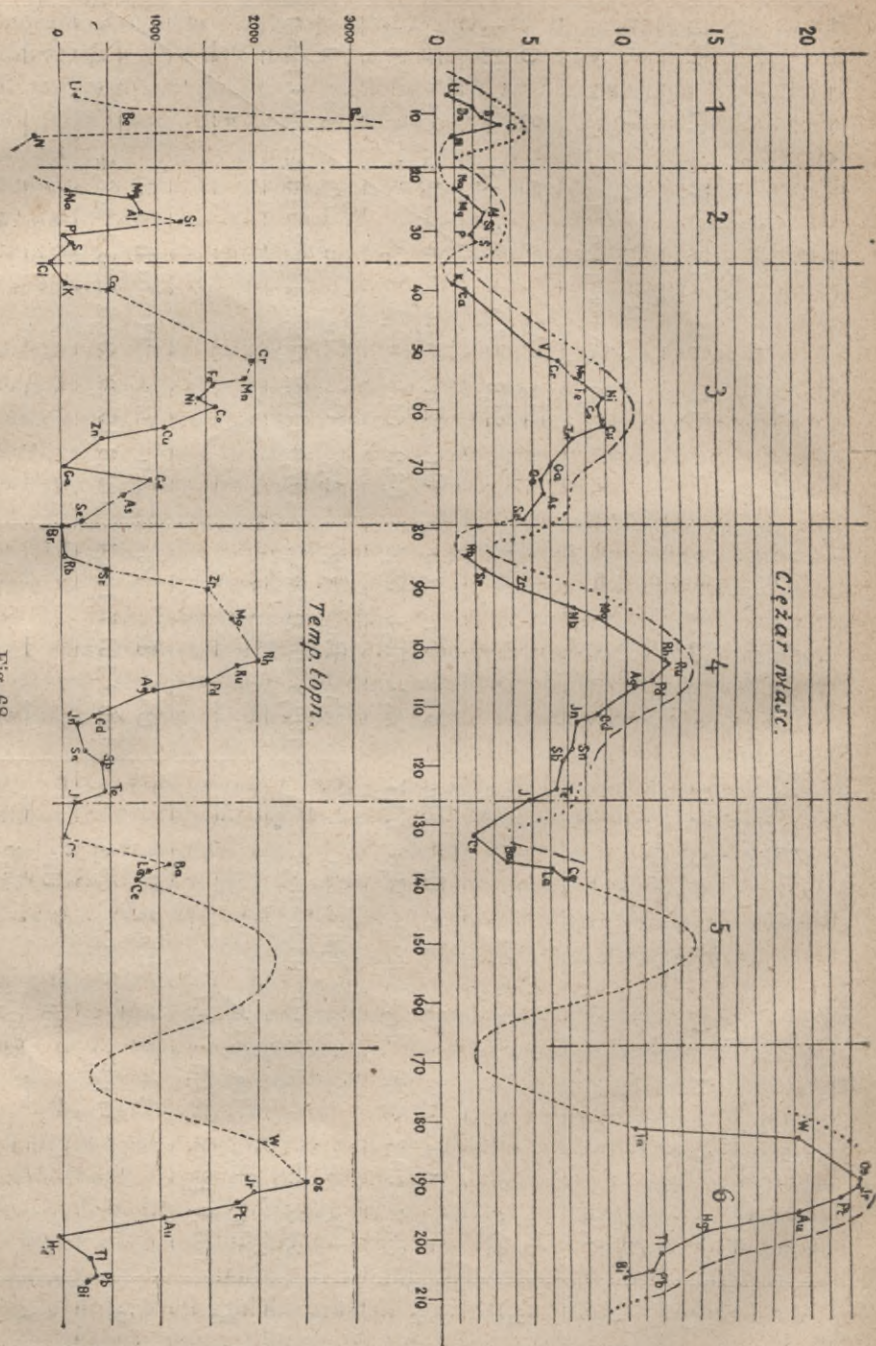


Fig. 68.

Obok linii łamanej, wyrażającej zmiany gęstości, wykreśloną jest linia częścią kreskowana, częścią kropkowana. Kreski wskazują ciała ciągłe i miękkie, zarazem dobre przewodniki ciepła i elektryczności; kropki. umieszczone są obok pierwiastków kruchych i twardych, z czem pospolicie łączy się mniejszy stopień przewodnictwa ciepła i elektryczności. Łatwo dostrzedz, że i pod względem tych własności objawia się prawidłowa zależność od ciężaru atomowego. W każdym z okresów większych peryodyczność jest w tym względzie podwójna; tylko w małych okresach (1-ym i 2-im) linia kreskowana przechodzi raz jeden tylko w kropkową.

95. ATOMISTYKA W FIZYCE. CIEPŁO I TEMPERATURA. Niezależnie od chemii, w której hipoteza atomów okazała się niezbędnym środkiem pomocniczym do przedstawienia niezliczonej ilości faktów z jednego punktu widzenia, fizyka doszła odmiennymi drogami do poglądów zupełnie zgodnych z atomistyką chemiczną. Wspomnieliśmy już w ust. 89 jak dalece przypuszczenie, że materya nie jest ciągłą, lecz składa się z oddzielnych, jakkolwiek niedostrzegalnie małych cząsteczek, ułatwia zrozumienie najprostszych zjawisk fizycznych, jak ściśliwość ciał, dyfuzję, parowanie i t. p. Rozważanie zjawisk fizycznych prowadzi nadto do ważnego uzupełnienia poglądów atomistycznych. O ile bowiem chemia dąży w pierwszym rzędzie do wytlómaczenia wewnętrznej budowy materyi, o tyle znowu rzeczą fizyki jest wyjaśnić istotę energii wewnętrznej.

Dowiedzieliśmy się w termodynamice, że ciała mogą przyjmować w siebie energię, zaczerpniętą z otoczenia w postaci pracy lub ciepła. Nie troszczyliśmy się dotąd o tę energię, przeciwnie, staraliśmy się wyrugować ją z rachunków termodynamicznych. Fizyka molekularna natomiast powinna nam wytłómaczyć, w jakiej postaci energia ta zawiera się w ciałach?

Wyobraźmy sobie ciało, poruszające się ze znaczną prędkością; przypuśćmy, że ono uderza się o niesprężystą zaporę. Wiadomo, że energia kinetyczna zostaje wówczas zużyta, a jednocześnie ciało ogrzewa się, zupełnie tak samo, jak gdyby otrzymało z zewnątrz ciepło, w ilości dokładnie równoważnej energii kinetycznej utraconej. Wziąwszy na uwagę, że ciało składa się z niezliczonych drobnych cząsteczek dojdziemy łatwo do przedstawienia sobie tego zjawiska w sposób następujący. Wstrząśnienie wywołane uderzeniem udzieliło się wszystkim cząstkom ciała i wprowadziło je w ruch bezładny. Energia kinetyczna ciała nie została naprawdę zniszczoną; ona istnieje nadal, jako energia kinetyczna, lecz rozprószyła się między cząstkami ciała. Po uderzeniu ciało wydaje się nam nieruchomem; w rzeczywistości ono jest pełnem ruchu,

lecz cząsteczki poruszają się na wszystkie strony, potracając się wzajemnie, zmieniają co chwila kierunek biegu, bez wszelkiego ładu i porządku. Ruchy te odbywają się w ogóle w bardzo małym zakresie, wskutek gęstego nagromadzenia cząsteczek. Z tego powodu są niedostrzegalne dla oka; odczuwamy je jednak zmysłem ciepła, albowiem przy dotknięciu one drażnią zakończenia naszych nerwów dotyku. Ciepło jest energią wewnętrznego, bezładnego ruchu cząsteczek. Ciała mają tem wyższą temperaturę, im większą wartość posiada przeciętna energia kinetyczna ruchu molekularnego. Zamiana energii dynamicznej na ciepło, jest to zamiana prawidłowego ruchu większych mas (ruchu molarnego) na bezładny ruch cząsteczek (ruch molekularny).

W twierdzeniach tych zawarte są poglądy, które stanowiły od początku bieżącego wieku nić przewodnią w rozwoju nauki o ciepłe, a zarazem wywarły wpływ niemały i na inne działy fizyki. Hipoteza, że ciepło polega na ruchu nadrobniejszych cząsteczek materji, rozwijała się w ścisłej łączności z termodynamiką i z zasadą zachowania energii. Nie należy jednak spuszczać z uwagi różnicy, jaka zachodzi w uzasadnieniu tych teoryi. Zasada zachowania energii i termodynamika opierają się wyłącznie na doświadczeniu, na ścisłych pomiarach; opisują tylko zjawiska, a nie dążą do ich wytłómaczenia. Teorya atomistyczna i ruchowa materji i ciepła stanowi ważne dopełnienie tamtych teoryi, posiada jednak mniejszy od nich stopień pewności, albowiem jest tylko hipotezą.

Przewodzenie ciepła tłómaczy się w sposób bardzo prosty na podstawie teoryi ruchowej ciepła. W ciele gorącym ruchy cząsteczek są szybkie i gwałtowne. Jeżeli do ciała gorącego przyłożone jest inne ciało, zimne, ruch molekularny pierwszego udzieli się stopniowo cząsteczkom drugiego, wskutek nieustannych spotkań i uderzeń wzajemnych. Przewodzenie ciepła polega tedy na wyrównywaniu się energii ukrytych ruchów cząsteczkowych. Cząsteczki poruszające się prędko, tracą część prędkości swojej, a podniecają do szybszego ruchu cząsteczki powolne t. j. zimne.

96. ROZPRASZANIE SIĘ ENERGII. Najważniejszą cechą ruchu molekularnego jest zupełny, doskonały brak ładu. Nietrudno zrozumieć, że w gęstym zbiorowisku cząsteczek, podnieconych do ruchu przez ciepło udzielone ciału, t. j. przez ruch wewnętrzny innego ciała, nie może być mowy o jakiegokolwiek prawidłowości. Gdyby cząsteczki poruszały się nawet przypadkiem w pewien uporządkowany sposób (dajmy nato, na przemian ku sobie i od siebie), porządek ten uległby natychmiast zepsuciu, wskutek niezmiernie licznych i częstych spotkań i uderzeń między

cząsteczkami. Uwaga ta oświecla jasno różnicę między energią kinetyczną molarną a ciepłem. Pierwsza jest energią ruchu uporządkowanego, którym możemy dowolnie kierować, jeżeli chodzi o to, aby go zużytkować do wykonania jakiej użytecznej pracy. Gdybyśmy mogli zawładnąć w podobny sposób ruchem wewnętrznym (cieplnym) jakiego ciała, wówczas wystarczyłoby obrócić prędkości wszystkich cząsteczek w jedną stronę, a zamienilibyśmy cały ruch wewnętrzny (ciepło) na energię kinetyczną całego ciała. Jak wiadomo prawo Carnota i zasada rozpraszania się energii przeczą możliwości takiej zamiany; przeciwnie, w przyrodzie istnieje ciągle dążenie do rozpraszania energii kinetycznej, w postaci ciepła. Znaczy to, że w każdym zjawisku rozpraszającym (uderzenie, tarcie i t. p.) część energii ruchu mas większych wymyka się z pod naszej władzy i przechodzi w bezładny a rozdrobniony ruch molekularny. Zamienić ciepło wstecz na energię kinetyczną, możemy wprawdzie sposobami sztucznymi, ale tylko w granicach zakreszonych przez drugą zasadę termodynamiki. Małą cząstkę ruchu doprowadzamy do ładu, kosztem większego jeszcze rozprószenia pozostałej reszty.

97. SIŁY CZĄSTECZKOWE. Nie dość jest obdarzyć cząsteczki materii ruchem, ażeby zdać sprawę z danych przez doświadczenie własności ciała; musimy nadto przyjąć, że cząsteczki działają na siebie wzajemnie siłami. Wiadomo np., że rozerwanie ciała stałego wymaga znacznej siły; że ciała sprężyste odkształcone, wracają same do pierwotnej postaci; że kropelki rtęci lub wody przyjmują kształt kulisty; że klej przylega silnie do drzewa albo papieru i t. p. Objawy tego rodzaju świadczą, że materii nie można uważać jako luźne zbiorowisko cząsteczek, lecz że cząsteczki te związane są pewnymi siłami; są to t. zw. siły cząsteczkowe, albo molekularne. Rzeczywiście, bez pomocy sił tego rodzaju nie możnaby zrozumieć, w jaki sposób materia może istnieć w kawałkach albo częściach ograniczonych; na mocy ruchu cieplnego cząsteczki ciał stałych, albo ciekłych, musiałyby rozprószyć się (jak to czynią gazy, gdy stałe ściany nie zagradzają im drogi). Najważniejszą cechą sił cząsteczkowych jest to, że natężenie ich zmniejsza się niezmiernie szybko, gdy odległość wzajemna cząsteczek rośnie. Klej przylega do drzewa tylko wtenczas, gdy oba te ciała wprowadzimy w bezpośrednie zetknięcie. W odległości milimetra, a nawet setnej lub tysięcznej części milimetra, nie dostrzegamy ich przyciągania się; zdaje się jednak, że już w odległości kilkunastu, albo kilkudziesięciu milionowych milimetra ($\mu\mu$) przyciąganie to staje się dostrzegalnem. Wiadomo również, że przyciąganie między atomami (powinowactwo chemiczne) działa dopiero wówczas, gdy ciała są zetknięte lub zmieszane.

Wyobraźmy sobie kulę zakreśloną dokoła cząsteczki promieniem równym tej odległości malutkiej, w której działanie wzajemne między cząsteczkami staje się dostrzegalnym. Jest to t. zw. sfera działania cząsteczki. Potrzeba, żeby druga cząsteczka znajdowała się w obrębie tej sfery, aby działanie siły cząsteczkowej objawiło się wydatnie.

O sposobie i prawach działania sił cząsteczkowych wiemy bardzo niewiele. Naturalną wydaje się rzeczą przyjąć, że są to siły wzajemnego przyciągania się — świadczy o tem spójność materji, tudzież powinowactwo chemiczne. Że mimo to przyciąganie się cząsteczki wszelkiej materji nie zbiły się w jedną stałą bryłę, lecz tworzą ciała o rozmaitych stanach skupienia, to należy uważać jako skutek ruchu cieplnego. Podobnie planety stanowiące układ słoneczny nie spadają na słońce, pomimo wzajemnego ciężenia, gdyż chroni je od tego ruch jaki posiadają. Za właściwością tego poglądu przemawia znane zachowanie się materji w obec ciepła: w miarę wzrostu temperatury spójność słabnie; znaczy to, że odśrodkowe działanie wzmożonego ruchu cząsteczek otrzymuje przewagę nad siłami cząsteczkowemi. W stanie gazowym spójność znikła już prawie zupełnie.

Skoro się przyjęło istnienie sił cząsteczkowych, trzeba zarazem przypuścić, że energia wewnętrzna materji jest nie tylko kinetyczną (ruch cieplny objawiający się jako temperatura ciała), ale w części także energią potencjalną. Jeżeli więc dwie cząsteczki, między którymi działa siła przyciągająca, oddalą się od siebie, roztracone przez ruch molekularny, wówczas nagromadza się w nich zapas energii potencjalnej; przy ponownem zbliżeniu się energia ta zamienia się znowu na kinetyczną, t. j. na ciepło. Ciepło udzielone ciałom zzewnątrz nie zużywa się tedy wyłącznie na powiększenie energii kinetycznej ruchu cząsteczkowego, t. j. na podwyższenie temperatury, lecz, jeżeli jednocześnie zmienia się ustrój wewnętrzny ciała — rozmieszczenie cząsteczek lub atomów — energia dostarczona przyjmuje w części formę potencjalną. Niektóre rodzaje ciepła utajonego (energia chemiczna, ciepło parowania i t. p.) należy więc uważać jako energię potencjalną cząsteczek albo atomów materji.

98. TEORIA KINETYCZNA MATERJI. Zapatrywania przedstawione wyżej stanowią t. zw. kinetyczną albo ruchową teorię materji. Znamieniem jej jest to, że własności ciał, z pozoru statyczne, tłómaczy ruchem bezładnym, szybkim a niedostrzegalnym najdrobniejszych części materji. W zastosowaniu do gazów teoria ta doszła do wysokiego stopnia rozwoju; inne stany materji tłómaczy dotychczas tylko ogólnikowo.

a) Ciała stałe. Cząsteczki ciał stałych związane są silnie siłami cząsteczkowymi. W skutek wielkiego zgęszczenia i silnego przyciągania się wzajemnego, one mają bardzo małą swobodę ruchu. Każda cząsteczka zajmuje w ciele miejsce stałe, lub co najwięcej porusza się, potrącana przez sąsiadki, w najbliższem otoczeniu swego położenia równowagi. Wyprowadzona z tego położenia siłą zewnętrzną, usiłuje doń powrócić, wskutek przyciągania innych cząsteczek (sprężystość); wyprowadzona zbyt daleko, znajduje sobie, przesuwając się obok innych, nowe położenie równowagi (odkształcenie trwałe). W ruchu cieplnym cząsteczka jako całość przyjmuje słaby udział, z powodu wielkiego natłoku; ruch ten, jak się zdaje, ogranicza się przeważnie do składowych części cząsteczek, t. j. do atomów wewnątrz cząsteczki (por. prawo Dulonga i Petita, str. 50).

b) Ciecze. Działaniem ciepła możemy energię kinetyczną ruchu cząsteczek powiększyć; ruch wewnętrzny otrzymuje stopniowo przewagę nad spójnością cząsteczek, ciało mięknie, a w końcu zamienia się na ciecz. W stanie ciekłym cząsteczki są już swobodnie ruchome; mogą zmieniać położenie swoje wewnątrz masy, ale pozostają ciągle w obrębie sfer działania innych cząsteczek. Tem tłumaczy się brak sztywności w cieczech; ale spójność i tarcie wewnętrzne działają ciągle.

Wyjątkowe stanowisko mają cząsteczki znajdujące się na powierzchni masy ciekłej. Od nich zależą objawy włoskowatości (rozdział X), tutaj odbywa się także parowanie cieczy. Łatwo sobie wyobrazić, że wśród żywo poruszającego się mrowiska cząsteczek powierzchniowych, niektóre mogą nabywać chwilowo tak znaczną prędkość, że ruchem swym zostają uniesione po za obręb sfer działania cząsteczek sąsiednich i wyrzucone na zewnątrz cieczy. Są to cząsteczki pary. Ciecz pozbywająca się tym sposobem cząsteczek obdarzonych największą energią kinetyczną, musi wskutek parowania ostygąć. Cząsteczki pary zbierającej się nad cieczą, poruszają się również; wskutek tego ruchu niektóre z nich dostawać się będą napowrót w obręb sfer działania cząsteczek cieczy, zostaną przez nie zatrzymane i skroplone.

Cząsteczek takich będzie tem więcej im liczniejsze są w ogóle cząsteczki pary, t. j. im gęstsza jest para. Przy pewnej gęstości, dostatecznie wielkiej, liczba cząsteczek powracających do cieczy dorówna liczbie odrywających się. W ten sposób teoria kinetyczna tłumaczy równowagę termodynamiczną między cieczą a jej parą nasyconą.

99. TEORYA GAZÓW. (D. Bernoulli, 1752; Clausius, 1857). W stanie gazu lub pary, związek wzajemny cząsteczek jest już prawie całkowicie zerwany. Odległości między cząsteczkami są tak znaczne, że one

znajdują się niemal ciągle po za obrębem działania sił cząsteczkowych. Wyjątkowo tylko, jeżeli dwie cząsteczki zbliżą się ku sobie, uniesione ruchem cieplnym, na odległość równą co najmniej promieniowi sfery działania, siły te będą mogły wywierać wpływ na ich ruch. Cząsteczki gazów poruszają się zatem zupełnie swobodnie; przeto na mocy prawa bezwładności muszą poruszać się po liniach prostych z prędkościami stałymi.

Ażebymy uzmysłowić sobie ruch cieplny w gazach, możnaby porównać cząsteczki z rojem owadów, z których każdy leci na oślep, w linii prostej, dopóki spotkanie z innymi nie znievoli go do zmiany kierunku ruchu. Zwróćmy w szczególności uwagę na jedną cząsteczkę *A* (fig. 69). Tor jej, uważany w przeciągu dłuższego czasu, składać się będzie z mnóstwa króciutkich odcinków prostych, tworzących linię wielokrotnie łamaną. Niektóre z tych odcinków będą dłuższe, inne krótsze, zależnie od przypadkowych spotkań z innymi cząsteczkami; średnią ich długość nazywamy drogą swobodną gazu. Jasną jest rzeczą,



Fig. 69.

że droga swobodna będzie tem krótsza, im bardziej gaz jest zgęszczony (cząsteczki zbliżone), jako też im dłuższy jest promień sfer działania cząsteczek (ust. 105).

Pierwszą własnością gazów, z której teoria kinetyczna powinna zdać sprawę, jest dążenie tych ciał do zajmowania możliwie wielkiej objętości, do nieograniczonego rozszerzania się; na mocy tej własności każdy gaz, zgęszczony lub rzadki, posiada pewną określoną prężność (tom I, str. 329), usiłuje rozerwać naczynie, w którym jest uwięziony. Własność ta tłómaczy się łatwo ruchem cieplnym cząsteczek. Prężność gazu, t. j. ciśnienie, jakie gaz wywiera na ściany naczynia jest wynikiem ciągłego uderzania się cząsteczek o ściany. Jest to na prawdę szereg oddzielnych impulsów; one są jednak tak niezmiernie częste i gęste, że nie podobna ich odróżnić od ciągłego parcia, rozpostartego równomiernie na ścianach naczynia.

Pomyślmy, że do naczynia danego wtłoczono podwójną ilość gazu, t. zn. że zdwojono liczbę cząsteczek. Widoczną jest rzeczą, że liczba uderzeń o ściany, przeto i prężność podwoi się, jak tego wymaga prawo Boyle'go. Dawniej próbowano tłómaczyć prężność gazów wzajemnem odpychaniem się cząsteczek. Gdyby istotnie odpychanie się, a nie ruch cząsteczek, było przyczyną prężności, w takim razie nie mogłoby stosować się do gazów prawo Boylego. Wskutek zdwojenia ilości gazu,

a więc liczby cząsteczek odpychających, zarówno jak odpychanych, prężność powinnyaby urosnąć co najmniej w czwórnasób, zamiast podwoić się, jak tego wymaga prawo Boyle'go.

Przypuśćmy, że naczynie zawierające gaz daje się połączyć (np. przez otwórczenie kurka) z drugim naczyniem próżnym. W chwili gdy otworzymy połączenie znajdować się będą wśród niezliczonych cząsteczek gazowych miliardy takich, które pędziły właśnie w stronę otworu. Cząsteczki te, nie spotykając teraz przeszkody, wpadną do drugiego naczynia; za nimi pójdą inne, a wkrótce potem gaz zajmować będzie równomiernie wnętrze obu naczyń. Gaz będzie obecnie rzadszy; jednakowoż cząsteczki, w przelocie z pierwszego naczynia do drugiego, nie zmieniły oczywiście swej energii kinetycznej. Całkowity zapas energii kinetycznej cząsteczek, po rozszerzeniu się gazu, będzie ten sam, jak był pierwotnie; t. zn., że średnia temperatura całej masy nie ulega zmianie (prawo Joule'a, ust. 77. „Rozmieszczenie” ciepła w gazie zmienia się jednak, albowiem do naczynia próżnego przebiegają przeważnie cząsteczki obdarzone największymi prędkościami). Gdyby prężność gazów pochodziła choćby w części tylko, od wzajemnego odpychania się cząsteczek, gaz musiałby w tych warunkach w całości ogrzewać się, albowiem podczas rozszerzania się w próżni zachodziłaby zamiana energii potencjalnej na kinetyczną. Otóż ściślejże doświadczenia Joule'a i Thomsona (ust. 78) wykazały, że w przeważnej liczbie gazów objawia się nawet lekkie ochłodzenie. Trzeba stąd wnioskować, że słabe i nieliczne oddziaływania między cząsteczkami (podczas spotkań) są siłami przyciągającymi, a nie odpychającymi, t. j. że nawet gazy posiadają spójność, aczkolwiek w nader małym stopniu.

STATYSTYKA CZĄSTECZEK. PRAWO MAXWELLA. Jeżeli gaz jest w spoczynku, t. j. nie posiada ruchu dostrzegalnego, wówczas cząsteczki jego posiadają prędkości rozłożone równomiernie we wszystkich możliwych kierunkach. Gdyby jeden kierunek prędkości przeważał wśród cząsteczek, znaczyłoby to, że gaz płynie w całości w tymże kierunku. Jednakowoż prędkości cząsteczek są niejednakowe. One nie mogą być jednakowemi, albowiem cząsteczki spotykają się co chwila i potracają się wzajemnie, w najrozmaitsze sposoby; gdyby nawet w pewnej chwili istniała równość prędkości, musiałaby, już po pierwszych spotkaniach cząsteczek, ustąpić miejsca nierówności: w każdym spotkaniu zmienia się kierunek ruchu i prędkość cząsteczki.

Wśród tego chaosu musi jednakowoż istnieć pewna prawidłowość. Wiemy przecież z doświadczenia, że gaz zamknięty w naczyniu i zostawiony samemu sobie, nie zmienia sam przez się ani swej temperatury, ani równomiernego rozmieszczenia w naczyniu. Trzeba stąd wnosić, że pomimo spotkań i pomimo

zmieniających się prędkości cząsteczek, panuje jednak wśród tego ruchliwego roju pewien trwały ustrój; gdybyśmy mogli śledzić ruchy pojedynczych cząsteczek, obaczylibyśmy nieskończoną zmienność; całość przedstawia natomiast cechy ładu i trwałości, albowiem składa się z niesłychanie wielkiej liczby jednostek. Podobne cechy trwałości przedstawia np. kraj gęsto zaludniony. Ludzie umierają, inni rodzą się; ci są silni albo zdolni, owi słabi lub niezdolni i t. p. Zdawałoby się, że stan danego społeczeństwa powinien ulegać ciągłym, nie dającym się obliczyć zmianom, zależnym tylko od ślepego trafu. Wszelako, jeżeli odwrócimy uwagę od losu pojedynczych ludzi, a zbadamy wykazy statystyczne z dłuższego szeregu lat, nie pytając o nazwiska osób, przekonamy się, że mimo ciągłych zmian, pewien stały procent ludności oddaje się rolnictwu, inna kategoria kupiectwu i t. p. Podobną metodę statystyczną teoria kinetyczna stosuje, od czasu J. C. Maxwella, do cząsteczek materii. Przypuśćmy, że wśród ogólnej liczby N cząsteczek, pewien ułamek k tej liczby, a więc kN cząsteczek, posiadają prędkości zawarte między v a $v + \Delta v$, przyczem granice te są bardzo zbliżone, t. j. Δv jest bardzo małe. Cząsteczki te będą należały do wymienionej kategorii tak długo, dopóki nie uderzą się o inne cząsteczki, lub o ściany naczynia. Każde spotkanie wytrąca je z tej kategorii, ale natomiast inne cząsteczki mogą dostawać się do niej, także wskutek spotkań. Owóż jeżeli stan gazu jest trwały, wówczas kadry uważanej kategorii (i każdej innej) powinny być wypełnione ciągle tą samą liczbą cząsteczek, chociaż nie będą to ciągle te same cząsteczki. Wyraziwszy matematycznie warunek, że liczba ubytków z pewnej kategorii powinna wyrównywać się jednoczesną liczbą przybytków, a nadto warunek, że w każdym spotkaniu się dwu cząsteczek, energia zostaje zachowaną, Maxwell odkrył głośne prawo rozdziału prędkości wśród cząsteczek gazu. Ułamek k całkowitej liczby, obejmujący cząsteczki, mające prędkości zawarte w granicach v i $v + \Delta v$ (bez względu na kierunek ruchu) wyraża się następującym wzorem:

$$k = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot \Delta v.$$

W równaniu tem e oznacza zasadę logarytmów naturalnych (2,718...); α zaś jest to prędkość, która trafia się najczęściej w danym układzie cząsteczek, od której przeto zależy temperatura gazu, (albowiem k ma wartość największą, gdy $v = \alpha$). Prędkości bardzo małe, jako też wiele większe od α zdarzają się bardzo rzadko, jak to pokazuje powyższe równanie.

W dalszym ciągu będziemy używali innego rodzaju średniej prędkości cząsteczek. Pomyślimy, że zamiast różnych prędkości, wszystkie cząsteczki poruszają się jednakowo szybko, mianowicie z taką prędkością średnią V , żeby łączna ich energia kinetyczna ($\frac{1}{2} m V^2 \cdot N$) była równa energii kinetycznej rze-

czywistego układu. Można okazać na podstawie równania wyrażającego prawo Maxwella, że $V = \alpha \sqrt{\frac{3}{2}}$. Kwadrat tej prędkości równa się widocznie średnie arytmetycznej kwadratów rzeczywistych prędkości wszystkich cząsteczek.

100. PRĘŻNOŚĆ. PRAWO DALTONA. W ustępie poprzedzającym wskazaliśmy już ogólnikowo, że ruch cieplny cząsteczek jest przyczyną prężności gazów. Rozważmy to dokładniej.

Wyobraźmy sobie wóz kolejowy, stojący na gładkim poziomym torze. Przyłożmy do niego siłę stałą P , popychającą go naprzód, przez przeciąg jednostki czasu. Wiadomo (tom I, ust. 40), że ilość ruchu (iloczyn z masy wozu i prędkości nabytej), którą wóz w tym czasie uzyska, jest miarą siły działającej, na mocy równania $Pt = mv$, albo $P \cdot 1 = mv$, gdy $t = 1$. Można innym jeszcze sposobem wprowadzić wóz w ruch. Zamiast wytwarzać w nim ilość ruchu działaniem siły ciągłej, udzielimy mu gotowej już ilości ruchu, wrzucając do wnętrza np. kule żelazne, którym nadaliśmy poprzednio prędkość w kierunku toru. Kule takie, z których każda posiada masę m , prędkość u w kierunku toru, wrzucone w liczbie n , przyniosą z sobą ilość ruchu $= nmu$. Działanie ich będzie równoważne z działaniem siły $P = nmu$, przez czas $= 1$. Należy jeszcze dodać, że podobny skutek byłby osiągnięty gdyby człowiek, znajdujący się na wozie, wyrzucił z wozu n kul z prędkością u w stronę przeciwną: strata ilości ruchu, skierowanego w stronę ujemną, znaczy tyleż, co zysk ruchu w stronę dodatnią. Gdyby wóz był oparty o jaką zapórę i nie mógł się poruszać, działanie owych kul wrzuconych do wozu z rozpędem, lub wyrzuconych zeń w przeciwną stronę, objawiłoby się jako szereg nacisków statycznych na zapórę. W końcu, gdyby kule owe były bardzo małe, ale niesłychanie liczne i często trafiające, naciski owe złączyłyby się w jedno ciśnienie ustawiczne, którego nie możnaby odróżnić od ciśnienia istotnie ciągłego.

Przykład powyższy zawiera w sobie teorię prężności gazów. Weźmy pod uwagę gaz w spoczynku, w naczyniu jakiegokolwiek postaci (Fig. 70). Poprowadźmy, w myśli, płaszczyznę MN , dzielącą gaz na dwie części. Siła, jaką gaz znajdujący się po lewej stronie płaszczyzny prze na gaz po prawej stronie, mierzy się ilością ruchu, przenoszoną

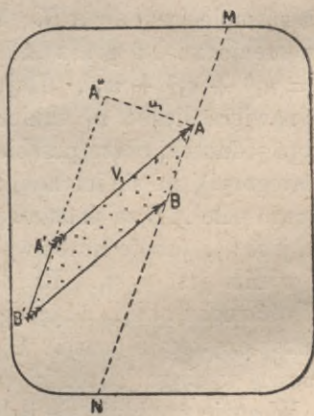


Fig. 70.

w ciągu jednostki czasu, z lewej strony na prawą, przez cząsteczki poruszające się. Należy oczywiście liczyć się tylko z tą składową ruchu cząsteczek, która posiada kierunek prostopadły do MN , zwrócony w prawo lub lewo; w ostatnim przypadku prawa strona traci ruch zwrócony na lewo, co jest zupełnie równoważne z zyskiem ruchu zwróconego w prawą stronę. Ponieważ gaz zostaje w spoczynku, przeto liczba cząsteczek, które w ciągu dłuższego okresu czasu, przechodzą na prawą stronę, równa się liczbie przechodzących na lewo; gdyby tak nie było, gaz nagromadzałby się po jednej lub po drugiej stronie. Wnosimy stąd, że siła, którą strona prawa oddziaływa na lewą, jest zupełnie równa działaniu przeciwnemu.

W celu obliczenia ciśnienia (siły na jednostkę pola) odgraniczmy na płaszczyźnie MN obszar AB , mierzący jednostkę kwadratową. Szukane ciśnienie p będzie równe ilości ruchu, skierowanego prostopadłe ku MN , przynoszonego przez cząsteczki, w ciągu jednostki czasu, przez pole AB .

Weźmy naprzód pod uwagę tę kategorię cząsteczek, które posiadają prędkość V_1 , wyobrażoną przez odcinek $A'A$. Składową tej prędkości, prostopadłą do AB , oznaczmy przez $u_1 = A''A$. Podobnie niechaj v_1 i w_1 oznaczają jej składowe w dwu kierunkach prostopadłych do siebie, a równoległych do AB . Te ostatnie składowe nie mają wpływu na przenoszenie ruchu przez AB . Całkowita prędkość oblicza się tak: $V_1^2 = u_1^2 + v_1^2 + w_1^2$. Dajmy nato, że każda jednostka objętości gazu zawiera liczbę n_1 takich cząsteczek. Widoczną jest rzeczą, że w ciągu jednostki czasu przebiegnie przez AB tyle cząsteczek (z uważanej kategorii), ile się ich znajduje w obrębie ukośnego walca $ABA'B'$, mającego pole AB za podstawę, $AA'' = u_1$ za wysokość. Objętość tego walca jest u_1 , przeto liczba wybranych przez nas cząsteczek, które znajdują w nim jest $n_1 u_1$. Każda z cząsteczek uważanych przenosi przez AB ilość ruchu $m u_1$, mającego kierunek prostopadły do AB , (m oznacza masę cząsteczki gazu). Ogółem tedy cząsteczki uważanej kategorii przynoszą w ciągu jednostki czasu ilość ruchu $n_1 u_1 \cdot m u_1 = m n_1 u_1^2$.

W gazie znajdują się jednak cząsteczki obdarzone innymi prędkościami, np. V_2 w liczbie n_2 w każdej jednostce objętości; V_3 w liczbie n_3 ... i t. d. Składowe ich oznaczmy odpowiednio przez $u_2, v_2, w_2; u_3, v_3, w_3$... Ciśnienie p równa się sumie ilości ruchu przynoszonego przez cząsteczki wszelkiego rodzaju, zatem:

$$p = m (n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + n_3 u_3^2 + \dots).$$

Na miejsce różnych prędkości V_1, V_2, \dots i t. d. wprowadzimy jedną prędkość średnią. Zważmy, że suma $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ wyraża

liczbę wszystkich cząsteczek w jednostce objętości gazu. Oznaczmy tę liczbę przez n i napiszmy

$$n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + n_3 u_3^2 + \dots = n u^2.$$

Nowo wprowadzona wielkość u^2 wyraża widocznie średnią arytmetyczną kwadratów, wszystkich prędkości składowych, prostopadłych do AB , jakie zdarzają się wśród cząsteczek gazu, zajmujących jednostkę objętości. Podobnie oznaczmy przez v^2 i w^2 średnie kwadraty w dwu kierunkach pozostałych, równoległych do AB . Wielkości u, v, w uważamy jako składowe średniej prędkości, którą oznaczmy przez V . Znaczenie tej średniej jest takie: Ponieważ $V^2 = u^2 + v^2 + w^2$, przeto $n V^2 = (n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + n_3 u_3^2 + \dots) + (n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + n_3 v_3^2 + \dots) + (n_1 w_1^2 + n_2 w_2^2 + n_3 w_3^2 + \dots)$, albo porządkując wyrazy inaczej i mnożąc przez $\frac{1}{2} m$:

$$n \cdot \frac{1}{2} m V^2 = n_1 \cdot \frac{1}{2} m V_1^2 + n_2 \cdot \frac{1}{2} m V_2^2 + \dots$$

Prawa strona równania wyraża całkowitą energię kinetyczną cząsteczek gazu. Prędkość nazwana średnią posiada zatem tę własność, że energia gazu pozostałaby niezmienną, gdyby wszystkie cząsteczki poruszały się z tą samą prędkością V .

Zważmy nakoniec, że gaz jest w spoczynku, t. j. że ruchy cząsteczek odbywają się równomiernie we wszystkich kierunkach. Ponieważ żaden kierunek nie wyróżnia się przed innymi, przeto składowe średniej prędkości muszą być równe między sobą: $u^2 = v^2 = w^2$, zatem

$$V^2 = 3 u^2, \quad u^2 = \frac{1}{3} V^2.$$

Ta sama wartość $u^2 = \frac{1}{3} V^2$ odpowiada nie tylko kierunkowi prostopadłemu do AB , lecz zarazem każdemu innemu kierunkowi w gazie (stąd wniosek, że ciśnienie jest jednakowe we wszystkich kierunkach).

Wracając do równania wyrażającego ciśnienie, napiszmy zamiast sumy ujętej w nawiasy: $n u^2$, albo $\frac{1}{3} n V^2$, znajdziemy

$$(1) \quad p = \frac{1}{3} n m V^2.$$

Nieznamy wprowadzić mas pojedynczych cząsteczek, ponieważ jednak iloczyn $n \cdot m$ wyraża całkowitą masę gazu w jednostce objętości, przeto on równa się gęstości gazu $= \bar{d}$, zaczem:

$$(2) \quad p = \frac{1}{3} \bar{d} V^2.$$

Powyższe równanie (1) można otrzymać krótszą drogą, jeżeli się przyjmie z góry, że wszystkie cząsteczki poruszają się z jednakową (co do wielkości) prędkością V . Pomyślmy, że gaz znajduje się w naczyniu kształtu kostki o krawędzi 1 *cm*. Ciśnienie na ściany jest takie, jak gdyby w każdym z trzech kierunków, prostopadłych do każdej pary ścian równoległych, poruszała się tam i napowrót trzecia część $\left(\frac{n}{3}\right)$ ogólnej liczby cząsteczek. Każda cząsteczka uderza więc o ścianę $\frac{1}{2} V$ razy na sekundę. Każda ściana doznaje przeto na sekundę $\frac{n}{3} \cdot \frac{V}{2}$ uderzeń. W każdym uderzeniu ściana udziela każdej cząsteczce ilości ruchu $2 m V$ (równoważy bowiem $m V$ i nadaje tyleż w stronę przeciwną). Ogółem tedy ilość ruchu nadana cząsteczkom, w ciągu sek., 1 przez 1 *cm*² ściany wynosi: $p = \frac{n}{3} \cdot \frac{V}{2} \cdot 2 m V = \frac{1}{3} n m V^2$ (por. tom I, ust. 54).

W poprzedzającej teorii uważaliśmy ciśnienie gazów jako skutek jedynie ruchu cząsteczkowego, zaniedbaliśmy zupełnie działanie sił między cząsteczkami, t. j. spójność gazów, o której zresztą wiemy, że jest bardzo mała. Nie uwzględniliśmy i tego, że cząsteczki, aczkolwiek niezmiernie małe, nie są jednak punktami, lecz posiadają rozmiary skończone, zaś ich sfery działania są jeszcze od nich większe. Wskutek pierwszego z tych działań ciśnienie rzeczywiste będzie cokolwiek większe od ciśnienia obliczonego według wzoru (1); drugie natomiast ma wpływ przeciwny. Uzasadniając równanie van der Waalsa (w ust. 54) okazaliśmy już w jaki sposób wpływy te można wprowadzić w rachunek. Wskutek uproszczonych założeń poprzedzającej teorii równania nasze stosują się, ściśle biorąc, tylko do idealnych gazów doskonałych. Obok wymienionych powodów jedną z dalszych przyczyn zboczenia gazów rzeczywistych od praw gazu doskonałego jest to, że wskutek zgęszczenia gazu, cząsteczki mogą łączyć się trwale, po dwie, lub więcej w cząsteczki zbiorowe, większe, które przy rozrzedzeniu gazu znowu się rozpadają na cząsteczki proste.

Prawo Daltona (tom I, ust. 184) wynika bezpośrednio z powyższej teorii ciśnienia gazów, skoro się przyjmie, że spójność tudzież wpływ rozmiarów cząsteczek można zaniedbać (inaczej mówiąc, że gaz zachowuje się jakby doskonały). Istotnie, jeżeli w naczyniu zmieszane są dwa gazy różne, wówczas cząsteczki każdego poruszają się tak, jak gdyby cząsteczek gazu drugiego wcale nie było. Stąd wynika, że ciśnienie mieszaniny jest sumą ciśnień, które gazy te wywierałyby oddzielnie.

101. OBLICZENIE PRĘDKOŚCI CZĄSTECZEK. Z równania (2) dowiedzionego w poprzedzającym ustępie wypada:

$$v = \sqrt{\frac{3p}{d}}$$

Na podstawie tego związku, w którym p i d znane są z doświadczenia, można obliczyć bezwzględną wartość średniej prędkości cząsteczek. Weźmy jako przykład wodór, w temperaturze topniejącego lodu ($t = 0$; $T = 273$). Pod ciśnieniem atmosfery ($p = 1013200$ dyn na cm^2) gęstość tego gazu wynosi: $d = 0,000089873$ gr/ cm^3 ; zatem

$$v = \sqrt{\frac{3 \times 1013200}{0,000089873}} = 183905 \text{ cm/sek.}$$

W podobny sposób obliczono prędkości cząsteczek innych gazów, podane w następującej tablicy:

ŚREDNIE PRĘDKOŚCI CZĄSTECZEK

w temperaturze 0° C. w metrach na sek.

Wodór	1839	Tlen	461
Para wodna.	613	Bezwodnik węglowy	392
Azot	493	Rtęć	184

Pośrednie potwierdzenie teorii ruchu cząsteczkowego znajdujemy w zjawiskach wypływu gazów przez małe otwory w ścianach zbiorników. Różne gazy okazują prędkości wypływu odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków z gęstości (tom I, ust. 285). Prawo to jest zupełnie zrozumiałe, skoro się zważy, iż prędkość wypływania jest proporcjonalna do średniej prędkości cząsteczek, która znowu w różnych gazach jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z gęstości.

102. KINETYCZNE OKREŚLENIE TEMPERATURY. Dwa ciała mają temperatury równe, gdy jedno nie udziela drugiemu, ani też nie odbiera ciepła. Wziąwszy to określenie doświadczalne za podstawę, należy rozważyć jakie ono ma znaczenie kinetyczne. Przypuśćmy, że ustrój molekularny dwu gazów jest nam znany (masy cząsteczek, ich prędkości i t. d); pytamy, w jaki sposób można ocenić, czy temperatury ich są równe lub nie. Zmieszajmy te gazy i rozważmy, czy cząsteczki jednego gazu spotykając się z cząsteczkami drugiego, będą dzieliły się z nimi swoją ener-

gią kinetyczną, czy też nie. Ponieważ udzielanie ciepła jest udzielaniem energii kinetycznej, przeto, jeżeli się okaże, że każdy rodzaj cząsteczek zachowuje po zmieszaniu niezmienny zapas energii kinetycznej, będzie to dowodem, że temperatury tych gazów były jednakowe.

Otóż szczegółowe obliczenie wpływu, jaki cząsteczki jednego gazu wywierają, wskutek spotkań, na cząsteczki drugiego, prowadzi do wniosku, że każdy rodzaj cząsteczek, zachowywać może swój zapas energii bez zmiany tylko wtenczas, gdy średnia energia kinetyczna, przypadająca na pojedynczą cząsteczkę jednego gazu, jest równa średniej energii kinetycznej cząsteczki drugiego. Gęstość gazów porównywanych, t. j. ilość zmieszanych cząsteczek, niema w tym względzie znaczenia.

Wnosimy stąd, że gazy jednego rodzaju, lub różne, zgęszczone lub nie, mają temperatury jednakowe, jeżeli średnia energia kinetyczna jednej cząsteczki posiadaw każdym z nich tę samą wartość. Temperatura zależy tylko od średniej energii kinetycznej cząsteczek. Warunek równości temperatur wyrażamy więc równaniem:

$$\frac{1}{2} m_1 V_1^2 = \frac{1}{2} m_2 V_2^2,$$

w którym m_1 i m_2 oznaczają masy cząsteczek dwu gazów, V_1 i V_2 ich średnie prędkości.

Teorya kinetyczna daje nam tylko kryterium równości temperatur. Ile zaś stopni ma gaz, którego cząsteczki poruszają się z pewną średnią prędkością V , tego teorya ta nie może nam powiedzieć, gdyż to zależy od wyboru skali termometrycznej. Wodór, którego cząsteczki poruszają się z prędkością 1839 metrów na sek. (ust. poprz.) posiada temperaturę 0° , jeżeli użyjemy skali gazowej; na skali bezwzględnej ta sama temperatura oznaczy się liczbą 273°.

Z doświadczenia wiemy atoli (ust. 13, 83), że prężność gazów w stałej objętości (a więc przy stałej gęstości d), zmienia się proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej. Dopiero na zasadzie tej wiadomości wnosimy, w myśl równania (1) w ust. 100, że średnia energia kinetyczna $\frac{1}{2} m V^2$ cząsteczki jakiegokolwiek gazu jest proporcjonalna do temperatury bezwzględnej. Stąd wynika zarazem, że prędkość średnia cząsteczek wzrasta przy ogrzewaniu gazu proporcjonalnie do pierwiastka z temperatury bezwzględnej.

Następująca uwaga jest ważną. Temperatura zależy od średniej energii kinetycznej cząsteczek. Wartość średnia jest tylko wtenczas określona i trwałą, gdy liczba cząsteczek, z których ją obliczono, jest niezmiernie wielka. Gaz rozrzedzony do tego stopnia (gdyby to było możliwe), że w naczyniu skończo-

nych rozmiarów znajduje się tylko kilkanaście lub kilkaset cząsteczek, nie posiadałyby wcale określonej temperatury. Można mówić o średniej zamożności pojedynczego człowieka, jeżeli się oblicza tę średnią według majątku całego narodu; średnia zaś, obliczona z kilku przypadków, nie miałaby wartości statystycznej, byłaby zmienną, zależną od wyboru przykładów.

103. PRAWA BOYLE'GO, CHARLES'A I AVOGADRA. Według równania (2) w ust. 100 mamy zawsze: $p = \frac{1}{3} \bar{d} V^2$. Przypuśćmy, że gaz zostaje zgęszczony, w taki sposób, żeby temperatura nie zmieniała się. Średnia energia kinetyczna cząsteczek, a więc i V^2 , będzie wówczas stałą. Równanie ostatnie orzeka, iż w tych warunkach prężność p zmienia się proporcjonalnie do gęstości gazu \bar{d} ; ono wyraża tym sposobem prawo Boyle'go.

Według równania (1) w ust. 100 mamy: $p = \frac{1}{3} n m V^2$; to odnosi się do jednostki objętości. Ponieważ, podług poprzedzającego ustępu, $m V^2$ zależy tylko od temperatury, a nie zależy od rodzaju ani od gęstości gazu, przeto: jeżeli dwa gazy mają w pewnej temperaturze jednakowe prężności, to prężności ich będą równe w każdej temperaturze, byle objętość nie zmieniała się; innymi słowy, współczynniki rozszerzalności wszystkich gazów są jednakowe (prawo Charles'a). Że spólna wartość tych współczynników jest $\frac{1}{273}$, a nie jaka inna, to jest kwestyą wyboru skali temperatur.

Weźmy na koniec pod uwagę dwa gazy, mające objętości v_1, v_2 ; ciśnienia oznaczmy przez p_1, p_2 ; przez N_1, N_2 liczby cząsteczek w tych objętościach. Na jednostkę objętości przypadają więc liczby $n_1 = \frac{N_1}{v_1}, n_2 = \frac{N_2}{v_2}$. Podstawiając te wartości w równaniu (1) otrzymamy:

$$p_1 v_1 = \frac{1}{3} N_1 m_1 V_1^2$$

$$p_2 v_2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 V_2^2.$$

Przypuśćmy, że objętości i ciśnienia tych gazów są równe: $p_1 = p_2, v_1 = v_2$; tudzież, że temperatury są jednakowe, t. j. $m_1 V_1^2 = m_2 V_2^2$ (ust. poprzedz.). Z równań ostatnich wypada wtenczas związek

$$N_1 = N_2,$$

wyrażający prawo Avogadra (ust. 92): równe objętości wszystkich gazów, uważane w jednakowych stanach, co do temperatury i ciśnienia, zawierają jednakowe liczby cząsteczek.

Wszystkie te związki stosują się ściśle tylko do gazów doskonałych; pochodzi to stąd, że w uzasadnieniu równania (1) zaniedbaliśmy spójność i rozmiary cząsteczek. Nawzajem jednak, wysoki stopień przybliżenia, z jakim prawa te stosują się do gazów rzeczywistych, niezbyt zgęszczonych, pozwala sądzić, że czynniki opuszczone mają istotnie znaczenie podrzędne.

104. ENERGIA CZĄSTECZKOWA I ATOMOWA. Podwyższyć temperaturę gazu znaczy to zwiększyć energię kinetyczną ruchu cząsteczkowego. Obliczmy ile energii należy w tym celu udzielić gazowi z zewnątrz, w postaci ciepła. Przyjmijmy, że gaz ogrzewa się w stałej objętości, a więc nie wykonywa żadnej pracy zewnętrznej. W temperaturze bezwzględnej T , cząsteczki znajdujące się w objętości $= 1$ posiadają energię kinetyczną $K = \frac{1}{2} n m V^2$. W temperaturze wyższej T_1 energia ta będzie $K_1 = \frac{1}{2} n m V_1^2$. Gdyby ciepło udzielone gazowi, w celu ogrzania, zużywało się wyłącznie na powiększenie energii kinetycznej ruchu postępowego cząsteczek, wówczas przyrost tej energii: $K_1 - K$ powinienby równać się dynamicznemu równoważnikowi ciepła dostarczonego, mianowicie: $J d c_v (T_1 - T)$; d oznacza tu gęstość (masę jednostki objętości), J dynamiczny równoważnik jednostki ciepła, c_v ciepło właściwe w stałej objętości.

Łatwo jednak okazać, że tak nie jest. Obliczmy bowiem przyrost energii kinetycznej, odpowiadający podwyższeniu temperatury z T na T_1 , otrzymamy: $K_1 - K = \frac{1}{2} n m V_1^2 - \frac{1}{2} n m V^2$. Na podstawie równania (1) ust. 100 to równa się $\frac{3}{2} (p_1 - p)$, jeżeli p_1 oznacza prężność odpowiadającą temperaturze T_1 . Można jednak prężność wyrazić przez ciepło właściwe; dowiedliśmy bowiem w ust. 77 (str. 175), że $p = 273 d_0 J (c_p - c_v)$, wczem d_0 oznacza gęstość gazu pod ciśnieniem p , w temperaturze bezwzględnej $= 273$. Według prawa Charles'a można też napisać: $273 d_0 = T \cdot d$; zatem $p = J (c_p - c_v) \cdot d T$. Przyrost energii kinetycznej cząsteczek wynosi tedy:

$$(1) \quad K_1 - K = \frac{3}{2} J (c_p - c_v) d (T_1 - T).$$

Przekonywamy się więc, że istotnie przyrost energii kinetycznej cząsteczek nie jest w ogólności równy równoważnikowi ciepła dostarczonego gazowi, który wynosi $J d c_v (T_1 - T)$.

Tę sprzeczność pozorną Clausius wyjaśnił w następujący sposób. Energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek, oznaczona wyżej przez K , nie przedstawia jeszcze całkowitej energii wewnętrznej gazu. Każda cząsteczka składa się bowiem z pewnej liczby atomów, związanych siłami powinowactwa chemicznego; obok ruchu postępowego, który czą-

steczka wykonywa w całości, istnieją w jej wnętrzu niezależne ruchy atomów (względem środka masy cząsteczek). Podwyższenie temperatury powiększa nie tylko energię kinetyczną K , lecz wskutek częstszych i wzmocnionych uderzeń między cząsteczkami oddziaływa także na ruch atomów w cząsteczkach, jakoteż na ich ułożenie. Całkowita energia wewnętrzna gazu, którą oznaczmy przez E , składa się tedy z dwóch części, w myśl równania:

$$E = K + A.$$

A oznacza tu energię (w części kinetyczną, w części potencjalną) atomów w cząsteczkach; miarą temperatury jest jednak zawsze energia K .

Rozumiemy teraz, że ciepło udzielone gazowi jest miarą powiększenia się całkowitej energii gazu, a nie samej tylko energii K ; należy więc pisać:

$$(2) \quad E_1 - E = J d c_v (T_1 - T).$$

Z równań (1) i (2) wypada:

$$(3) \quad \frac{K_1 - K}{E_1 - E} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{3}{2} (k - 1),$$

w czem k oznacza, jak w ust. 30, stosunek ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem, do ciepła właściwego w stałej objętości.

Ponieważ przyrost energii kinetycznej cząsteczkowej K , przedstawia tylko część całkowitego przyrostu energii gazu, przeto stosunek, wyrażony przez równanie (3) będzie w ogóle mniejszy od jedności; wyjątkowo może przyjąć wartość $= 1$, w takich gazach, w których energia atomowa A byłaby zerem. Z tej uwagi wynika następująca nierówność:

$$\frac{3}{2} (k - 1) \leq 1, \text{ albo } k \leq \frac{5}{3}.$$

Doświadczenie uczy istotnie (patrz tabl. na str. 59), że stosunek k , dla wszelkich gazów zbadanych dotychczas nie wychodzi nigdy po za granice 1 i 1,666.

W gazach, których cząsteczki składają się z jednego tylko atomu, energia kinetyczna ruchu postępowego jest zarazem całkowitą energią, albowiem cząsteczki tego rodzaju mogą mieć obok postępowego tylko ruch wirowy, którego energia (A) jest nieznaczna, z powodu niezmiernie małych rozmiarów atomu. W tych gazach, które ze względów chemicznych uważa się jako jednoatomowe (para rtęci) pomiary sto-

sunku $k = c_p/c_v$ dały rzeczywiście wartość $\frac{5}{3}$. Tę samą wartość znaleziono w odkrytych niedawno gazach, w argonie i w helu; z tego powodu uważa się je również jako jednoatomowe.

105. ŚREDNIA DROGA SWOBODNA. Obliczyliśmy, że cząsteczki gazów poruszają się z prędkościami stosunkowo znacznymi, kilkuset metrów na sekundę. Należy jednak pamiętać, że pomimo znacznej prędkości, długość drogi, którą cząsteczka przebywa bez przeszkody, jest niezmiernie krótka. Rozważmy, od jakich warunków zależy średnia długość drogi swobodnej (ust. 99). Potrącenie o inne cząsteczki zdarzać się będzie widocznie tem częściej, im większa jest liczba cząsteczek nagromadzonych w jednostce objętości, t. j. im więcej gaz jest zgęszczony; obok tego cząsteczka zawadzi tem łatwiej o inne, im jest większa. Nie chodzi tu zresztą o wielkość samej cząsteczki, jak raczej o promień jej sfery działania (ust. 97), który oznaczmy przez ρ ; siły cząsteczkowe zaczynają bowiem działać jeszcze przed bezpośrednim uderzeniem się, mianowicie, gdy dwie cząsteczki zbliżą się na odległość ρ .



Fig. 71.

Niechaj linia zygzakowata $abcde$ (Fig. 71) wyobraża drogę jakiej cząsteczki, przebytą w jednostce czasu. Długość całkowita tej linii, średnio biorąc, będzie równa V , t. j. prędkości cząsteczki. Sfera jej działania zakreśla jednocześnie walec łamany o objętości $\rho^2 \pi V$.

Jeżeli w jednostce objętości gazu znajduje się n cząsteczek, wówczas we wspomnianym walcu będzie ich $x = n\rho^2 \pi V$.

Tyleż cząsteczek spotyka uważana w ciągu jednostki czasu, tyleż razy prędkość jej zmienia kierunek. Średnia długość odcinków przebytych między dwoma spotkaniami wynosi przeto:

$$\frac{V}{x} = \frac{1}{n\rho^2 \pi}$$

W rachunku tym nie uwzględniliśmy, że inne cząsteczki poruszają się równocześnie z uważaną, wskutek czego częstość spotkań x będzie jeszcze większa, a droga swobodna jeszcze krótsza od powyższej. Według obliczenia Clausiusa droga swobodna skraca się z tego powodu o $\frac{1}{4}$; oznaczwszy przeto średnią długość drogi swobodnej przez λ , mamy:

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{1}{n \rho^2 \pi}$$

$$x = \frac{V}{\lambda} = \frac{4}{3} n \rho^2 \pi V.$$

Jeżeli porównywać będziemy długość λ w tym samym gazie, przy różnych stopniach zgęszczenia, to okaże się, że droga swobodna jest odwrotnie proporcjonalna do gęstości gazu, albowiem gęstość jest wprost proporcjonalna do liczby cząsteczek n w jednostce objętości.

106. DYFUZYJA MASY, RUCHU I ENERGII. Że długość drogi swobodnej jest we wszystkich gazach niezmiernie mała, to można wnosić z nader powolnego rozchodzenia się jednego gazu w drugim. Jeżeli powietrze w pokoju zamkniętym jest zupełnie nieruchome, wówczas potrzeba długiego czasu zanim poczujemy np. woń eteru parującego w znaczniejszej od nas odległości. Para rozchodzi się w tym razie przez stopniowe powolne przenikanie, czyli dyfuzję cząsteczek eteru, wśród cząsteczek powietrza. Cząsteczki pary poruszają się wprawdzie bardzo szybko, jednakże częste spotkania z innymi cząsteczkami, tudzież z cząsteczkami powietrza, zwracają je co chwila z obranej drogi; cząsteczka błądzi wielokrotnie, na bok lub wstecz, zanim postąpi o krok naprzód. Wzmianka ta wystarczy, aby zrozumieć, że szybkość dyfuzji gazów zależy nie tylko od prędkości cząsteczek lecz i od długości średniej drogi swobodnej; do zjawisk tych powrócimy w rozdziale następnym.

Zjawiska tarcia wewnętrznego (lepkości) gazów tłómaczy się również przez dyfuzję cząsteczek gazu płynącego, wśród cząsteczek sąsiednich gazu nieruchomego, albo poruszającego się powolniej. Jeżeli cząsteczki posiadają, obok bezładnego ruchu cieplnego, przeważający ruch w pewnym określonym kierunku, wówczas cała masa gazu płynąc będzie w tymże kierunku: będzie to ruch dostrzegalny (molarny), obok ruchu niedostrzegalnego (molekularnego, czyli cieplnego).

Przypuśćmy jednak, że w uważanym prądzie niektóre strugi płyną prędzej, inne wolniej. Wiadomo, że w takim razie objawia się między nimi tarcie, mianowicie prędsze usiłują pociągnąć za sobą powolniejsze, a te znowu oddziałują hamująco na pierwsze. Teoria kinetyczna tłómaczy objaw ten w sposób następujący: cząsteczki strugi płynącej szybko, przenikają, uniesione ruchem molekularnym, w warstwy powolniejsze, i zwiększają tam (zarówno obecnością swoją, jak i przez spotkania), ogólną ilość ruchu skierowanego. Wymiana cząsteczek między strugami jest wzajemna, w każdym razie przeto dąży ona do wyrównania różnic

prędkości, a to jest pierwszą istotną cechą tarcia. Ubytek ruchu dostrzegalnego wynagradza się zwiększeniem ruchu cząsteczkowego, t. j. ciepła; to jest druga cecha tarcia.

Możemy jednak pójść dalej, mianowicie obliczyć wartość współczynnika tarcia wewnętrznego. Przypuśćmy, że gaz płynie w warstwach płaskich, równoległych, poruszających się w tym samym kierunku z różnymi prędkościami. Załóżmy nadto, że prędkość warstw wzrasta proporcjonalnie do odległości ich od dna PQ (fig. 72). W ten sposób jeżeli w płaszczyźnie np. MN prędkość strumienia jest U , wówczas w płaszczyźnie $M'N'$ o z od dna dalszej, prędkość będzie $U + \alpha z$. Stała α oznacza tu różnicę prędkości dwu warstw, których odległość wynosi jednostkę długości.

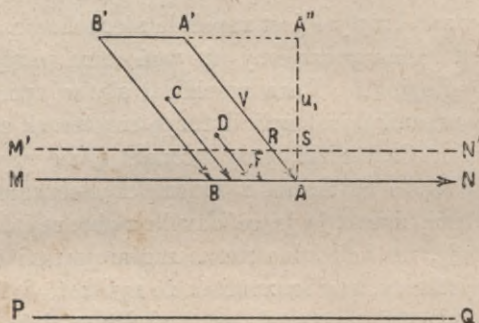


Fig. 72.

Wiadomo, że warstwy szybsze, płynące powyżej MN , wywierają na płyn leżący pod tą płaszczyzną, ciśnienie f równoległe do kierunku ruchu (tarcie), którego wartość wynosi, na każdą jednostkę pola płaszczyzny granicznej MN , taką jak AB , (tom I, ust. 164):

$$f = \mu \cdot \alpha,$$

μ jest współczynnik tarcia, czyli lepkości gazu. Ciśnienie to, równoległe do płaszczyzny granicznej MN , obliczymy w podobny sposób, jak w ust. 100 (fig. 70) obliczaliśmy ciśnienie prostopadłe. Ono jest równe ilości ruchu względnego, mającego kierunek MN , którą cząsteczki, przekraczające pole AB , przenoszą na przeciwną stronę granicy MN , w ciągu jednostki czasu.

Założymy z góry, że wszystkie cząsteczki gazu mają jednakową prędkość, mianowicie prędkość średnią V . Weźmy naprzód pod uwagę

tę kategorię cząsteczek, które poruszają się w kierunku $A'A$; składową $A'A$ tej prędkości, prostopadłą do MN , oznaczymy przez u_1 . Przypuśćmy, że każda jednostka objętości gazu zawiera n_1 takich cząsteczek; wnosimy, jak w ust. 100, że w ciągu jednostki czasu, przez pole AB przechodzi tyle cząsteczek tej kategorii, ile się ich znajduje w obrębie walca $ABA'B'$, a więc $n_1 u_1$. Powiadamy, że „tyle” ich przechodzi; nie znaczy to jednak, żeby „te same” przechodziły, które na początku jednostki czasu znajdowały się w walcu. Nie zapominajmy bowiem, że walec rzeczony mierzy kilkaset metrów długości, podczas gdy cząsteczka porusza się, bez przeszkody, przecięciowo tylko na długość drogi swobodnej λ . Cząsteczki zostają co chwila wytrącane z kategorii tych, które uważamy obecnie, ale jednocześnie inne wstępują na ich miejsce; liczba n_1 pozostaje niezmienną, jakkolwiek cząsteczki indywidualne, które do niej się liczą, ciągle się zmieniają.

Te cząsteczki, które przekraczając granicę w kierunku $A'A$, przenoszą w dolne warstwy gazu ruch nabyty w górnych, biegną bez przeszkody tylko z miejsc położonych w najbliższem sąsiedztwie płaszczyzny MN : jedna odbyła ostatnie spotkanie w punkcie C (tutaj dopiero wstąpiła w kadry uważanej kategorii) druga w D , inna w F i t. d. Średnia długość dróg, które one przebywają, od tych różnych punktów wyjścia, aż do granicy AB , jest to właśnie średnia droga swobodna λ , właściwa danemu gazowi. Możemy tedy uważać rzecz tak, jak gdyby cząsteczki przekraczające granicę wychodziły z płaszczyzny $M'N'$, odległej, licząc w kierunku ruchu, od płaszczyzny MN , na odległość $AR = \lambda$. Odległość obu tych płaszczyzn, liczona prostopadłe do obu, niech będzie $AS = z$. Mamy widocznie proporcję (z trójkątów ARS i $AA'A''$) $z : \lambda = u_1 : V$, skąd:

$$z = \frac{\lambda u_1}{V}.$$

Jednakże w warstwie $M'N'$, jak się wyżej powiedziało, prędkość strumienia gazowego jest o αz większa niż w MN . Cząsteczki uważane unosząc z sobą tę nadwyżkę ruchu przez granicę, zwiększają po jej stronie przeciwnej ilość ruchu skierowanego w stronę M ku N , ogółem o

$$n_1 u_1 \cdot m \alpha z = \frac{m n_1 u_1^2 \lambda}{V} \cdot \alpha.$$

Jest to ich udział w wywoływaniu ciśnienia stycznego, czyli tarcia. Tarcie całkowite f otrzymamy, skoro podobne wyrażenia napiszemy dla cząsteczek innych kategorii, poruszających się w innych kierunkach,

i obliczymy sumę tych wyrażeń (suma ta obejmować będzie i te cząsteczki, które przechodzą z dołu do góry przez pole AB , unosząc z sobą prędkości warstw dolnych mniejsze od u , co znaczy tyle, jak żeby zysk większych). Znajdziemy tym sposobem:

$$f = \frac{m \lambda \alpha}{V} (n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + n_3 u_3^2 + \dots)$$

Jednakowoż suma ujęta w nawiasy, pomnożona przez m , jest to prężność gazu p (według ust. 100; prędkość strumienia gazu bywa zwykle tak mała w stosunku do prędkości ruchów cząsteczkowych, że można bez znacznego błędu zastosować wzory ust. 100, stosując się ściśle biorąc do gazu nieruchomego). Mamy przeto:

$$m (n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + \dots) = p = \frac{1}{3} n m V^2.$$

Po podstawieniu tej wartości otrzymamy:

$$f = \frac{1}{3} n m V \lambda \cdot \alpha.$$

W końcu, ponieważ $n m = d =$ gęstości gazu,

$$f = \frac{1}{3} d V \lambda \cdot \alpha.$$

Porównyując to równanie z wzorem $f = \mu \alpha$, opartym na doświadczeniu, znajdujemy szukaną wartość współczynnika tarcia:

$$\mu = \frac{1}{3} V \lambda d.$$

Z równania tego wypada naprzód następujący wniosek. Okazano w ustępie poprzedzającym, że w tym samym gazie droga swobodna zmienia się odwrotnie jak gęstość. Znaczący to, że iloczyn λd tych wielkości jest w danym gazie liczbą stałą, niezależną od gęstości. Stąd wynika, że lepkość gazu nie zależy od gęstości, nie zmienia się, gdy rozrzedzimy gaz nawet tysiąckrotnie. Wniosek ten wyprowadził Maxwell z zasad teorii kinetycznej; doświadczenie potwierdziło go następnie w zupełności (tom I, ust. 186). Wzór powyższy pokazuje nadto, że tarcie wzrasta przy ogrzaniu gazu, albowiem w wyższej temperaturze prędkość V jest większa.

Wielka wartość wzoru, wyrażającego lepkość, polega na tem, iż z jego pomocą możemy znakomicie rozszerzyć znajomość wewnętrznego ustroju gazów. Wielkości μ i d , lepkość i gęstość, znane są bowiem z doświadczenia, V umiemy obliczać (ust. 101); łatwo więc znaleźć średnią

długość drogi swobodnej λ , a następnie liczbę spotkań cząsteczek w sekundzie $x = \frac{V}{\lambda}$. Wyniki podobnych rachunków zawiera następująca tablica.

ŚREDNIA DROGA SWOBODNA CZĄSTECZEK

w gazach: 0°, 760 mm, w milionowych milimetra, tudzież częstość spotkań x (na sekundę).

	μ	d	λ	x
Wodór . .	$864 \cdot 10^{-7}$ dyn. sek./cm ²	$899 \cdot 10^{-7}$ gr./cm ³	157 μ .	$11730 \cdot 10^6$
Azot . .	$1647 \cdot 10^{-7}$	$1205 \cdot 10^{-6}$	80 "	$6150 \cdot 10^6$
Tlen . .	$1873 \cdot 10^{-7}$	$1429 \cdot 10^{-6}$	85 "	$5404 \cdot 10^6$
Bezw. węgl.	$1431 \cdot 10^{-7}$	$1977 \cdot 10^{-6}$	55 "	$7080 \cdot 10^6$

Przewodzenie ciepła w gazach teoria kinetyczna uważa jako dyfuzję energii. W gazie ogrzanym każda cząsteczka posiada większą energię, zarówno kinetyczną jak całkowitą, aniżeli w gazie zimnym. Przypuśćmy, że ogrzane warstwy gazu graniczą z zimnemi. Widoczną jest rzeczą, iż w tych warunkach cząsteczki gazu ciepłego będą stopniowo przenikały w warstwy chłodniejsze, unosząc z sobą zapas energii, którym podzielią się ze spotkaniami na drodze cząsteczkami chłodnemi. Wymiana cząsteczek jest wzajemna, bo jednocześnie gaz chłodniejszy wysyła cząsteczki w warstwy gorące. Wynikiem tej wymiany będzie stopniowe ujednostajnienie temperatury wszystkich warstw, o ile one nie są zasilane ciepłem z zewnętrznego źródła — albo też stały prąd ciepła przez gaz, w razie gdy warstwom ciepłym dostarcza się ciągle ciepła, a zimnym odejmuje. Przewodzenie ciepła polega więc na przenikaniu czyli dyfuzji energii, unoszonej przez cząsteczki.

Przewodzenie ciepła, podobnie jak tarcie wewnętrzne, nie zależy od gęstości gazu (ust. 67). Jeżeli bowiem gaz rozrzedzimy, wówczas ruch cząsteczkowy staje się swobodniejszym, droga swobodna cząsteczek wzrasta, przeto energia może być unoszoną na dalszą metę; jednocześnie atoli zmniejsza się liczba cząsteczek, które tę energię przenoszą.

Spółczynnik przewodnictwa cieplnego znajdziemy następującym rachunkiem. Ażeby jednostkę objętości gazu ogrzać o stopień, trzeba dostarczyć (ust. 104, wzór 2) $Jdc_v = Jmnc_v$ jednostek energii, albo mnc_v kaloryi ciepła. Na jedną cząsteczkę przypada więc mc_v . Wnosimy stąd, że w gazie o 1° cieplejszym każda cząsteczka posiada o mc_v więcej energii, wyrażonej w jednostkach ciepła.

Przypuśćmy, że temperatura warstw gazu zwiększa się jednostajnie, proporcjonalnie do odległości warstw od dna PQ (fig. 72). Dwie warstwy oddalone o jednostkę długości, mają temperatury różne o α stopni (α jest „spad” temperatury w gazie). W płaszczyźnie $M'N'$, odległej o $z = \frac{\lambda n_1}{V}$ od MN , temperatura jest o αz wyższa.

Przenoszenie energii cieplnej przez jednostkę pola AB , na płaszczyźnie MN , można obliczyć tak samo, jak obliczaliśmy wyżej przenoszenie ruchu. Każda cząsteczka biegnąca z warstwy $M'N'$ ku MN , w kierunku $A'A$ niesie z sobą nadwyżkę energii cieplnej $= m c_v \cdot \alpha z$. Wszystkie cząsteczki tej kategorii przenoszą w ciągu jednostki czasu: $q_1 = \frac{c_v \lambda}{V} m n_1 u_1^2$ jednostek ciepła. Obliczywszy, jak poprzednio, sumę obejmującą cząsteczki wszelkich kategorii, znajdziemy łatwo:

$$q = q_1 + q_2 + \dots = \frac{1}{3} n m V \lambda c_v \alpha.$$

Uwzględniwszy wartość współczynnika tarcia μ , można napisać: $q =$ ilość ciepła, przepływająca przez jednostkę pola, w jednostce czasu, przy spadzie α stopni na centymetr $= \mu c_v \alpha$. Tenże prąd ciepła można wyrazić przez współczynnik przewodnictwa k (ust. 66), mianowicie $q = k \cdot \alpha$. Z równania wypada $k = \mu c_v$. Rachunek nasz jest przybliżony, nie uwzględniliśmy, że V i λ zmieniają się od warstwy do warstwy. Dokładniejszy wzór jest:

$$k = 1,5 \mu c_v.$$

Ponieważ μ i c_v nie zależą od gęstości gazu, przeto i k jest niezależne od gęstości i ciśnienia.

107. ROZMIARY CZĄSTECZEK. Do najbardziej zajmujących wyników teorii kinetycznej gazów należy przybliżone obliczenie wielkości cząsteczek, (albo, ściślej mówiąc, promienia ich sfery działania), tudzież liczby cząsteczek w danej objętości gazu. Do tego celu prowadzi droga następująca. W poprzedzającym ustępie obliczyliśmy długość λ średniej drogi swobodnej. W ust. 105 okazano jednak, że długość ta zależy od promienia ρ sfery działania; jest mianowicie: $\lambda = \frac{3}{4} \frac{1}{n \rho^2 \pi}$. W równaniu tem są dwie niewiadome: ρ i liczba n cząsteczek w jednostce objętości; ażeby je obliczyć należy znaleźć jeszcze drugie równanie między temi wielkościami.

Przypuśćmy, że gaz uważany, zajmujący jednostkę objętości, został skroplony, i że jako ciecz zajmuje objętość s . W stanie ciekłym wszystkie cząsteczki znajdują się trwale w obrębie wzajemnych sfer działania. Jeżeli K jest sferą cząsteczki m (fig. 73) wówczas inne cząsteczki m' , m'' ułożone są około m w odległościach zapewne niewiele różnych od ρ . Jak rysunek pokazuje, każda cząsteczka zajmuje dla siebie kulę o promieniu $\frac{\rho}{2}$, o objętości: $\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\rho}{2}\right)^3 = \frac{\pi \rho^3}{6}$.

Skoro nie chodzi nam o ściśle obliczenie, lecz tylko o przekonanie się jakiego rzędu wielkością jest średnica każdej z tych kul, wolno przyjąć, że suma ich objętości nie różni się wiele od objętości s gazu skroplonego, t. j. że

$s = \frac{n \pi \rho^3}{6}$. Z tego równania, łącznie z równaniem wyrażającym λ , wynika łatwo:

$$\rho = 8 \cdot s \lambda; \quad n = \frac{6s}{\pi \rho^3}.$$

Jako przykład niech służy obliczenie średnicy tudzież liczby cząsteczek w centymetrze sześciennym azotu, w temperaturze 0° , pod ciśnieniem atmosfery. W tych warunkach gaz waży: 0,0012505 gr. Według pomiarów Wróblewskiego azot skroplony posiada gęstość 0,9 gr/cm³. Centymetr sześcienny gazu zajmowałby więc w postaci cieczy, objętość $s = \frac{0,0012505}{0,9} = 0,00139$ cm³. Długość drogi swobodnej obliczyliśmy w ust. 106 (tablica): $\lambda = 8 \cdot 10^{-6}$ cm. Na zasadzie tych danych znajdziemy:

$$\rho = 8 \cdot 0,00139 \cdot 8 \cdot 10^{-6} = 0,89 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

$$n = \frac{6 \cdot 0,00139}{3,14 \cdot (0,89)^3 \cdot 10^{-21}} = 4 \cdot 10^{18}.$$

Wypada więc, że to, co nazwaliśmy średnicą cząsteczki wynosi 0,89 $\mu\mu$, t. j. bez mała jeden mikromilimetr. W centymetrze sześciennym

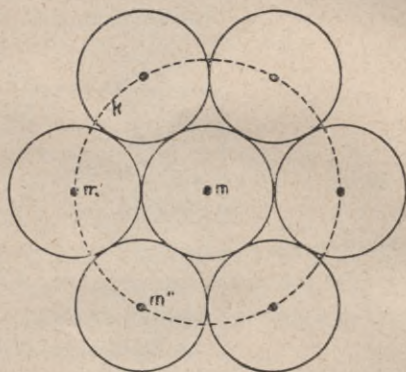


Fig. 73.

gazu, w stanie normalnym, znajdują się cztery tryliony cząsteczek. Ostatnia liczba stosuje się, w myśl prawa Avogadra, nie tylko do azotu lecz do wszystkich gazów. Średnica ρ bywa różna: najmniejsza w wodrze, w innych gazach przyjmuje wartości tem większe, im bardziej złożoną jest budowa cząsteczki.



Fig 74.

W celu uzmysłowienia wewnętrznej budowy gazów, pomyślmy warstwę azotu, na jeden mikron ($\mu = 1000 \mu\mu = 0,001 \text{ mm}$) szeroką i długą, o grubości $\frac{1}{10} \mu\mu$. Na objętość tę przypada 400 cząsteczek. Fig. 74 wyobraża tę warstwę razem z cząsteczkami w 60000-krotnem powiększeniu liniowym. Przytaczamy następujące jeszcze porównanie. Wyobraźmy sobie kroplę wody, powiększoną do rozmiarów kuli ziemskiej; cząsteczki wody powiększone w tym samym stosunku miałyby około 4 m średnicy.

Z A D A N I A.

173) Oznaczmy przez m , p , v , T , μ masę, prężność, objętość, temperaturę bezwzględną i ciężar cząsteczkowy jakiegokolwiek gazu jednorodnego. Napisać równanie, łączące te wielkości, a wyrażające prawa Boyle'go, Charles'a i Avogadra.

Odp Równanie szukane jest:

$$p v = \frac{m}{\mu} \cdot R T.$$

R oznacza tę samą dla wszystkich gazów stałą, mianowicie:

$$R = \frac{2 p_0}{273 \delta},$$

w czem p_0 oznacza ciśnienie atmosfery, δ gęstość normalną wodoru. Licząc na gramy i centymetry sześciennie znajdziemy: $R = 81,516 \cdot p_0$.

174) Okazać, że iloczyn z różnicy $c_p - c_v$ (ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem i ciepła właściwego w stałej objętości), przez ciężar cząsteczkowy, posiada tę samą wartość dla wszystkich gazów jednorodnych, stosujących się do praw Boyle'go i Charles'a; obliczyć wartość tego iloczynu.

Odp. Dowód wynika z rozważań ust. 77. Wartość iloczynu w okrągłej liczbie = 2.

175) W azocie znaleziono $c_p : c_v = 1,41$. Obliczyć c_v na podstawie powyższego prawidła.

Odp. $c_p = 1,41 c_v$; $c_p - c_v = 0,41 c_v = \frac{2}{28}$; $c_v = 0,174$.

176) Obliczyć średnią prędkość cząsteczek wodoru w temperaturach $+100^\circ$ i -100° .

Odp. 2151; 1464 *m'/sek.*

177) Ile razy średnia prędkość cząsteczek wodoru jest większa od prędkości cząsteczek chloru, w tej samej temperaturze?

Odp. $\sqrt{70 : 2} = 5,9$ razy.

178) Znaleźć stosunek energii ruchu postępowego do całkowitej energii cząsteczek rtęci, wodoru, tlenu, bezwodnika węglowego i pary wodnej.

Odp. 1; 0,615; 0,604; 0,457; 0,42.

179) Obliczyć na podstawie teorii kinetycznej przybliżoną długość swobodnej drogi, tudzież tarcie wewnętrzne pary wodnej nasyconej w temperaturze 0° .

Odp. Wzory na λ i ρ w ust. 105 i 107 dają:

$$\lambda^3 = \frac{3}{4} \frac{1}{64 \pi n s^2}.$$

Z pomocą tablicy na str. 96 obliczymy $n = 24 \cdot 10^{15}$; $s = 1 : 204680$; stąd $\lambda = 0,00187$ *cm*, $\mu = 1800 \cdot 10^{-7}$.

189) Obliczyć długość drogi swobodnej, tudzież liczbę cząsteczek w milimetrze sześciennym tlenu, rozrzedzonego do milionowej części gęstości zwyczajnej (próżnia Toricellego).

Odp. $\lambda = 8\frac{1}{2}$ centym.; $n = 4$ miliardy.

181) Znaleźć wyrażenie ogólne na stosunek średnic cząsteczek dwu gazów.

$$\text{Odp. } \frac{\rho}{\rho_1} = \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda}} = \left(\frac{\mu_1}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{m_1}\right)^{\frac{1}{4}},$$

μ oznacza współczynnik tarcia, m ciężar cząsteczkowy.

182) Obliczyć na tej zasadzie średnicę cząsteczki wodoru.

Odp. $0,714 \cdot 0,89 = 0,6 \mu\mu$.

183) Obliczyć masę i gęstość cząsteczki wodoru.

Odp. $m = 22 \cdot 10^{-24}$ gr.; gęstość $= \frac{1}{5}$ gęstości wody.

ROZDZIAŁ IX.

D Y F U Z Y A. O S M O Z A.

108. MIESZANIE SIĘ CIAŁ. Są ciała roztwarzające się wzajemnie, mieszające się w każdym stosunku (wyskok z wodą; gazy wszystkie i pary między sobą; por. ust. 37); inne znowu mieszają się do pewnej tylko granicy, do nasycenia się (eter etylowy z wodą; sól z wodą; powietrze z wodą, pod danem stałym ciśnieniem); są nakoniec ciała nie mieszające wcale, nie zdolne utworzyć roztworu (woda z oliwą). Należy domyślać się, że objawy te zależą od natężenia sił cząsteczkowych, czynnych w obu ciałach uważanych, tudzież od sił wzajemnych między cząsteczkami jednego i drugiego ciała. Spójność cząsteczek oliwy jest widocznie tak znaczna, że przyciąganie wywierane przez cząsteczki wody nie wystarcza żeby zerwać ich łączność. Nie pomaga tu nawet ruch molekularny cząsteczek oliwy i wody; wzmoczenie tego ruchu, podwyższenie temperatury, sprzyja jednak w ogólności mieszanii się. Wyskok natomiast miesza się z wodą łatwo; w tym przypadku przyciąganie wzajemne cząsteczek posiada widocznie silną przewagę nad spójnością każdej cieczy z osobna — o czem zresztą zdaje się świadczyć zjawisko kontrakcyi albo zagęszczenia się, zachodzące przy ich zmieszaniu (litr wyskoku zmieszany z litrem wody, daje 1,9 litrów roztworu; podobnie zachowuje się większość ciał tworzących roztwory).

109. OGÓLNE PRAWA DYFUZYI. Dyfuzją albo przenikaniem materyi nazywamy mieszanie się samodzielne ciał, zdolnych do mieszania się albo roztwarzania się wzajemnego, bądź to w dowolnym, bądź w ograniczonym stosunku, zachodzące zawsze, ilekroć ciała tego rodzaju zostaną wprowadzone w bezpośrednie zetknięcie. Wrzućmy kawałek cukru do szklanki wody; unikajmy starannie zamieszania mechanicznego, wstrzą-

śnień, różnic temperatury — wszystkiego, co mogłoby wywołać ruch dostrzegalny (prądy) w wodzie. Dostrzeżemy, że cukier rozpuści się i ułoży się z razu warstwą gęstego syropu na dnie szklanki. Zwolna jednak cząsteczki cukru będą przenikały w wyższe warstwy wody, a po upływie kilku dni albo miesięcy, utworzy się mieszanina zupełnie jednolita cukru i wody. Przez cały ten czas płyn zostaje na pozór w zupełnym spoczynku; dyfuzyja jest to bowiem ruch cząsteczkowy, niedostrzegalne przenikanie cząsteczek jednego ciała, wśród cząsteczek drugiego.

Łatwiej jest śledzić przebieg dyfuzyji ciał zabarwionych. W wysokim słoju walcowym *BC* (fig. 75 a) znajduje się na dnie warstwa *AC* kryształków siarkanu miedziowego; słoje napełniliśmy po brzegi wodą czystą. Po upływie kilku dni dostrzeżemy, że płyn okazuje zabarwienie niebieskie, najsilniejsze u spodu, ku górze zanikające nieznacznem cieniowaniem. Zabarwienie to pojawia się najwcześniej i najwydatniej w warstwach przylegających do kryształków soli; z upływem czasu wzmacnia się ono i w warstwach wyższych przez dopływ dyfuzyjny soli miedziowej od spodu. W końcu, jeżeli zapas kryształów jest dostatecznie wielki, cały słupek wody nasyci się solą, poczem wszelka dyfuzyja ustaje.

Fig. 75 b okazuje przebieg wzajemnej dyfuzyji wody i wysokoku. Na warstwę wody *C' D'* nalewa się, zwolna i ostrożnie, aby uniknąć mieszania się mechanicznego, warstwę *D' E'* wysokoku. Granica *D'* tych płynów, z początku wyraźna i widoczna (dzięki rozmaitemu załamywaniu się światła) zaciera się z czasem; cząsteczki wody przenikają do góry, wysokoku — chociaż jest lżejszy — na dół; dyfuzyja kończy się skoro roztwór uzyska w całym słupek jednostajne stężenie.

Zjawiska te są uderzająco podobne do wyrównywania się temperatur przez przewodzenie ciepła w ciałach niejednostajnie ogrzanych. Dyfuzyja dąży zawsze do wyrównania różnic stężenia, podobnie jak ruch ciepła dąży do wyrównania różnic temperatury. Zamiast różnic temperatury mamy w zjawiskach dyfuzyji różnice stężenia *s* (stężenie jest to ilość gramów ciała rozpuszczonego, przypadająca na 1 cm^3 roztworu, ust. 37); zamiast spadku temperatury — spadek stężenia; zamiast prądu ciepła — dyfuzyjny prąd materji.

W roku 1855 A. Fick stwierdził, że zasadnicze prawo dyfuzyji materji nie różni się wcale od prawa dyfuzyji ciepła. Jest ono takie: Ilość materji przenikająca w danym czasie przez jakikolwiek przekrój wewnątrz roztworu, jest proporcjonalna do czasu, do pola przekroju i do spadku stężenia tej materji w kierunku prostopadłym do przekroju; zależy nadto od rodzaju ciał przenikających.

W zjawiskach dyfuzji, podobnie jak w przewodzeniu ciepła, należy odróżnić prąd stały, przy ustalonych wartościach stężenia, tudzież dyfuzję połączoną ze zmianami stężeń, jak w przykładach wyżej przytoczonych. Ażeby urzeczywistnić prąd stały dyfuzyjny, na podobieństwo stałego prądu ciepła, (fig. 47 lub 52), należy urządzić doświadczenie w następujący sposób (fig. 76).

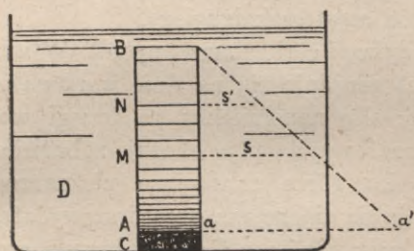


Fig. 76.

w przekroju *B*. Weźmy pod uwagę dwa przekroje dowolne *M* i *N*; oznaczmy stężenie w pierwszym przez *s*, w drugim przez *s'*, przez *l* ich odległość przez *a* pole przekroju słupa cieczy. Ilość gramów ciała = *Q*, która przenika w przeciągu *t* sekund przez każdy z tych przekrojów: *M*, *N*, *B* i t. d. można wyrazić, w myśl przytoczonego pierwszej prawa, następującym wzorem:

$$Q = k \frac{s - s'}{l} \cdot at.$$

Wielkość *k*, zależna od rodzaju ciała przenikającego i od rodzaju płynu, w którym dyfuzja się odbywa (nadto od temperatury), nazywa się współczynnikiem dyfuzji. Jednostką miary tej wielkości jest „centymetr kwadratowy w sekundzie”; jest to ta sama miara, którą mierzy się także przewodnictwo termometryczne (ust. 68). W istocie, *Q* mierzymy na gramy, stężenie *s* na „gramy w centymetrze sześciennym”; znajdujemy więc jako miarę współczynnika dyfuzji

$$\frac{\text{cm. gr.}}{\text{gr/cm}^3 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sek.}} = \text{cm}^2/\text{sek.}$$

Wartość liczebna współczynnika dyfuzji nie zależy zatem wcale od wyboru jednostki wagowej. W następującej tablicy podane są wartości tego współczynnika dla kilku ciał.

TABLICA SPÓŁCZYNNIKÓW DYFUZYJI W $cm^2/sec.$

Kwas solny — woda 18°	0,0000267
„ „ — „ 0°	0,0000161
Kwas azotowy — woda 18°	0,0000256
Kwas siarkowy — woda 9°	0,0000130
Sól kuchenna — woda 18°	0,0000123
„ „ — woda 0°	0,0000066
Cukier — woda	0,0000040
Siarkan miedz. — woda 10°	0,0000024
Siarkan cynk. — woda 10°	0,0000023
Białko — woda 14°	0,0000073
Bezwdn. węglowy — woda 12°	0,0000246
„ „ — kauczuk	0,0000053
Wodór — kauczuk	0,0000350
Wodór — powietrze (0°, 76 <i>cm</i>)	0,634
Wodór — bezwdn. węgl. (0°, 76 <i>cm</i>)	0,534
Bezwdn. węgl. — powietrze (0°, 76 <i>cm</i>)	0,134
Azot — tlen (0°, 76 <i>cm</i>)	0,179
Para wodna — powietrze (0°, 76 <i>cm</i>)	0,198
Para eteru — powietrze (0°, 76 <i>cm</i>)	0,078
„ „ — wodór (0°, 76 <i>cm</i>)	0,296

We wszystkich przypadkach podwyższenie temperatury powiększa wartość współczynnika dyfuzji, a więc skraca czas dyfuzyjnego mieszania się ciał. Dyfuzja istotna, nie wspomóżona przez mechaniczne mieszanie, (albo przez prądy powstające wskutek różnic temperatury i gęstości) jest to zjawisko niezmiernie powolne. Do wyrównania stężeń w dużych objętościach potrzeba niekiedy wielu miesięcy a nawet lat. Mieszanie mechaniczne przyspiesza nadzwyczajnie wymieszanie się ciał, albowiem zwiększa bardzo znacznie powierzchnię zetknięcia się (znane strugi syropu mieszanego z wodą) a zarazem wprowadza w bezpośrednie zetknięcie warstwy o bardzo nierównem stężeniu — wywołuje więc silne spadki stężeń. Ostatecznie jednak i w tym razie zmieszanie się ciał jest wynikiem działania istotnej dyfuzji. Graham, któremu zawdzięczamy pierwsze badania ilościowe dyfuzji (1850 r.) dostrzegł, że pod względem szybkości przenikania ciała dają się podzielić na dwie gromady: krystaloidami nazwał ciała przenikające stosunkowo szybko, zwyczajnie krystalizujące się z roztworów. One wywierają też wpływ znaczny na

temperaturę wrzenia i krzepnięcia rozpuszczalnika (ust. 39, 55) Do gromady tej należą różne sole, kwasy i zasady. Kolloidy natomiast odznaczają się dyfuzją powolną (białko, guma arabska, karmel i t. p.); mają zwykle wysoki ciężar cząsteczkowy; w wodzie rozmakają raczej niż rozpuszczają się, w ilości częstokroć dowolnej. Na temperatury wrzenia i krzepnięcia wywierają wpływ małoznaczny.

110. PRZEBIEG DYFUZYI. Co do przebiegu dyfuzyjnego mieszania się ciał możemy powtórzyć te same uwagi, które przytoczyliśmy w ust. 68 odnośnie do dyfuzyjnego wyrównywania się temperatur; uwagi te opierały się na tem, że przewodnictwo termometryczne — podobnie jak współczynnik dyfuzyi — mierzy się na „centymetry kwadratowe w sekundzie.” Z tego wynika, że liczba wyrażająca współczynnik dyfuzyi nie zmieni się, jeżeli odległości mierzyć będziemy miarą zwiększoną n -krotnie, byle jednostka czasu była jednocześnie n^2 razy powiększona. Pomyślmy tedy dwa naczynia, podobnej postaci, drugie niechaj będzie n -krotnem powiększeniem pierwszego. Jeżeli oba naczynia były początkowo napełnione temi samemi ciałami, w podobnem rozmieszczeniu, to podobny stopień dyfuzyjnego zmieszania nastąpi w drugim po upływie czasu n^2 razy dłuższego niż w pierwszym.

Zastosujemy to do przypadku, który zdarza się w praktyce najczęściej. Niechaj dyfuzya odbywa się w wysokim pionowym słoju BC (fig. 75 a). Ciało przenikające znajduje się z początku na dnie, w warstwie AC , w takiej ilości, iżby stężenie jego, w przekroju Aa , utrzymywało się stale na wysokości, którą oznaczmy liczbą 100. Skoro dyfuzya potrwa pewien czas $= t$ sekund, przekonamy się, iż w warstwie położonej w wysokości x centymetrów nad pierwotną granicą Aa , stężenie ciała przenikającego uzyskało jakąś wartość, dajmy na to 5%, stałego stężenia panującego na dnie. Otóż jeżeli słoje jest tak wysoki, że znaczniejsze ilości ciała nie dotarły jeszcze do górnej powierzchni płynu (więc jakżeby był nieskończenie wysoki), wówczas owo stężenie 5% przeniknie do wysokości $2x$ po upływie czasu $4t$ (licząc od początku dyfuzyi); do wysokości $3x$ po upływie $9t$ sekund i t. d. Ogólnie mówiąc: czas, w ciągu którego pewien stopień stężenia przenika w głąb ciała nieograniczonego jest proporcjonalny do kwadratu głębokości. Na rysunku stopniowy postęp dyfuzyi jest uzmysłowiony za pomocą krzywych α , β , γ , których odcięte wyrażają, w sposób nie wymagający bliższego objaśnienia, stopnie stężenia w różnych wysokościach nad dnem.

Gdybyśmy powtórzyli to samo doświadczenie z ciałem, którego współczynnik dyfuzyi jest np. trzy razy większy, to wszystko odbywałoby się tak samo jak pierwej, z tą różnicą, że różne stadia dyfuzyi, wyrażone przez krzywe α , β , ... byłyby osiągnięte w czasach trzy razy krótszych.

Ażeby więc wyrazić przebieg dyfuzji różnych substancji jednym wzorem, lub jedną krzywą, wystarczy nakreślić to rozmieszczenie stężeń, które nastąpi po upływie czasu $\frac{1}{k}$ sekund. Czas ten będzie w każdym ciecie inny, zależnie od wartości współczynnika, lecz osiągnięte stadyum dyfuzji będzie to samo. Taką krzywą przedstawia fig. 75. Z jej pomocą można łatwo rozwiązywać zagadnienia odnoszące się do dyfuzji (w nieograniczonym słupie) i to nie tylko dyfuzji materii, lecz także ciepła, prądu elektrycznego i t. p.

Objaśnimy to przykładem. Przypuścimy, że chodzi o dyfuzję soli kuchennej w wodzie ($k = 0,0000123 \text{ cm}^2/\text{sek.}$; $\frac{1}{k} = 81300$). Krzywa na fig. 75 wyobraża w tym razie o ile dyfuzja postąpiła po upływie czasu 81300 sek., t. j. 22 godz., 35 minut. Przypuszcza się, że stężenie na dnie jest stałe, wyrażone liczbą 100, tudzież, że rzędne wyrażają odległość od dna w tych jednostkach, w których jest dany współczynnik k . Znajdujemy np., że w wysokości 1 cm. nad pierwotną granicą wody czystej stężenie będzie wówczas 48%; w wysokości 2 cm. 16% i t. d. Ażeby dowiedzieć się, jakie będzie rozmieszczenie stężeń po upływie innego dowolnego czasu t sekund, (dłuższego lub krótszego od $\frac{1}{k}$)

należy nakreślić nową krzywą, której wszystkie rzędne będą $\sqrt{\frac{t}{81300}}$, t. j. \sqrt{kt} razy dłuższe od rzędnych krzywej z fig. 75. Te same liczby, które przytoczyliśmy tu dla soli kuchennej, będą wyrażały stan dyfuzji np. białka w wodzie, po upływie czasu $1 : 0,00000073 = 1369900 \text{ sek.} = 16 \text{ dni}$; albo też pary wodnej w powietrzu, po upływie $1 : 0,198 = 5 \text{ sek.}$ Można również użyć tej krzywej do określenia dyfuzji zmian temperatury. Przypuścimy np. że gruba płyta miedziana ($\alpha = 1,25$; $\frac{1}{\alpha} = 0,8 \text{ sek.}$) posiada na wskroś tempera-

peraturę 0°. Jedną ze ścian jej ogrzewamy nagle do 30° i utrzymujemy stale w tej temperaturze; natenczas po upływie czasu 0,8 sek., w głębokości 1 cm., płyta ogrzeje się do 48% powierzchniowej wyższej temperatury, t. j. $0,48 \times 30 = 14,4^\circ$ i t. d.

Drugi przykład, do którego stosuje się również krzywa dyfuzyjna (fig. 75) objaśnia fig. 75 b. Dolna połowa słoja $C'E'$ zawiera, dajmy na to, wodę; w górnej znajduje się lżejszy wyskok (możnaby też wziąć np. gazy: bezwodnik węglowy na dole, nad nim wodór). Początkowe rozmieszczenie stężenia wody uzmysławia linia łamana E, D, d, c . Z biegiem czasu woda przenika do góry, wyskok na dół; stężenie wody w różnych przekrojach wyrażać się będzie kolejno przez krzywe α, β, \dots ; w końcu, skoro przez dyfuzję nastąpi zupełne zmieszanie się obu cieczy, stężenie wody (jednostajne) wyrażać będzie cc' . Skoro początkowe objętości cieczy (lub gazów) były równe, $C'D' =$

$= D' E'$, prosta ta przechodzić będzie przez punkt d' , leżący w połowie długości linii Dd . Jeżeli długości obydwu słupów $C' D'$ i $D' E'$ są bardzo wielkie, wówczas każda z krzywych α, β, \dots przechodzących stale przez d' będzie miała własności krzywej wyobrażonej na fig. 75. Linia ta umożliwi nam obliczenie przebiegu dyfuzji i w tym przypadku, skoro położymy $Dd' = 100$.

111. DYFUZYJA GAZÓW. Wystarczy spojrzeć na tablicę współczynników dyfuzji w ust. 109, aby się przekonać, że gazy mieszają się przez dyfuzję wiele tysięcy razy prędzej, aniżeli ciecze. Łatwo odgadnąć w czem leży powód tak różnego ich zachowania się; oto cząsteczki gazów są zupełnie swobodne, podczas gdy cząsteczki cieczy, poruszające się w gęstym natłoku, wśród innych cząsteczek, spotykają w ruchu swym olbrzymi opór, wynikający z tarcia. Dyfuzyjne mieszanie się gazów odbywa się zatem tylko wskutek ruchu cieplnego cząsteczek. Wnosimy stąd, że współczynnik dyfuzji wzajemnej będzie tem większy, im prędzej cząsteczki się poruszają, jakoteż im dłuższą jest droga swobodna każdej cząsteczki.

Istotnie, doświadczenie okazało, że podwyższenie temperatury, zwiększające prędkość cząsteczek, przyspiesza dyfuzję w znacznym stopniu. Zgęszczenie natomiast, skraca drogi swobodne i zwalnia dyfuzję; współczynnik wzajemnej dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do całkowitego ciśnienia, panującego w gazach, mieszających się.

Gazy o małej gęstości, (wodór), których cząsteczki poruszają się szybko (ust. 101) przenikają też o wiele prędzej od gęstych, mających znaczny ciężar cząsteczkowy a mniejszą prędkość cząsteczek. W tablicy współczynników dyfuzji znajdujemy kilka przykładów tego rodzaju, uwidaczniających wpływ rodzaju gazów mieszających się na szybkość dyfuzji.

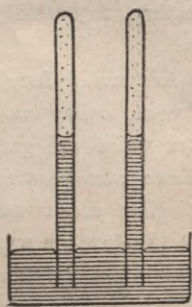


Fig. 77.

Szybkość parowania cieczy z naczyń otwartych, otoczonych zupełnie spokojną atmosferą powietrza, lub innego gazu, zależy w pierwszym rzędzie (obok szerokości naczynia) od wartości współczynnika dyfuzji pary w danym gazie. Wpływ rodzaju gazu okazuje się w następującem doświadczeniu. W wannie pneumatycznej rtęciowej (fig. 77) ustawione są dwie rurki szklane, napełnione z początku do połowy rtęcią. Jedna z nich zawiera nad rtęcią powietrze, druga wodór. Skoro wprowadzimy cokolwiek eteru do obu rurek, dostrzeżemy opadanie słupów rtęciowych, w następstwie

tworzenia się pary eteru. Po ustaleniu się równowagi, słupy zniżą się w obu rurkach jednakowo. Jednakże równowaga nastąpi w rurce wodorowej znacznie wcześniej, aniżeli w tej, w której para eteru rozchodzi się w powietrzu.

112. PRZENIKANIE GAZÓW PRZEZ ŚCIANY I BŁONY. Gazy oddzielone od siebie przegrodą, ścianą, mogą również mieszać się, jeżeli ściana jest przenikliwą bodaj dla jednego z nich. Należy tu rozróżnić dwa przypadki: a) ściana posiada ustrój gąbczasty, dziurkowaty, przepuszcza cząsteczki gazów przez drobne przestwory znajdujące się w jej wnętrzu, (gлина wypalona bez polewy, cegły, gips, grafit i t. p.); b) ściana pochłania gazy, rozpuszcza je w sobie; one przenikają przez nią według ogólnych praw dyfuzji (kautczuk, przegrody płynne, np. błony z mydlin).

W pierwszym z tych przypadków szybkość przenikania zależy jedynie od rodzaju gazu, od jego prędkości cząsteczkowej, a więc od gęstości; szybkości przenikania różnych gazów przez ściany dziurkowane mają się odwrotnie jak pierwiastki z gęstości względnych (ust. 101). Wskutek różnych prędkości przenikania może wytworzyć się różnica ciśnień po obu stronach ściany, jak to ma miejsce w doświadczeniu objaśnionem przez fig 78. Na górnej powierzchni cegły *C* nakitowany jest szklany lejek *L*, połączony z manometrem wodnym. Jeżeli na dolną powierzchnię puścimy prąd wodoru, albo gazu świetlnego, dostrzeżemy, już po upływie paru sekund, szybki wzrost ciśnienia w lejku: wodór przenika do wnętrza nierównie prędzej, aniżeli powietrze z lejka na zewnątrz. W podobny sposób odbywa się wymiana gazów przez ceglane ściany mieszkań (nieoklejonych tapetami). Na tej samej zasadzie polega sposób oddzielania gazów zmieszanych, zwany atmolizą. Mieszanina gazów przeprowadzona przez rury z wypalanej glinki, traci składniki lżejsze, staje się bardziej stężoną względem gazów ciężkich.

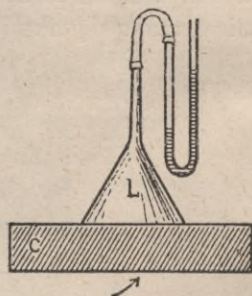


Fig. 78.

W drugim przypadku, jeżeli gazy przenikające przez ścianę rozpuszczają się w niej, szybkość przenikania niema bezpośredniego związku z prędkością ruchu cząsteczkowego, a więc z gęstością gazu; ona zależy w pierwszym rzędzie od rozpuszczalności gazu w materiale przegrody, następnie także od szybkości dyfuzji przez przegrodę. Przez błonę kautczukową przenika najprędzej bezwodnik węglowy, po nim idzie wodór (na tem zależy rychłe psucie się baloników, napełnionych wodorem); najwolniej przenika azot.

Szkło zdaje się być zupełnie nieprzenikliwym w obec gazów pod zwykłym ciśnieniem. Przez blachy metalowe natomiast, rozgrzane do czerwoności, niektóre gazy przechodzą bardzo obficie np. wodór przez platynę i pallad, tlenek węgla (czad) przez rozgrzane ściany pieców żelaznych.

113. POCHŁANIANIE GAZÓW PRZEZ CIAŁA STAŁE. Zjawiska opisane na końcu poprzedzającego ustępu świadczą, że gazy mogą rozpuszczać się w ciałach stałych. W niektórych przypadkach rozpuszczanie się bywa tak obfite, że stanowi istotne pochłanianie, prężność danego gazu w otoczeniu ciała pochłaniającego zmniejsza się znacznie. Wprowadźmy np. do rurki szklanej, napełnionej bezwodnikiem węglowym, zanurzonej otwartym końcem w rtęci (fig. 79), kawałek węgla drzewnego świeżo wyżarzonego; zauważymy, że rtęć w rurce podniesie się znacznie do góry, co dowodzi, że węgiel pochłonął pewną ilość gazu. Jednostka objętości węgla drzewnego pochłania 90 jednostek amoniaku, 35 bezwodnika węglowego, 9 tlenu, $7\frac{1}{2}$ azotu. W podobny sposób t. zw. gąbka platynowa (platyna w postaci mocno rozdrobnionej, gąbczastej) pochłania około 250 razy większą od własnej objętość wodoru. Gaz zagęszczony w tym stopniu ogrzewa się tak silnie, że platyna rozżarza się (lampka Döberreiner).

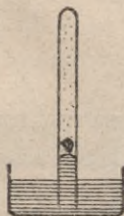


Fig. 79.

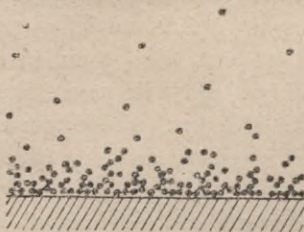


Fig. 80.

Jest rzeczą prawdopodobną, że w opisanych właśnie zjawiskach pochłaniania, gazy zagęszczają się przeważnie na powierzchni. Z tego powodu ciała stałe dziurkowane, jak węgiel, działają szczególnie wydawnie, albowiem przedstawiają w niewielkiej objętości, ogromną powierzchnię pochłaniającą. Że zagęszczenie gazów na powierzchni ciał stałych zdarza się istotnie, o tem przekonano się wielokrotnie. Niewidzialne pismo albo rysunek, zrobiony na powierzchni czystej szyby szklanej rysikiem drewnianym, albo przez przyłożenie monety, występuje na jaw, skoro się chuchnie na szybę. Rysując, scieramy widocznie warstewkę zagęszczonego powietrza, poczem para skrapla się w kształcie rosy, odmiennie na

czystym szkłem, aniżeli na warstwie zagęszczonej. Możemy tedy przedstawić sobie powierzchnię szkła, razem z zagęszczonym gazem, mniej więcej tak, jak okazuje fig. 80 w milionowym powiększeniu. W doskonałej próżni gaz zagęszczony odrywa się zwolna od szkła, próżnia psuje się z biegiem czasu. Całkowite uwolnienie ciał stałych od pochłoniętych gazów udaje się tylko przez długotrwałe wyżarzanie. Zjawiska zagęszczenia powierzchniowego nazywają się także adsorbcyą albo waporhezyą; wnikanie gazów w masę ciał stałych (H w platynę lub pallad, CO_2 w kauczuk), rozpuszczanie się istotne, nosi nazwę okluzyi.

114. POCHŁANIANIE GAZÓW PRZEZ CIECZE jest znane dokładniej aniżeli okluzya i adsorbcyą. W niektórych razach bywa ono bardzo silne. Wprowadźmy do rurki eudiometrycznej (fig. 79), w wanience rtęciowej, suchy, czysty amoniak; następnie, za pomocą smoczka, przez dolny koniec rurki, odrobinę wody. Woda chłonie amoniak tak obficie i gwałtownie, że po chwili rtęć podejdzie aż pod górny koniec rurki; nad wodą zostanie zaledwie mała banieczka gazu. Woda pochłania też powietrze, aczkolwiek w stopniu nierównie mniejszym; ogrzana mniej niż zimna. Obecność powietrza w wodzie zwyczajnej łatwo wykazać przez ogrzanie; w temperaturze o wiele niższej od punktu wrzenia pojawiają się na ścianach naczynia liczne perełki powietrza, wypędzonego przez ciepło. To samo można uzyskać przez zmniejszenie ciśnienia w powietrzu otaczającym wodę, np. umieszczając ją pod dzwonem pompy pneumatycznej. Bezwodnik węglowy rozpuszcza się w wodzie i w płynach wodnistych (piwo) bardzo obficie. Ilość gazu pochłoniętego można znakomicie zwiększyć, rozpuszczając go pod ciśnieniem, jak się to czyni przy wyrobie wody sodowej. Rozumie się, że gaz pozostaje w cieczy tylko tak długo, dopóki działa ciśnienie. Woda sodowa, wypuszczona z syfonu, traci szybko nadmiar gazu, zachowując trwale tylko taką jego ilość, jaka odpowiada ciśnieniu bezwodnika węglowego w atmosferze (zdaje się jednak, że i w tym przypadku może zdarzać się „przesycenie”). Tak samo tłómaczy się powstawanie piany na piwie, po odkorkowaniu butelki.

Uwolnienie zupełne cieczy od gazów rozpuszczonych jest rzeczą bardzo trudną. Najprędzej prowadzi do celu długotrwałe gotowanie, zwłaszcza pod ciśnieniem zmniejszonym. Pochłanianie gazu przez ciecz wprowadzoną w zetknięcie z nim odbywa się przy udziale dyfuzji. Gaz wnika w masę cieczy przez powierzchnię, następnie rozchodzi się zwolna w całej masie przez dyfuzję. Ażeby przyspieszyć proces pochłaniania należy wprowadzić gaz w zetknięcie z możliwie wielką powierzchnią cieczy, a zarazem mieszać samą ciecz; osiągniemy to przez silne wstrząsanie, czyli klócenie cieczy z gazem.

Prawa pochłaniania, o których zamierzamy tu mówić, odnoszą się do stanu ustalonej już równowagi, gdy ciecz pochłonęła tyle gazu, ile mogła pochłonąć w danej temperaturze i pod danem ciśnieniem gazowej atmosfery, t. j. gdy nasyciła się gazem. Według prawa odkrytego w roku 1802 przez Henry'ego ilość gazu pochłoniętego przez ciecz jest proporcjonalna do objętości cieczy, jako też do ciśnienia, które tenże sam gaz wywiera na powierzchnię cieczy, po ustaleniu się równowagi.

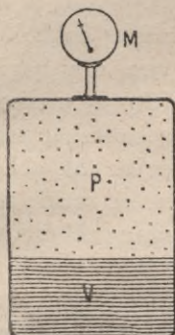


Fig. 81.

Celem objaśnienia tego prawa zwracamy uwagę na dwa główne przypadki, jakie mogą tu zachodzić: a) Atmosfera gazu znajdująca się nad cieczą jest nieograniczona (tak rozpuszcza się np. tlen albo azot atmosferyczny w wodzie); ubytek gazu sprawiony przez pochłonięcie, nie zmienia jego prężności w atmosferze. Gaz rozpuszcza się więc pod stałym ciśnieniem, masa gazu pochłoniętego jest proporcjonalna do tego ciśnienia. b) Zapas gazu jest ograniczony; gaz jest zamknięty nad cieczą w tem samym naczyniu (fig. 81). Jeżeli prężność gazu, natychmiast po wprowadzeniu go do naczynia była $= p'$, natenczas po dokonanej

absorbeyi i ustaleniu się równowagi będzie mniejszą $= p$. Otóż ilość gazu pochłoniętego jest proporcjonalna do tego ciśnienia końcowego p .

Oznaczmy objętość cieczy przez V . Wyraźmy ilość gazu pochłoniętego przez objętość $= v_0$, jakąby on zajmował (po wydobyciu z cieczy) pod ciśnieniem atmosferycznym $= p_0$; prawo Henry'ego można wówczas wyrazić równaniem:

$$v_0 = \beta \cdot V \cdot \frac{p}{p_0}.$$

We wzorze tym $\frac{p}{p_0}$ oznacza ciśnienie, pod którym gaz rozpuścił się, wyrażone w atmosferach; β jest to stały współczynnik proporcjonalności (w tym razie liczba czysta, nie mianowana) zależny od rodzaju cieczy i gazu, jakoteż od ich temperatury. Liczba ta zowie się współczynnikiem rozpuszczalności gazu. Znaczenie jego jest bardzo proste; jest to widocznie stosunek objętości: $\frac{p_0 v_0}{p}$, do objętości cieczy: V .

Otóż jeżeli dany gaz podlega prawu Boyle'go, wówczas, jak wiadomo, $\frac{p_0 v_0}{p}$ wyraża objętość, którą gaz pochłonięty zajmowałby pod ciśnieniem p . Na zasadzie tej uwagi można prawo Henry'ego wypowiedzieć jak następuje: stosunek objętości gazu pochłoniętego, odmierzonej pod tem ciśnieniem, jakie tenże gaz wywiera na ciecz, do objętości cieczy, jest liczbą stałą, zależną od rodzaju cieczy i gazu, tudzież od temperatury, niezależną od ciśnienia, pod którym pochłanianie się odbywa.

Nowsze doświadczenia okazały, że prawo Henry'ego nie jest zupełnie ściśle; mianowicie ono nie stosuje się dokładnie, gdy ciśnienia są wysokie, jakoteż, gdy ciecz pochłania gaz bardzo chciwie (jak np. woda amoniak). Do mieszanin gazowych (powietrze) stosuje się prawo Daltona: każdy składnik rozpuszcza się w cieczy w miarę swego ciśnienia częściowego (Tom I, str. 360), jak gdyby innych składników wcale nie było.

TABLICA SPÓŁCZYNNIKÓW ROZPUSZCZALNOŚCI W WODZIE.

	0°	10°	15°	20°
Wodór	0,0193	0,0193	0,0193	0,0193
Azot	0,0204	0,0161	0,0148	0,0140
Tlen	0,0489	0,0380	0,0342	0,0310
Bezw. węglowy.	1,7967	1,1847	1,0020	0,9014
Amoniak.	1050	813	727	654

115. OSMOZA. Ciecze oddzielone od siebie ścianą, mogą również mieszać się samodzielnie, podobnie jak gazy oddzielone (ust. 112) ścianami lub błonami. Ażeby jednak zmieszanie się nastąpiło potrzeba: 1) żeby obie ciecze były w ogóle zdolne mieszać się ze sobą; 2) żeby ściana, lub błona, oddzielająca je, mogła nasiąkać przynajmniej jedną z tych cieczy. Nie jest rzeczą konieczną, żeby błona była dziurkowatą, wystarczy, żeby mogła przyjmować w siebie ciecz, jak np. gelytyna nasiąka wodą, albo kauczuk dwusiarczkiem węgla.

Zjawisko mieszania się jest w pierwszym rzędzie zależne od rodzaju błony, od jej nasiąkliwości. Pospolicie błona przyjmuje w siebie obie ciecze, poczem oddaje każdą z nich po przeciwnej stronie; jest to istotna dyfuzya przez błonę. Zjawisko to, zwane osmozą jest niemałego znaczenia w przyrodzie organicznej; tą drogą odbywa się wymiana soków w tkankach roślinnych i zwierzęcych.

Nasiąkliwość błon bywa różna wobec rozmaitych cieczy. Z tego powodu oba prądy osmotyczne, przenikające przez błonę, bywają zazwyczaj nierówne, co daje powód do wytwarzania się różnicy ciśnień, po obu stronach, zupełnie jak to opisywaliśmy przy gazach. Tak np. błona pęcherza nasiąka obficie wodą; przyjmuje również alkohol, lecz w ilości nierównie mniejszej. Zawiążmy tedy szczelnie słoik *A* pełen alkoholu (fig. 82) pęcherzem *B*, i wstawmy go do wody (Nollet, 1748 r.). Po kilku godzinach znajdziemy pęcherz silnie wydętym na zewnątrz; jest to skutek przenikania wody przez błonę do wnętrza. Jednocześnie pewna (mniejsza) objętość alkoholu przechodzi na zewnątrz do wody *W*.



Fig. 82.

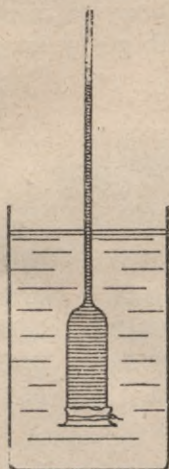


Fig. 83.

W tak zw. osmometrze Dutrocheta (fig. 83) naczynie związane u spodu błoną, przedłużone ku górze wąską szyjką, zawiera jedną ciecz (np. roztwór stężony siarkanu miedziowego); naczynie to zanurza się w drugiej cieczy, np. w wodzie. Zależnie od tego, który z prądów osmotycznych jest obfitszy, ciecz w szyjce będzie rychło podnosić się lub opadać (siarkan miedziowy i inne sole podnoszą się wobec wody). Zrozumiemy jednak, iż mimo obfitej osmozy poziom cieczy w szyjce nie zmieniałby się wcale, gdyby oba prądy były równe (co do objętości przenikającej w pewnym czasie). W każdym razie osmoza ustaje dopiero wtenczas, gdy ciecz po obu stronach ściany dokładnie się wymieszają.

Zjawiska zwyczajnej osmozy nie dały się ująć w ścisłe prawa, albowiem przebieg ich jest zależny od warunku tak nieokreślonego, jak rodzaj błony użytej. Dwa kawałki wycięte z tego samego pęcherza działają częstokroć różnie. Jolly nazwał równoważnikiem osmotycznym tę ilość gramów wody, która wnika przez błonę do roztworu solnego, w zamian za wypłukany na zewnątrz 1 gr. soli. Liczba ta zależy nie tylko od rodzaju błony, lecz nadto od stężenia roztworu. Wartości jej dla różnych soli i błon mogą jednak dać przybliżone wyobrażenie o przebiegu osmozy. Dla błony pęcherza Jolly znalazł następujące liczby: Wodoro-tlenek potasowy 230; siarkan magnowy 12; siarkan miedziowy 10; cukier 7; sól kuchenna 4; alkohol 4; kwas siarkowy 0,4.

Ważnem zastosowaniem osmozy jest t. zw. dializa, sposób wynaleziony przez Grahama, za pomocą którego można oddzielać krystaloidy od kolloidów (ust. 109). Przez błonę kolloidową (zwykle używa się t. zw. papieru pergaminowego) oddzielającą wodę czystą od roztworu zawierającego krystaloidy zmieszane z kolloidami, pierwsze przenikają szybko, kolloidy zaś w bardzo małej ilości. W przemyśle cukrowym używa się dializy do wyciągania cukru ze słabych roztworów soku burakowego.

116. CIŚNIENIE OSMOTYCZNE. Dyfuzyjne rozprzestrzenianie się ciała rozpuszczonego (soli, cukru, wysokoku) w łonie rozpuszczalnika ciełego, posiada wiele cech wspólnych z rozprężaniem się gazu w naczyniu próżnem (albo w naczyniu zawierającym jaki inny gaz). W obu przypadkach równowaga następuje dopiero wtenczas, gdy stężenie (albo gęstość) ciała rozprzestrzeniającego się stanie się zupełnie jednostajnem. Jeżeli gazowi rozprężającemu się zagrozdzimy drogę ścianą nieprzepuszczającą, wówczas, jak wiadomo, on wywiera na nią ciśnienie proporcjonalne do swej gęstości. Doświadczenie okazało, że ciśnienie zupełnie podobne do gazowego, wywierają również cząsteczki ciała rozchodzącego się w rozpuszczalniku, jeżeli się zamknie drogę dyfuzji za pomocą przegrody nieprzenikliwej w obec cząsteczek ciała, ale przepuszczającej rozpuszczalnik; jest to t. zw. ciśnienie osmotyczne.

Zwyczajne błony, jakich się używa do doświadczeń opisanych w poprzedzającym ustępie, przepuszczają wodę, zarówno jak i ciało rozpuszczone w wodzie, jakkolwiek to ostatnie w ilości zazwyczaj mniejszej. W roku 1867 Traube znalazł sposób sporządzania błon wółprzenikliwych, przepuszczających swobodnie wodę a nieprzenikliwych wobec cząsteczek wielu ciał rozpuszczalnych w wodzie. Przekonano się później, że podobną własność posiadają pewne błonki, w żyjących komórkach roślinnych; dzięki tej własności roślina pobiera wodę z gruntu, nie tracąc jednocześnie (przez osmozę) pożywnych ciał, które w komórkach się zawierają. Sztuczną błonę wółprzenikliwą otrzymuje się np. puszczając kroplę wodnego roztworu żelazosinku potasowego $Fe(CN)_6 K_4$ w roztwór wodny siarkanu miedziowego $Cu SO_4$. Sole te tworzą osad stały żelazosinku miedziowego, wydzielający się w kształcie cieniutkiej błonki otaczającej kroplę. Błona ta jest oczywiście nieprzenikliwą wobec obu soli, z których się utworzyła; nadto nie przepuszcza wielu innych ciał, np. cukru. Ponieważ ciśnienie osmotyczne dosięga często wielu atmosfer, przeto, ażeby błonkom takim nadać dostateczną wytrzymałość, Pfeffer wytwarzał je we wnętrzu dziurkowatych ścianek z palonej gliny.

Wyobraźmy sobie naczynie walcowe, (fig. 84), zawierające wodę, w której zanurza się tłok współprzenikliwy, przystający szczelnie do ścian walca. Nad tłokiem znajduje się woda czysta, pod nim wodny roztwór jakiegokolwiek ciała, niezdolnego przeniknąć przez tłok, np. cukru. Nastąpi widocznie osmoza, mocą której woda przenikać będzie pod tłok, unosząc go do góry. Jeżeli zatrzymamy tłok na miejscu, ciśnieniem działającym z zewnątrz, natenczas woda przenikać będzie na dół tylko dopóty, dopóki zwiększona pod tłokiem prężność nie zrównoważy zewnętrznego ciśnienia. Wówczas nastąpi równowaga, której podobieństwo do równowagi zgęszczonego gazu nasuwa się samo przez się: cząsteczki ciała roztworzonego mając w ruchu dyfuzyjnym zagrodzoną drogę do góry, wywierają na tłok ciśnienie.



Fig. 84.

Jeżeli zwiększymy ciśnienie zewnętrzne, tłok obsunie się cokolwiek na dół, dając ujście nadmiarowi wody, a cząsteczki cukru zostaną zgęszczone, podobnie jakby się zgęściły cząsteczki gazu, poczem nastąpi znowu równowaga, pod ciśnieniem zwiększonym.

Prężność, którą w doświadczeniach tego rodzaju objawiają cząsteczki ciała rozpuszczonego, jest to właśnie ciśnienie osmotyczne. Ono staje się tem większem, im bardziej cząsteczki są zgęszczone, t. j. im bardziej stężony jest roztwór *R*.

Do rzeczywistego pomiaru nadaje się lepiej przyrząd urządony nakształt osmometru (fig. 85). Naczynie *R*, mające dno współprzenikliwe, napełnione roztworem, zanurzone jest w wodzie czystej *W*. W szyjce naczynia płyn podnosi się wskutek osmozy do wysokości *R'*, która jest miarą mianometryczną ciśnienia osmotycznego.

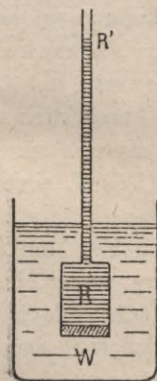


Fig. 85.

W r. 1877 Pfeffer wykonał szereg pomiarów ciśnienia osmotycznego w roztworach wodnych cukru trzcinowego, przy rozmaitych stężeniach i w różnych temperaturach; przyrząd użyty przez niego był podobny do fig. 85. W następującej tabliczce podane są wypadki tych pomiarów. Ciśnienie osmotyczne *p* wyrażone jest w atmosferach; *s* oznacza stężenie roztworu, mianowicie ilość gramów cukru w litrze roztworu:

s	p	$\frac{p}{s}$
9,94	0,704	0,708
19,76	1,337	0,677
39,06	2,739	0,701
57,97	4,046	0,698

Podobne doświadczenia, wykonywane w różnych temperaturach dowiodły, że ciśnienie osmotyczne zwiększa się szybko, gdy temperatura wzrasta. Roztwór cukru o stężeniu 9,94 *gr/litr* okazywał w różnych temperaturach następujące wartości ciśnienia:

t	p	$0,6513 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$
6,8°	0,664	0,668
13,7°	0,687	0,684
22,0°	0,721	0,704
36,0°	0,746	0,737

Nadto przekonano się, że wartość ciśnienia osmotycznego nie zależy od rodzaju błony użytej w doświadczeniu, byleby błona była istotnie zupełnie nieprzenikliwą wobec cząsteczek ciała rozpuszczonego. Nakoniec, ciśnienie osmotyczne nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika, pod warunkiem, żeby rozpuszczalnik nie zmieniał chemicznej budowy cząsteczek, np. nie sprawiał rozszczepiania się (dysocjacji) cząsteczek na cząsteczki prostsze a. liczniejsze.

Ciśnienie osmotyczne jest tym sposobem wielkością cechującą ciało będące w roztworze, ono zależy jedynie od stopnia rozdrobnienia (od stężenia ciała), tudzież od temperatury; w podobny sposób ciśnienie gazów, które moglibyśmy nazwać roztworami rozcieńczonymi materyi w próżni, zależy również tylko od stopnia rozdrobnienia (gęstości) i od temperatury.

117. PRAWA VAN'T HOFFA. Podobieństwo ciśnienia osmotycznego do prężności gazów uwydatnił i pogłębił w r. 1885 van't Hoff wykazując, na podstawie doświadczeń Pfeffera, że te dwie wielkości, z pozoru tak różnorodne, podlegają nietylko podobnym, lecz wprost tym samym prawom — prawom Boyle'go, Charles'a i Avogadra. Dostrzeżenie to stało się podstawą nowoczesnej teorii roztworów. Wszelako te trzy prawa zasadnicze stosują się, jak wiemy, tylko do gazów niezbyt zgęszczonych; podobnie też w zastosowaniu do roztworów, one zachowują ważność tylko w roztworach dostatecznie rozcieńczonych.

a) Prawo Boyleg'o. Ciśnienie osmotyczne, w pewnej danej temperaturze, jest wprost proporcjonalne do stężenia roztworu. (Prężność gazu w pewnej danej temperaturze jest wprost proporcjonalna do gęstości). Prawo to stwierdza pierwsza z tablic, podanych w poprzedzającym ustępie, zawierających wypadki doświadczeń Pfeffera nad roztworami cukru różnego stężenia; istotnie w granicach dokładności pomiarów, stosunek $\frac{p}{s}$ ciśnienia osmotycznego do stężenia okazuje się stałym.

b) Prawo Charles'a. Ciśnienie osmotyczne roztworu o pewnym danym stężeniu, wzrasta proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej. (Prężność każdego gazu, ogrzewanego w objętości stałej, wzrasta przy ogrzaniu o stopień o $\frac{1}{273}$ prężności odpowiadającej temperaturze topniejącego lodu). Druga tablica Pfeffera stwierdza to prawo z dostateczną dokładnością.

c) Prawo Avogadra. Roztwory różnych ciał zawierające w jednakowych objętościach tę samą liczbę cząsteczek (mające jednakowe stężenia cząsteczkowe, str. 73), objawiają w tej samej temperaturze to samo ciśnienie osmotyczne, równe prężności gazu, zawierającego taką samą liczbę cząsteczek w tejże objętości i temperaturze. (Różne gazy i pary, zawierające w jednakowych objętościach tę samą liczbę cząsteczek, posiadają w tej samej temperaturze tę samą prężność). Prawo to, uwydatniające najdobitniej podobieństwo ciśnienia osmotycznego do prężności gazów, stwierdza w zupełności druga tablica (ust. poprz.) Pfeffera zawierająca ciśnienia osmotyczne, w różnych temperaturach, wodnego roztworu cukru, o stężeniu 9,44 gr./litr. Cząsteczka gramowa cukru trzcinowego $C_{12}H_{22}O_{11}$ waży: $12 \times 11,91 + 22 \times 1 + 11 \times 15,88 = 339,6$ gr. Roztwór uważany zawiera tedy w każdym litrze $\frac{9,44}{339,6} = 0,02927$ cząsteczki gramowej. Jeżeli prawo Avogadra stosuje się do roztworów, natenczas ciśnienie osmotyczne powinno mieć wartość równą prężności gazu, zawierającego w litrze 0,02927 cząsteczki gramowej.

Wiadomo, że prężność jakiegokolwiek gazu, lub pary, zawierającego jedną cząsteczkę gramową w objętości v litrów, wyraża się wzorem (ust. 15, str. 32).

$$p = 22,25 \frac{1 + \frac{t}{273}}{v} \text{ atmosfer.}$$

Jeżeli oznaczymy przez n liczbę cząsteczek gramowych w jednym litrze, więc $n = \frac{1}{v}$, wówczas będzie:

$$(1) \quad p = 22,25 \cdot n \cdot \left(1 + \frac{t}{273}\right) \text{ atmosfer.}$$

Położmy tu $n = 0,02927$, otrzymamy

$$p = 0,6513 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Wyrażenie to, jak się poprzednio okazało, przedstawia z dostateczną dokładnością ciśnienie osmotyczne cukru, w różnych temperaturach.

Wzór (1) napisany pierwotnie dla gazów, przedstawia tedy zarazem ciśnienie osmotyczne roztworu jakiegokolwiek ciała, byle w dostatecznym rozcieńczeniu. Trudność w jego zastosowaniu zachodzi tylko wtenczas, gdy cząsteczki ciała rozpadają się w roztworze, w większej lub mniejszej liczbie, na cząsteczki prostsze; wtenczas bowiem nie wiemy naprzód ile wynosi liczba n cząsteczek rozpuszczonych. Dysocjacyę tego rodzaju okazują wszystkie roztwory (zwłaszcza wodne), przewodzące prąd elektryczny (elektrolity); liczba cząsteczek w rozcieńczonych roztworach tych ciał bywa blisko dwa razy większa od tej, którą odważyliśmy w celu sporządzenia roztworu (tłómaczy się to rozkładem niemal wszystkich cząsteczek na dwa t. zw. jony).

118. ZASTOSOWANIA. I. TEORYA DYFUZYI. W roztworze jeszcze nie wymieszany są miejsca o większem stężeniu, inne o mniejszem. W pierwszych ciśnienie osmotyczne jest większe, ono to sprawia ruch cząsteczek w stronę ciśnienia mniejszego. Podobnie odbywa się wyrównanie gęstości w gazie niejednostajnie zgęszczonym, pod wpływem różnic prężności. Mimo wielkich sił działających na cząsteczki dyfuzya jest procesem nader powolnym, albowiem tarcie jakie działa na cząsteczki przeciskające się wśród cząsteczek rozpuszczalnika jest, wskutek ich małości, niezmiernie wielkie. Aby ocenić wielkość tego oporu dość przypomnieć sobie, jak wolno osiada bardzo mialki pyłek, zawieszony w wodzie.

119. 2. PAROWANIE ROZTWORÓW. Wyobraźmy sobie dwa osmometry (fig. 86) R_1, R_2 , o dnach wólp-przenikliwych, napełnione roztworami rozcieńczonymi



Fig. 86.

dwu różnych ciał (nielotnych) w tym samym rozpuszczalniku. Przyjmijmy, że stężenia cząsteczkowe obu roztworów są jednakowe (w każdym n cząsteczek gramowych na litr). Wówczas ciśnienia osmotyczne będą również jednakowe (ust. 117 c); w obu osmometrach ciecz wznie się do tej samej wysokości $A_1 R_1 = A_2 R_2 = z$, gdyż, z powodu wielkiego rozcieńczenia, można przyjąć, że oba roztwory mają tę samą gęstość $= d$, nie wiele różną od gęstości czystego rozpuszczalnika. Są to wysokości dość znaczne, albowiem w roztworze o stężeniu: 1 cząsteczka gramowa na litr, w temperaturze 0° , ciśnienie osmotyczne posiada wartość $p = 22\frac{1}{2} \text{ atm.}$ (wzór 1).

Obydwa osmometry ustawione są, jak okazuje rysunek, wewnątrz zamkniętego naczynia C , w którym u spodu znajduje się rozpuszczalnik czysty W , po nad nim jego para. Po ustaleniu się równowagi termodynamicznej, prężność pary w poziomie $A_1 A_2$ musi być równą prężności pary nasyconej $= P_1$ nad jednym lub drugim roztworem, gdyby bowiem nie była, mielibyśmy parowanie, albo skraplanie się na powierzchni roztworów w szybkach osmometrów. W poziomie $B_1 B_2$ natomiast prężność musi równać się prężności pary nasyconej rozpuszczalnika czystego $= P$. Otóż prężność P jest większa od P_1 o tyle, ile wynosi ciśnienie słupa pary o wysokości $A_1 R_1$ lub $A_2 R_2$. Znajdujemy tym sposobem uzasadnienie praw Raoult'a (ust. 55) dotyczących się parowania roztworów. Prężność pary P_1 nad roztworem jest mniejsza aniżeli nad rozpuszczalnikiem czystym. Roztwory różnych ciał w tym samym rozpuszczalniku mają jednakowe prężności par, jeżeli ich stężenia cząsteczkowe są równe.

Celem obliczenia różnicy $P - P_1$ oznaczmy wysokość słupa $A_1 R_1$ lub $A_2 R_2$ przez z , gęstość pary w naczyniu C , (z pominięciem małych różnic w różnych poziomach) przez Δ ; wówczas będzie według znanego prawa hydrostatycznego:

$$P - P_1 = z \Delta g.$$

Z drugiej strony znowu, ciśnienie osmotyczne obu roztworów wynosi, według wzoru (1):

$$p = 22,25 n \left(1 + \frac{t}{273} \right) A, \quad (A \text{ oznacza ciśnienie atmosfery}).$$

To samo ciśnienie p , wyrażone przez wysokość słupa cieczy $A_1 R_1$ lub $A_2 R_2$, przedstawia się wzorem hydrostatycznym: $p = z dg$. Z porównania obu wzorów poprzedzających wypada: $z = 22,25 \frac{nA}{dg} \left(1 + \frac{t}{273} \right)$; ostatecznie będzie więc:

$$(2) \quad P - P_1 = 22,25 \frac{n \Delta A}{d} \left(1 + \frac{t}{273} \right).$$

Gęstość pary Δ możemy znowu obliczyć z pomocą wzoru (1), który przecież stosuje się nie tylko do roztworów, lecz także do gazów i par. Gęstość Δ oznacza liczbę gramów pary w litrze; niechaj μ' będzie ciężarem cząsteczkowym rozpuszczalnika, wtedy $\frac{\Delta}{\mu'}$ oznaczać będzie liczbę cząsteczek gramowych w litrze pary np. n' . Będzie wtenczas $\Delta = \mu' n'$; podstawivszy tu za n' wartość wziętą z wzoru (1), mianowicie: $n' = \frac{P}{22,25 \left(1 + \frac{t}{273}\right) A}$, znajdziemy:

$$P - P_1 = \frac{n \mu' P}{d}, \quad \text{albo} \quad \frac{P - P_1}{P} = \frac{n \mu'}{d}.$$

Zważywszy nakoniec, że $d : \mu'$ oznacza liczbę cząsteczek gramowych rozpuszczalnika ciekłego w litrze, którą oznaczymy przez n_1 , otrzymamy ostatecznie:

$$(3) \quad \frac{P - P_1}{P} = \frac{n}{n_1},$$

t. j. różnica prężności par rozpuszczalnika czystego i roztworu ma się do prężności pary rozpuszczalnika czystego, jak liczba cząsteczek ciała rozpuszczonego do liczby cząsteczek rozpuszczalnika — niezależnie od tego jakie ciało znajduje się w roztworze. Znając zmniejszenie prężności pary można obliczyć odpowiednie podwyższenie τ temperatury wrzenia, jeżeli się wie, jaki wpływ wywiera, w danym rozpuszczalniku, zmiana ciśnienia na wysokość temperatury wrzenia (por. zadanie 197).

120. 3. KRZEPNIĘCIE ROZTWORÓW. Z poprzedzającego wyniku natychmiast prawo Raoult'a tyżące się zamarzania roztworów (ust. 39). Wyobraźmy sobie roztwór R , (fig. 87) w części skrzepły (na czysty lód L , ogólnie mówiąc na czysty rozpuszczalnik w stanie stałym) zamknięty w naczyniu, w którym obok R i L znajduje się tylko para rozpuszczalnika P . Temperatura, w której ciała te będą w równowadze termodynamicznej obok siebie, jest to właśnie temperatura krzepnięcia roztworu. Para wydziela się zarówno z roztworu, jak i z lodu czystego. W temperaturze równowagi, w temperaturze krzepnięcia, prężność pary nad roztworem musi mieć tę samą wartość jak nad lodem czystym. Jednakowoż prężność pary nad roztworem, jak przekonaliśmy się poprzednio, zależy tylko od

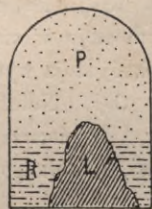


Fig. 87.

stężenia cząsteczkowego, a nie zależy od rodzaju rozpuszczonego ciała. Gdybyśmy tedy zastąpili dany roztwór, roztworem innego ciała, o tem samym stężeniu cząsteczkowym, równowaga z parą, a przeto i z lodem pozostałaby nienaruszoną. Z tego wypada prawo przytoczone w ust. 39, iż równocząsteczkowe roztwory różnych ciał w tym samym rozpuszczalniku krzepną w tej samej temperaturze.

Z A D A N I A.

184) W pionowym słoju, o przekroju 30 cm^2 , napełnionym wodą do wysokości 50 cm , znajduje się na dnie ciągle stężony roztwór soli kuchennej, u góry woda czysta. Obliczyć ile soli przenika w ciągu doby przez słój na zewnątrz, wiedząc, że ciężar właściwy stężonego roztworu soli jest 1,29, jego skład 35,9 soli : 100 wody.

Odp. Stężenie na dnie $= 0,341 \text{ gr/cm}^3$. Szukana ilość soli $= 0,0000123 \times \times \frac{0,341 - 0}{50} \times 30 \times 60 \times 60 \times 24 = 0,217 \text{ gr}$.

185) Na dnie głębokiej sztolni wywięzuje się z ziemi bezwodnik węglowy. Ile wynoszą ciśnienia częściowe powietrza i bezwodnika w wysokości równej trzeciej części głębokości sztolni, licząc od dna w górę?

Odp. Powietrze $\frac{1}{3} \text{ atm}$; bezwodnik $\frac{2}{3} \text{ atm}$.

186) Na dno bardzo wysokiego pionowego słoja, napełnionego wodą, wrzucono kryształy siarkanu miedziowego. Obliczyć jaką wartość uzyska stężenie roztworu, po upływie roku, w warstwach odległych od dna o 10, 20, 30 *cm*. (Rozwiązać z pomocą krzywej na fig. 75).

Odp. Krzywa dyfuzyjna daje nam rozmieszczenie stężeń po upływie czasu $1/k = 4,8225 \text{ dni}$. Po upływie roku (365 dni) każda wartość stężenia

przeniknie do warstwy $\sqrt{\frac{365}{4,8225}} = 8,7$ razy wyższej od tej w której była po upływie 4,8225 dni. W wysokościach 10, 20, 30 *cm*. stężenie będzie takie, jakie było po upływie 4,8225 dni w wysokościach 1,15; 2,3; 3,45 *cm*. Znajdziemy więc: 42^o/_o, 10^o/_o i 1,5^o/_o stężenia roztworu nasyconego.

187) Ile gramów siarkanu miedziowego bezwodnego rozpuszcza się w tym słoju w ciągu godziny, po upływie 4,8225 dni, ile po upływie roku? Przekrój słoja wynosi 50 cm^2 ; stężenie roztworu nasyconego $= 0,244 \text{ gr/cm}^3$:

Odp. Należy naprzód obliczyć spad stężenia na dnie w obu tych terminach. W pierwszym z nich spad wyraża się przez pochylenie krzywej dyfuzyjnej, u dolnego jej końca, do osi pionowej. Styczna wykreślona tamże, przecina oś pionową w wysokości: 1,7725 *cm*; zatem spad wynosi $\frac{0,244}{1,773} =$

$= 0,1376 \text{ gr/cm}^3$. Szukana ilość soli będzie: $0,0000024 \times 0,1376 \times 50 \times 3600 = 59 \text{ miligr.}$; po upływie roku 8,7 razy mniej.

188) Przyjąwszy, że średnia temperatura powierzchni ziemi wynosi 15° , geologiczny spad temperatury od wnętrza ku powierzchni $= 0,00033 \text{ stopn./cm.}$, przewodnictwo termometryczne ziemi $\kappa = 0,01 \text{ cm}^2/\text{sek.}$, obliczyć temperaturę w głębokości 10 km. i 100 km., w założeniu, że cała ziemia miała pierwotnie temperaturę 4000° i że temperatura ta panuje także obecnie w wielkiej głębokości.

Odp. Krzywa dyfuzyjna przedstawia rozmieszczenie temperatur po upływie 100 sek. od chwili gdy oziębienie do 15° zaczęło przenikać do wnętrza. Spad temperatury wynosił wówczas $(4000 - 15) \cdot 1,7725 = 2247 \text{ stopn./cm.}$; ażeby zmniejszył się do obecnej wartości $0,00033 \text{ stopn./cm.}$ na to było potrzeba czasu: $100 \cdot (2247)^2 / (0,00033)^2 = 4,63 \times 10^{15} \text{ sek}$ (jak w ust. 68) Temperatura panująca obecnie w głębokości 10 km jest taka, jaka po upływie 100 sek. znajdowała się w głębokości $= 10 \sqrt{100 : 4,63 \times 10^{15}} \text{ km.} = 0,147 \text{ cm.}$ Krzywa dyfuzyjna wskazuje w tej głębokości liczbę 91,6%. Zatem temperatura szukana $= 4000 - 0,916 (4000 - 15) = 350^\circ$. W głębokości 100 km. znajdziemy 2800° .

189) Słój pionowy, bardzo wysoki, napełniony jest do połowy wysokości bezwodnikiem węglowym, w temperaturze 0° , pod ciśnieniem atmosferycznym; górna połowa słoja zawiera powietrze. Obliczyć ciśnienie częściowe bezwodnika, jakie wytworzy się, wskutek dyfuzyi, po upływie 10 minut, w warstwie leżącej po środku słoja, tudzież 10 cm. nad nią i 10 cm. pod nią.

Odp. 0,5 atm.; 0,22 atm.; 0,72 atm.

190) Ile bezwodnika węglowego rozpuści się w litrze wody, pod ciśnieniem 5 atm., w temperaturze 15° .

Odp. 5,01 l., odmierzonych pod ciśnieniem atmosfery.

191) Przyjąwszy, że skład powietrza, na objętość, jest 21 tlenu : 79 azotu, obliczyć ilość powietrza rozpuszczonego w litrze wody pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 15° , tudzież wskazać skład powietrza rozpuszczonego.

Odp. $18,9 \text{ cm}^3$; skład 38 : 62.

192) Litr wody, nasycony powietrzem w temperaturze 0° , ogrzewa się na otwartem powietrzu do 20° . Ile powietrza ujdzie z wody?

Odp. $8,8 \text{ cm}^3$.

193) Do faszki o pojemności 10 l., zawierającej 5 l. wody przegotowanej (15°), wprowadzono bezwodnik węglowy, pod ciśnieniem atmosferycznym, poczem natychmiast zakorkowano faszkę i wyklócono dokładnie jej zawartość. Ile bezwodnika pochłonęła woda; jaką prężność posiada gaz pozostały?

Odp. $2,5025 \text{ l.}$; $0,4995 \text{ atm.}$

194) Jaka prężność będzie w tej flaszcze po ogrzaniu do 20°?

Odp. 0,526 atm. + prężność pary wodnej.

195) Obliczyć ciśnienie osmotyczne w roztworze zawierającym 20 gr. cukru w litrze roztworu, w temperaturze 15°.

Odp. 1,4 atm.

196) Jakie stężenie powinien mieć roztwór gliceryny (cięż. cząst. 91,37) ażeby rozpuszczalnik nie przenikał z niego do powyższego roztworu cukru, gdy oba roztwory są przedzielone ścianą wpółprzenikliwą?

Odp. 5,4 gr. w litrze.

197) Wychodząc z wzoru (2) w ust. 119, na zmniejszenie prężności pary roztworu, wyprowadzić wzór van't Hoffa, podany na str. 119 (ust. 55) na podwyższenie temperatury wrzenia.

Odp. Jeżeli rozpuszczalnik czysty wrze pod ciśnieniem P w temperaturze t , a pod ciśnieniem cokolwiek mniejszem P_1 w temperaturze $t - \tau$, natenczas nawzajem, zmniejszenie prężności pary do wartości P_1 (wskutek rozpuszczenia soli) podniesie temperaturę wrzenia do $t + \tau$. Ażeby znaleźć stosunek $(P - P_1)/\tau$ należy zastosować twierdzenie Carnota w taki sposób jak w zadaniu 168. Znajdziemy:

$$\frac{P - P_1}{\tau} \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{d} \right) = \frac{JL}{t + 273},$$
 gdzie Δ i d oznaczają

gęstości pary i cieczy, L ciepło parowania rozpuszczalnika, J równoważnik dynamiczny ciepła. Opuściwszy objętość właściwą cieczy $1/d$, jako bardzo małą, w porównaniu z $1/\Delta$, wstawiamy $P - P_1$ do wzoru (2) i otrzymujemy $\tau =$

$$= \frac{22,25 n A}{273 d J L} (t + 273)^2.$$
 Podstawiając tu $J = 42700$, $A = 1033,2$, $d = m'$,

$n = 1000 \cdot \frac{m}{\mu}$ znajdziemy

$$\tau = \frac{22250 \cdot 1033,2}{273 \cdot 42700} \frac{m}{m'} \frac{(t + 273)^2}{\mu L}.$$

Wartość współczynnika jest 1,97, czyli okrągło 2.

ROZDZIAŁ X.

SPÓJNOŚĆ. PRZYLEGANIE.

121. SPÓJNOŚĆ. Nadmieniliśmy już w ust. 97, że cząsteczki, z których złożoną jest wszelka materya, przyciągają się wzajemnie, ilekroć zbliżą się na odległość dostatecznie małą. Odległość tę można w przybliżeniu ocenić, jak to okazaliśmy w ust. 107. Obliczenia tego rodzaju są wprawdzie bardzo niecisłe, to jednakże można twierdzić na pewne, że w odległości $\frac{1}{100}$ albo $\frac{1}{1000}$ milimetra działanie sił cząsteczkowych jest zero, a w każdym razie niezmiernie małe; natomiast w odległości kilku, albo kilkudziesięciu ($\mu\mu$) staje się już znacznem, poczem, przy dalszem zbliżaniu się cząsteczek, dochodzi zapewne do natężeń potężnych.

Łatwo więc zrozumieć, że ciała stałe, których masa jest najbardziej zwarta i gęsta, okazują też największą spójność; wyrazem jej jest wytrzymałość wobec działań zewnętrznych. Spójność (kohezya) jest to ta własność materyi, na mocy której cząstki nie rozsypują się, lecz zostają w łączności nawet wówczas, gdy zewnętrzne działania usiłują je rozdzielić. Po rozerwaniu zaś, gdy obie części oddaliły się, choćby na $\frac{1}{1000}$ mm, łączność wszelka ustaje. W niektórych razach (wosk, ołów świeżo rozcięty, żelazo ogrzane do czerwoności) można tę łączność przywrócić przez silne przyciśnięcie do siebie części rozerwanych.

Objawy te świadczą wyraźnie, że spójność polega na działaniu sił cząsteczkowych. Nie można ich wytłómaczyć wzajemnem ciężeniem (grawitacyą) ku sobie części ciała, albowiem w ciałach małych rozmiarów grawitacya wzajemna części jest niezmiernie mała w porównaniu z temi siłami, które są potrzebne do rozerwania. Grawitacya działa na znaczne odległości, spójność tylko w nader małych; pierwsza jest proporcjonalna do iloczynu mas działających, druga raczej do wielkości powierz-

chni, na której ciała przylegają do siebie. W bryłach bardzo wielkich natomiast (ziemia, planety) grawitacya ma znaczenie przeważne, spójność podrzędne. Pomyślny istotnie mały kamyk, powiększony do rozmiarów ziemi, dajmy nato 10^8 razy. Masy jego części składowych będą wtenczas 10^{24} razy większe, ich iloczyn 10^{48} razy, podczas gdy przekrój urośnie tylko 10^{16} razy. Ażeby rozerwać tak wielką bryłę należałoby liczyć się w pierwszym rzędzie z wzajemnem ciążeniem, podczas gdy w małym kamieniu działa niemal wyłącznie spójność.



Fig. 88.



Fig. 89.



Fig. 90.

Spójność działa również w cieczech. Do rozerwania słupa cieczy potrzeba również pewnej siły. Wiadomo np., że w barometrach starannie wygotowanych słup rtęci przylega niekiedy do zamkniętego końca rurki i odpada dopiero po silnem wstrząśnieniu; jest to przykład cieczy napiętej. Spójnością cieczy tłómaczą się także zjawiska opóźnionego wrzenia (str. 84), krople zawieszona na ciele wyjętem z cieczy (fig. 88) i t. p. Godne uwagi są objawy spójności cieczy poruszającej się, np. żyły wodnej wypływającej swobodnie przez otwór w dnie naczynia. Na pewną odległość od otworu ciecz tworzy jednolity szklisty pręcik (fig. 89), zwięzający się cokolwiek — wskutek przyspieszonego ruchu, który sprawia, iż cząstki oddalają się od siebie coraz więcej — poczem rozpryska się na krople większe, przedzielone malutkimi, drgające naksztalt elipsoidy, wydłużającej się raz w kierunku pionowym, następnie spłaszczającej się sferoidalnie. Fig. 90 wyobraża kształt żyły wodnej, trafiającej w kierunku pionowym na krążek poziomy, okrągły.

Zwrócona na bok w swym biegu zamienia się na jednolitą, przezroczystą szybę, zagiętą ku dołowi, naksztalt parasola, która dopiero na dolnym brzegu rozpada się na krople. Objawy tego rodzaju zależą przede wszystkim od spójności cieczy.

Spójność cząsteczek cieczy nie czyni żadnej ujmy ich ruchliwości; przeszkodą w ruchliwości mogłoby być tarcie wewnętrzne, siła zgoła różna od spójności, działająca tylko podczas ruchu względnego części cieczy.

122. ENERGIA POWIERZCHOWNA CIECZY. Weźmy pod uwagę cząstkę *A* (fig. 91) położoną w głębi cieczy, zdala od powierzchni. Cząstka tego rodzaju zostaje w równowadze (na ruch cieplny cząsteczek możemy chwilowo nie zważać) pod wpływem sił, jakie na nią wywierają cząstki sąsiednie, rozmieszczone równomiernie dokoła uważanej. Jak wiadomo, w rachunek wchodzi tylko te cząstki, których odległość od *A* jest nie większa jak promień sfery działania; one znajdują się w obrębie kuli *s*.

Cząstka *B*, leżąca na powierzchni, znajduje się widocznie w odmiennych warunkach aniżeli *A*; znajduje się bowiem pod wpływem cząstek o połowę mniej licznych, mianowicie tylko tych, które leżą w obrębie półkuli *s'* mającej taki sam promień jak kula *s*. Stąd wynika, że przeprowadzenie jakiegokolwiek cząstki z wnętrza na powierzchnię cieczy wymaga użycia pracy, albowiem trzeba ją usunąć z pod działania przy-



Fig. 91.

ciągającego cząstek zajmujących jedną połowę sfery działania. Cząstkę taką jak *A* możemy wolno przesuwać we wnętrzu cieczy z miejsca na miejsce, nie natrafiając na żadną przeszkodę ze strony sił cząsteczkowych, albowiem cząstka opuszczając swoje otoczenie, wstępuje w nowe, zupełnie podobne do dawnego. Z chwilą jednakże, gdy zbliżymy się do powierzchni, na odległość równą promieniowi sfery działania, objawi się opór, którego przewyciężenie zużywa pracę. Praca ta nagromadza się w postaci energii potencjalnej, molekularnej, podobnie jak praca użyta na oddalenie ciężaru od ziemi, albo na napięcie sprężyny.

Z tego rozważania wynika, że energia potencjalna cieczy zwiększa się, gdy liczba cząsteczek powierzchniowych wzrasta, a więc gdy powierzchnia cieczy się powiększa. Z powodu niezmiernej małości promienia sfery działania nie stanowi to żadnej różnicy, co do ilości nagromadzonej energii, czy powierzchnia cieczy jest płaska, czy też zakrzywiona — byle nie była tak ostro zarkrzywioną, jak sama sfera działania (co zresztą nigdy się nie zdarzy).

Wiadomo, że każdy układ materyalny, w którym nagromadzono energię potencjalną, użyciem zewnętrznej przemocy (ciężar podniesiony, sprężyna napięta), pozostawiony samemu sobie usiłuje powrócić do pierwotnego ustroju, pozbyć się tej energii. Podobnie i ciecz, zostawiona sama sobie usiłuje wciągnąć do wnętrza cząstki powierzchniowe, stara się zmniejszyć swoją powierzchnię, przynajmniej o tyle, ile to skądinąd jest możliwe. Dążność ta objawia się wyraźnie w kropłach

cieczy, które, o ile są zupełnie swobodne, zbijają się same z siebie w kształt kulisty (kropłe deszczu); pochodzi to stąd, że kula ma mniejszą powierzchnię, aniżeli jaka inna bryła tej samej objętości. Ziarenka śrutu są doskonale kuliste, bo są to skrzeple kropelki sztucznego deszczu z roztopionego metalu.

Rozważmy jeszcze w jakim stosunku energia powierzchniowa cieczy zostaje względem jej spójności. Określimy naprzód spójność ilościowo. Wyobraźmy sobie (wykonać tego doświadczenia nie można, z powodu braku sztywności cieczy) słup cieczy (fig. 92) $aa' dd'$, o przekroju

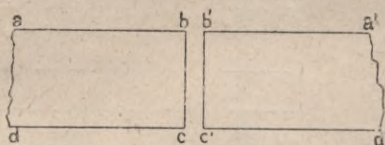


Fig. 92.

$= 1 \text{ cm}^2$. Ażeby słup ten rozzerwać na dwie części, wzdłuż cięcia poprzecznego bc , albo $b'c'$, należałoby użyć pracy, w pewnej ilości $= S$, celem pokonania spójności cząstek. Nazwijmy tę ilość pracy krótko spójnością cieczy. Pracę tę możnaby odzyskać napowrót, gdybyśmy zbliżyli oba cięcia bc i $b'c'$ tak, iżby zlały się znowu z sobą.



Fig. 93.

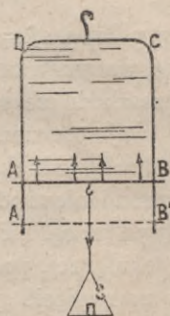


Fig. 94.

Widoczną jest rzeczą, że wskutek rozerwania słupa utworzyły się dwie świeże powierzchnie bc i $b'c'$, mierzące razem 2 cm^2 ; na tym obszarze cząstki wewnętrzne zostały wydobyte na powierzchnię cieczy. Wnosimy stąd, że zwiększenie powierzchni cieczy o 1 cm^2 wymaga użycia pracy równej połowie spójności; o tyleż powiększa się energia powierzchniowa. W całym ustępie poprzedzającym przypuszczaliśmy, że poza granicą cieczy znajduje się próżnia, albo wreszcie powietrze, co w tym razie prawie na jedno wychodzi, gdyż przyciąganie się wzajemne cząstek cieczy i nielicznych cząstek powietrza nie ma znaczenia.

123. NAPIĘCIE POWIERZCHOWNE. Skoro ciecz każda usiłuje sprowadzić swoją powierzchnię do możliwie małych rozmiarów, przeto powierzchnię cieczy można słusznie porównać do napiętej sprężystej błony. Ciecze o tyle lepkie, iżby dawały się wyciągać w cienkie błonki, np. mydliny, okazują to podobieństwo nader wyraźnie. Zanurzmy okrągłą dru-

cianą obrączkę d (fig. 93) w mydliny; po wyjęciu otrzymamy cienką i płaską, dobrze napiętą błonkę. Rzućmy na nią małą pętelkę p , związaną z cienkiej i wiotkiej nici; po przebicciu błonki wewnątrz pętelki nić zostanie wyprężoną, działaniem napięcia otaczającej błony, w równe kółko k .

Nie należy jednak zbyt pohopnie utożsamiać tej błonki płynnej, np. z napiętą błoną kauczukową. Napięcie tej ostatniej jest zmienne, zależne od stopnia rozciągnięcia, podczas gdy napięcie powierzchni cieczy zależy tylko od spójności, a nie od wielkości lub kształtu tej powierzchni. Napięcie kauczuku działa w całej masie, podczas gdy napięcie cieczy, które jest zresztą tylko pozorne, gdyż chodzi tu na prawdę tylko o szczególny objaw spójności, jest sprawą wyłącznie powierzchniową. Błona mydlana posiada nadto dwie powierzchnie; każdej z nich należy przypisać to samo napięcie.

Napięcie powierzchniowe roztworu mydła, albo innej cieczy, dającej się wyciągać w błonki, można zmierzyć bezpośrednio następującym prostym przyrządem. Na czworobocznej drucianej ramce $ABCD$ (fig. 94), której jeden bok stanowi drucik ruchomy AB , napinamy błonkę mydlaną. Jeżeli drucik ten nie będzie przytwierdzony albo obciążony, błonka skurczy się, ciągnąc drucik za sobą do góry. Jest to objaw znanej nam dążności do zmniejszenia powierzchni, do wciągania możliwie wielkiej liczby cząstek powierzchniowych, do wnętrza cieczy. Obciążywszy stosownie szalkę S , przytwierdzoną do ruchomego boku ramki, możemy to napięcie zrównoważyć, a więc zmierzyć. Napięcie powierzchniowe liczyć będziemy jako siłę działającą na jednostkę długości; oznaczymy je literą T . W naszym przyrządzie siła dążąca do podniesienia do góry drutu AB , mającego długość l , wynosi więc $T \cdot l$ po jednej stronie błony; taką samą siłą działa napięcie powierzchni po drugiej stronie. Ogółem więc będzie $2 T l =$ ciężarowi szalki razem z obciążeniem, i drutu samego.

Przez napięcie powierzchniowe daje się łatwo wyrazić praca potrzebna do powiększenia powierzchni cieczy. Przypuśćmy bowiem, że drut AB , do którego błona jest przytwierdzoną, przesuwamy w położenie $A'B'$, o długość $AA' = x$. Siła zewnętrzna, t. j. obciążenie, wykonuje podczas tego ruchu pracę $2 T l \cdot x$; o tyleż powiększa się przeto energia cieczy. Zważywszy jednak, że $2 l x = a$ wyraża zwiększenie powierzchni cieczy (po obu stronach błony), t. j. podwójne pole prostokąta $ABA'B'$, dojdziemy do wniosku, że iloczyn $T \cdot a$ zwiększenia powierzchni cieczy, przez jej napięcie powierzchniowe, wyraża zwiększenie energii powierzchniowej, a zarazem pracę,

jakiej to zwiększenie wymaga. To stosuje się nie tylko do błon ciekłych, lecz do powierzchni wszelkiej cieczy.

Można więc powiedzieć, że napięcie powierzchniowe, liczone, jak wyżej, na jednostkę długości brzegu cieczy jest miarą energii, jaką przedstawia jednostka powierzchni cieczy. Mając zaś na uwadze związek energii powierzchniowej ze spójnością (ust. 122) przekonamy się natychmiast, że napięcie swobodnej powierzchni jakiejkolwiek cieczy jest równe połowie jej spójności. W napięciu powierzchniowym znajdujemy więc prostą a dokładną miarę spójności cieczy.

TABLICA NAPIĘCIA POWIERZCHOWNEGO
w dynach na centymetr.

Rtęć 20°	540	Oliwa 20°	37
Ołów stopiony 326°	430	Dwusiarcz. węgla 20°	32
Woda 0°	78	Nafta 20°	31
„ 20°	75	Alkohol et. 20°	26
„ 100°	59	Eter et. 20°	17

Liczby w powyższej tablicy wskazują, że różne ciecze różnią się bardzo znacznie pod względem spójności. Przy ogrzewaniu spójność maleje; w temperaturze krytycznej staje się równą zeru. Wartości napięcia były mierzone sposobami, o których niżej będzie mowa. Jeden z tych sposobów polega na ważeniu ciężaru kropli (tak wyznacza się spójność metalów stopionych). Fig. 88 przedstawia kroplę w chwili odrywania się. Ciężar kropli q jest wówczas zrównoważony napięciem powierzchniowym na obwodzie szyjki, w miejscu najbardziej zwężonym. Jeżeli r oznacza promień szyjki, wówczas mamy: $q = 2\pi r T$, w czym T oznacza napięcie.

Napięcie zależy od stanu niezmiernie cienkiej warstewki powierzchniowej, zmienia się więc bardzo znacznie, gdy na powierzchni cieczy znajduje się choćby ślad obcego ciała np. tłuszczu. Liczba 540 wyraża napięcie rtęci zupełnie czystej; zwykle znajduje się wartości znacznie niższe, np. 450 i mniej. — Kropla alkoholu puszczone na powierzchnię wody wywołuje burzliwy ruch powierzchni. Woda cofa się wstecz; jeżeli warstwa wody jest płytka, wówczas odkrywa się dno naczynia, jak gdyby powierzchnia wody się rozdarła. Zjawisko to tłumaczy się tem, że napięcie alkoholu jest o wiele mniejsze niż wody; silniejsze napięcie wody porywa jej cząstki wstecz. Kawałek kamfory rzucony na czystą powierzchnię wody pływa szybko w różnych kierunkach; ruchy te zależą również od różnicy napięcia wody i roztworu kamfory.

124. CIŚNIENIE WŁOSKOWATE. Sprężysta błona, napięta na płaskiej, gładkiej podstawie, nie wywiera na nią żadnego ciśnienia. Błona napięta na walcu lub kuli wywiera ciśnienie tem większe, im większe jest jej napięcie, tudzież im mocniej powierzchnia jest zakrzywiona. AB (fig. 95) wyobraża część powierzchni walcowej; CD błonę o napięciu $= T$ (licząc na jednostkę długości brzegu). Długość walca i błony, w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rysunku oznaczamy przez l .

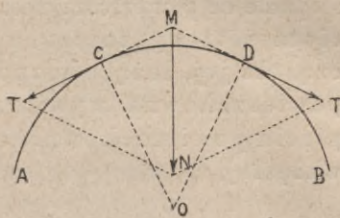


Fig. 95.

Na brzegi C i D działają wtenczas siły w kierunkach stycznych do walca, z których każda $= Tl$. Przenieśmy te siły, stosownie do prawideł statyki, do punktu przecięcia się M , wykreślmy ich wypadkową $= MN$. Jeżeli O oznacza środek koła AB ; CO albo $DO = r$ promienie walca, wówczas znajdziemy (jak w tomie I, str. 455) $MN : MT =$ cięciwa $CD : CO$, albo: siła $MN = Tl (CD/CO)$. Przypuśćmy, że szerokość błony CD jest tak mała, iż zamiast cięciwy można podstawić długość łuku CD ; zważmy nadto, że iloczyn: łuk $CD \times l$ wyraża powierzchnię walca nakrytą błoną, t. j. tę powierzchnię, na którą siła wypadkowa MN działa jako równomierne ciśnienie, wówczas obliczymy łatwo wartość p tego ciśnienia (na jednostkę powierzchni walca) jako $= MN : (l \times CD)$, albo

$$(1) \quad p = \frac{T}{r}.$$

Jeżeli błona jest napięta na kuli, wówczas ciśnienie będzie dwukrotnie większe:

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

albowiem działanie błony w każdym punkcie kuli można zastąpić działaniem dwóch pasków walcowych, krzyżujących się pod kątem prostym, z których każdy wywiera ciśnienie według wzoru (1).

Wreszcie, jeżeli błona jest napięta na powierzchni krzywej, dowolnej postaci, której główne promienie krzywizny, w uważanym punkcie, są r i R , wtenczas

$$(3) \quad p = T \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right).$$

Wszystkie te wzory stosują się również do powierzchniowej warstwy ciał ciekłych, która, jak widzieliśmy, zachowuje się jak błona o równomiernem napięciu T , zależnem od rodzaju cieczy i od temperatury. Na powierzchniach krzywych napięcie to wywołuje ciśnienie działające prostopadle do powierzchni cieczy, zwane ciśnieniem włoskowatym. Jeżeli ciecz jest ograniczona powierzchnią krzywą wówczas na cząstki jej, leżące bezpośrednio pod powierzchnią, warstwa powierzchniowa wywiera ciśnienie proporcjonalne do napięcia powierzchniowego, w kierunku od strony wypukłej ku wklęsłej.

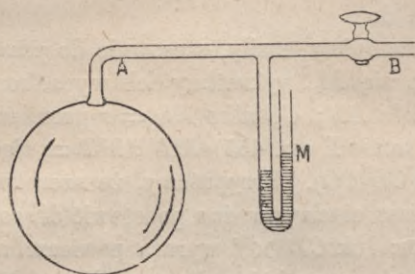


Fig. 96.

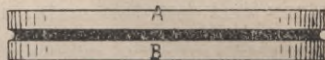


Fig. 97.

Zastosujmy to np. do bańki mydlanej (fig. 96) wydętej na końcu szklanej rurki AB , połączonej z manometrem M . Jeżeli ciśnienie zewnętrzne (atmosferyczne) jest p_0 , wówczas ciśnienie wewnątrz warstewki płynnej, pod powierzchnią zewnętrzną, wypukłą, o promieniu r , będzie $p_0 + \frac{2T}{r}$. Powierzchnia wewnętrzna, wklęsła, wywiera również ciśnienie $\frac{2T}{r}$ (albowiem promienie obu powierzchni różnią się bardzo mało) skierowane ku stronie wklęsłej, działające przeto nie na ciecz, lecz na powietrze zamknięte w bańce. Ogółem ciśnienie wewnątrz bańki będzie $p_0 + \frac{4T}{r}$, a zwyżka wykazana przez manometr: $\frac{4T}{r}$.

Inny przykład ciśnienia włoskowatego objaśnia fig. 97. Dwa krążki A i B , ze szkła albo metalu, ustawione są równoległe do siebie, w małej odległości $= 2r$. W tym celu kładzie się między nie trzy ziarnka piasku o średnicy $= 2r$. Warstewka wody wprowadzona między krążki

przyjmuje około brzegów powierzchnię krzywą, której jeden promień jest r , drugi R różni się niewiele od promienia krążków, wskutek tego jest tak duży, iż $1/R$ można opuścić. Wzór (3) okazuje, że wewnątrz warstewki ciekłej panuje ciśnienie o $\frac{T}{r}$ mniejsze od ciśnienia atmosferycznego. Na całej powierzchni jednego lub drugiego krążka różnica ta czyni: $\frac{T}{r} \cdot R^2 \pi$. Takiej siły należałoby użyć, aby oderwać jeden krążek od drugiego.

Na ciśnieniu włoskowatym polegają także zjawiska wznoszenia się albo zniżenia cieczy w rurkach wązkich (włoskowatych) o czem będzie niżej mowa.

125. PRZYLEGANIE. Czem spójność dla cząstek jednorodnych, tem jest przyleganie (adhezya) dla cząstek dwu różnych ciał. Kropla zawieszona na rurce (fig. 88) albo na pręciku szklanym, dowodzi z jednej strony istnienia spójności cząstek, bez której one rozsypałyby się jak ziarna suchego piasku — z drugiej strony ona świadczy, że są także siły wzajemnego przyciągania się (przyleganie) między cieczą a szkłem. W podobny sposób pyłek roztartej kredy lgnie do tablicy, klej do drzewa i t. p.

Zajmiemy się szczegółowo przyleganiem cieczy do ciał stałych. Za miarę przylegania uważać będziemy ilość pracy, której należałoby użyć ażeby oderwać ciecz od ściany stałej na jednostce pola (podobnie określiliśmy spójność w ust. 122). Oznaczmy tę pracę przez P .

Rozważaliśmy poprzednio energię powierzchniową i napięcie na swobodnej powierzchni cieczy. Jednakowoż jest to rzeczą jasną, że na powierzchni zetknięcia ze ścianą stałą ciecz posiada również pewną energię powierzchniową i pewne napięcie — jakkolwiek one są w ogóle różne od energii i napięcia powierzchni swobodnej. Wnosimy to na tej zasadzie, że wydobyć cząstki z wnętrza cieczy na powierzchnię zetknięcia z ciałem stałym, a więc powiększenie tej powierzchni, wymaga również użycia pracy. Praca ta atoli zależy nietylko od przyciągania się cząstek cieczy, lecz także od sił działających między niemi a ścianą stałą. Praca ta może być ujemną, jeżeli mianowicie przyleganie do ściany przewyższa znacznie spójność; to zależy oczywiście od rodzaju cieczy i od rodzaju ściany.

Dajmy nato, że napięcie cieczy na powierzchni zetknięcia ze ścianą posiada wartość T' ; tyleż wynosi tam energia powierzchniowa na każdej jednostce pola, albowiem zwiększenie powierzchni zetknięcia o jednostkę pola wymaga pracy T' . Jeżeli ciecz taką oderwiemy od ściany, użyciem

pracy P , wówczas utworzy się powierzchnia swobodna o napięciu $= T$, mająca także energię równą T na jednostce pola. Energia powierzchniowa zwiększy się przeto o $T - T'$. W myśl prawa zachowania energii zwiększenie nastąpiło na koszt pracy P . Uwaga ta prowadzi do następującego związku między przyleganiem P , a napięciem na powierzchni zetknięcia:

$$P = T - T', \text{ albo}$$

$$(1) \quad T' = T - P.$$

Przypadek 1. $P = 0$. Ciecz nie przylega wcale do ściany. W tym razie jest $T' = T$; powierzchnia graniczna nie różni się co do napięcia od swobodnej. Przypadek ten zachodzi, jak się zdaje, tylko w stanie sferoidalnym (str. 84), gdy kropla cieczy dotyka się blachy rozżarzonej. Zresztą przyleganie bywa większe lub mniejsze, ale istnieje zawsze.

Przypadek 2. $P < T$. Przyleganie jest liczebnie mniejsze od napięcia powierzchni swobodnej (t. j. od połowy spójności). Napięcie T' na powierzchni granicznej jest w tym razie dodatne. Znaczący to, że ciecz usiłuje zmniejszyć powierzchnię, na której dotyka się ciała stałego, o tyle, o ile inne warunki, np. działanie ciężkości pozwalają. Za przykład może służyć kropla rtęci na poziomej szybie szklanej; nie rozlewa się, lecz zbiera się w sobie, dotykając się szkła na powierzchni możliwie małej.

Gdyby przyleganie było równe napięciu T , wówczas mielibyśmy $T' = 0$. Powierzchnia zetknięcia nie różniłaby się od jakiegokolwiek powierzchni wewnętrznej w cieczy.

Przypadek 3. $P > T$. Napięcie na powierzchni granicznej jest w tym przypadku ujemne. Ciecz usiłuje przylgnąć do ciała stałego na powierzchni możliwie wielkiej, rozlewa się na niem, jak np. woda na czystym (zwłaszcza niezatłuszczonym) szkłe, jak nafta na szkłe, rtęć na złocie lub srebrze. Powiadamy w tym przypadku, iż ciecz zwilża dane ciało stałe.

126. KĄT ZETKNIĘCIA. Od wartości przylegania zależy nietylko napięcie T' na granicy między cieczą a ciałem stałym, lecz także kształt powierzchni swobodnej w pobliżu ściany. W naczyniu dostatecznie obszernem ciecz przedstawia (w stanie równowagi) powierzchnię płaską i poziomą. W pobliżu ścian jednak można zawsze dostrzedz większe lub mniejsze zboczenia, zależne od rodzaju cieczy i naczynia. Powierzchnia rtęci w naczyniu szklanem zniża się w pobliżu ścian (fig. 98), zaokrą-

gła się, wypukłością na zewnątrz, i przecina ścianę pod ostrym kątem. Woda natomiast wspina się po szkłe do góry, dzięki znacznemu przyleganiu; powierzchnia jej (fig. 99) jest wklęsła w pobliżu ściany, przecina ją pod kątem rozwartym.

Kąt, pod którym swobodna powierzchnia cieczy przecina powierzchnię ciała stałego, posiada wartość określoną i stałą, zależną od stosunku spójności cieczy do jej przylegania ku powierzchni ciała stałego. Jest to t. zw. kąt zetknięcia. Weźmy bowiem pod uwagę cząsteczkę cieczy *A* (fig. 98

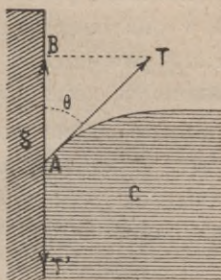


Fig. 98.

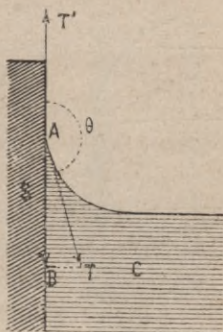


Fig. 99.

albo 99) leżącą na krawędzi przecięcia się swobodnej powierzchni cieczy ze ścianą. Na cząstkę taką działają napięcia *T* i *T'* obydwu powierzchni cieczy, swobodnej i granicznej. Ażeby cząsteczka była w równowadze napięcie $T' = T - P$ (ust. poprz.), działające wzdłuż ściany, powinno być zrównoważone składową (*AB*) napięcia *T*, równoległą do ściany — jak to okazują oba rysunki. Oznaczywszy więc przez θ kąt zetknięcia otrzymamy następujący warunek równowagi:

$$(2) \quad T \cos \theta = T'$$

albo $T \cos \theta = T - P$, skąd wypada:

$$(3) \quad \cos \theta = 1 - \frac{P}{T}$$

Kąt zetknięcia jest ostry albo rozwarty, stosownie do tego, czy $\cos \theta$ jest dodatnie lub ujemne. Wzór ostatni okazuje, że pierwszy przypadek zachodzi, gdy $P < T$; drugi, gdy ciecz zwilża ścianę.

W szczególności znajdziemy: $\theta = 0$, gdy $P = 0$ (stan sferoidalny). Gdy $P = T$, wówczas jest $\theta = 90^\circ$. Kąt zetknięcia równa się 180° gdy $P = 2T$. Jeżeli zaś przyleganie jest tak silne, iż przewyższa spójność samej cieczy, $P > 2T$, wtenczas równowaga staje się w ogóle niemożliwą, albowiem na $\cos \theta$ wypadłaby wartość liczebnie większa od jedności. W tym razie niema wcale kąta zetknięcia, ciecz rozciąga się stopniowo po całej powierzchni ciała stałego (w ten sposób nafta wydobywa się ze zbiorników szklanych w lampach i okrywa z czasem nawet zewnętrzzną ich stronę).

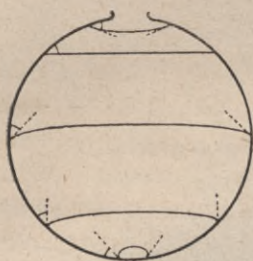


Fig. 100.

Rozumie się zresztą, że kąt zetknięcia nie zależy wcale od tego, czy ściana jest pionowa, lub jakkolwiek pochylona. Objasnia to fig. 100, wyobrażająca kuliste szklane naczynie i kształty powierzchni, jakie przyjmuje rtęć, dolewana w coraz większej ilości.

W zetknięciu ze szkłem woda, alkohol, oliwa i t. p. cieczy zwilżające, mają kąt zetknięcia mało różny od 180° ; rtęć blisko 45° . Alkohol przy stali około 90° . Wartość tego kąta zależy w wysokim stopniu od czystości powierzchni cieczy i ciała stałego. Warstewka ciała obcego, o grubości kilkudziesięciu mikromilimetrów wystarcza, ażeby zakryć całkowicie działanie ściany. Wiemy przecież, że działanie sił cząsteczkowych sięga tylko do niezmiernie małej głębokości; rodzaj cząsteczek położonych w głębi ciała niema żadnego wpływu na zjawiska przylegania.

127. ZJAWISKA WŁOSKOWATOŚCI. Przyleganie cieczy do ciał stałych, jakoteż napięcie powierzchniowe, bywają powodem zjawisk z pozoru sprzecznych z prawami hydrostatyki. Objawy te występują najwydatniej w naczyniach wąskich, np. w rurkach mających otwór szerokości włosa; z tego powodu nazwano je zjawiskami włoskowatości (kapilarnemi).

Zanurzymy do wody koniec rurki szklanej, otwartej z obu stron. Przyleganie do szkła sprawia, iż warstewka wody wznosi się po szkłe do góry, wbrew działaniu ciężkości. Spójność wody samej jest znowu powodem, że za tą warstewką powierzchniową wyciąga się do góry pełny słupek wody. Przyleganie jest to atoli sprawa powierzchniowa, ono działa tylko na granicy wody i szkła. Ciężar podniesionego słupka zależy natomiast od objętości. Jasną jest przeto rzeczą, że wzniesienie znaczniejsze nastąpi tylko wtenczas, gdy objętość słupka będzie mała w stosunku do pola zwilżonej powierzchni szkła — a więc w rurce bardzo wąskiej.

Fig. 101 wyobraża (w przesadnych rozmiarach) rurkę włosowatą, zanurzoną w cieczy zwilżającej. Na granicy między cieczą a ścianą rurki działa napięcie powierzchniowe T' — w tym przypadku ujemne. Znaczy to, iż ciecz usiłuje powiększyć powierzchnię zetknięcia z rurką, tak, jak gdyby na górny brzeg tej powierzchni działała siła T' , na każdą jednostkę długości. Ponieważ obwód tego brzegu mierzy $2\pi R$ jednostek (R oznacza promień rurki), przeto całkowita siła ciągnąca ciecz do góry

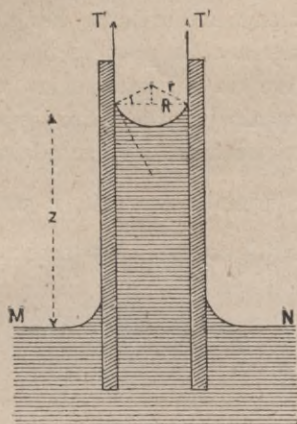


Fig. 101.

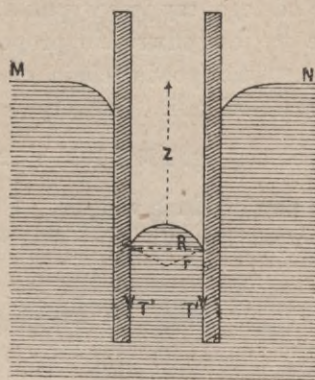


Fig. 102.

jest $2\pi R T'$. Wznoszenie się cieczy ustanie wtenczas, gdy ciężar podniesionego słupka dorówna wspomnianej sile. Oznaczywszy więc przez d gęstość cieczy, przez g natężenie ciężkości, przez z wysokość wzniesienia włosowatego nad powierzchnią płaską i poziomą MN cieczy w naczyniu, znajdziemy następujące równanie równowagi: $2\pi R T' = R^2 \pi d g z$, skąd wypada:

$$z = \frac{2 T'}{d g R}$$

Długość z liczy się tu w tym kierunku, w którym działa ciężkość; wzniesieniu odpowiada więc ujemne z . Okazuje się przeto, że wysokość wzniesienia włosowatego jest odwrotnie proporcjonalna do promienia rurki. Napięcie T' na granicy między cieczą a ścianą można zresztą wyrazić przez napięcie T na powierzchni swobodnej, a to na podstawie równania (2) w poprzedzającym ustępie; znajdziemy wtenczas:

$$(4) \quad z = \frac{2 T \cos \theta}{d g R}$$

Rozumie się, że wzór ten stosuje się także w przypadku dodatnego T' . W tym razie otrzymujemy z dodatne, co oznacza wzniesienie włoskowate, zamiast wzniesienia. Rtęć w rurze szklanej (fig. 102) zniża się pod poziom MN w naczyniu, albowiem ciecz dąży do zmniejszenia powierzchni zetknięcia ze szkłem, napięcie T' ciągnie słupek cieczy na dół.

Do tych samych wypadków można dojść inną drogą, przyczem przekonamy się zarazem, że zjawiska włoskowatości nie stanowią bynajmniej wyjątku od ogólnych praw hydrostatyki. Okazaliśmy w ust. 124, że powierzchnia cieczy wywiera na ciecz ciśnienie dodatne lub ujemne, zależnie od tego, czy jest wypukła lub wklęsła. Na powierzchni kulistej ciśnienie to jest odwrotnie proporcjonalne do jej promienia (wzór 2, ust. 124). Otóż powierzchnia cieczy w wąskiej rurce różni się istotnie bardzo mało od kuli. Oznaczmy jej promień przez r , znajdziemy łatwo (z pomocą fig. 101 i 102) $r = \frac{R}{\cos \theta}$; ujemna wartość r wskazuje przytem powierzchnię wklęsłą. Ciśnienie włoskowate, wywarne na ciecz w rurce wynosi przeto

$$p = \frac{2 T}{r} = \frac{2 T \cos \theta}{R}.$$

Zważywszy, że ono równoważy się ciśnieniem hydrostatycznym $p = z dg$ (tom I, ust. 160), odnajdziemy natychmiast wzór (4)

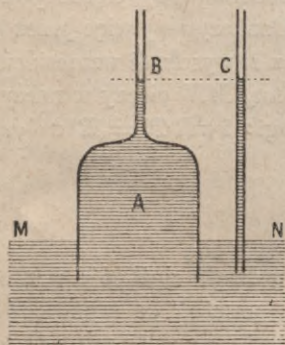


Fig. 103.

W słupku wody wzniesionym w rurce włoskowatej (fig. 101) ciśnienie hydrostatyczne tuż pod powierzchnią jest o p mniejsze od ciśnienia atmosfery; ku dołowi wzrasta, według praw hydrostatyki, a w głębokości z , t. j. w poziomie MN dorównywa ciśnieniu atmosfery. Pod wypukłą powierzchnią rtęci (fig. 102) ciśnienie przewyższa o p ciśnienie atmosfery, panujące w poziomie MN . Przy uwzględnieniu tych ciśnień włoskowatych praw hydrostatyki zachowują tedy zupełną ważność.

Zmiany poziomu w rurkach wąskich, sprawione przez siły cząsteczkowe, są zatem takie same, jakie otrzymalibyśmy w rurach szerokich przez zmniejszenie albo zwiększenie ciśnienia powietrza w rurce o $p = \frac{2 T}{r}$. One zależą zresztą tylko od promienia krzywizny powierzchni cieczy, bez względu na

kształt całego słupa cieczy. Jeżeli np. wciągniemy wodę, przez ssanie, do rury szerokiej *A* (fig. 103) tudzież do jej górnego, włoskowatego zakończenia *B*, natenczas woda utrzyma się sama, bez pomocy ssania, w tej wysokości, do jakiej wzniosłaby się w rurze walcowej *C*, tak samo szerokiej jak *B*.

INNE OBJAWY WŁOSKOWATOŚCI. To co powiedzieliśmy o rurkach włoskowatych stosuje się, przynajmniej w zasadzie, do wąskich naczyń wszelkiego kształtu. Stąd wsiąkanie cieczy w ciała dziurkowane, wznoszenie się wilgoci w murach i t. p.

Uderzający przykład ciśnienia włoskowatego przedstawia fig. 104. Igła stalowa, lekko zatłuszczona dotknięciem palców, położona ostrożnie na powierzchni wody, utrzymuje się, nie tonąc, pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego i ciśnienia włoskowatego wklęsłej powierzchni wody.



Fig. 104.

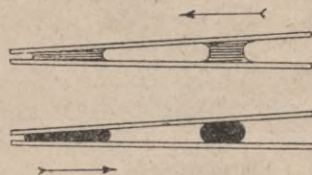


Fig. 105.

Lekkie ciała pływające na wodzie, zbliżają się do siebie żywo, skoro znajdują się w tak małej odległości, iżby powierzchnia wody między nimi wzniosła się, albo zniżyła cokolwiek, jakby w rurce włoskowatej — ciecz powinna zwilżać oba ciała, albo nie zwilżać żadnego. Przekonaliśmy się istotnie, że w rurce włoskowatej zwilżanej, w słupku wzniesionym, ciśnienie jest mniejsze od atmosferycznego; ciśnienie zewnętrzne zgniotłoby więc ściany rurki, gdyby one były dostatecznie podatne. Ciała zaś niezwilżane zbliżają się ku sobie pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego otaczającej cieczy, która wznosi się wyżej zewnątrz nich, aniżeli między nimi (por. fig. 102).

Kropla wody w rurce szklanej stożkowej biegnie ku wierzchołkowi, kropla rtęci posuwa się natomiast ku szerszemu końcowi (fig. 105). Zjawisko to możnaby tłumaczyć przewagą ciśnienia włoskowatego na powierzchni więcej zakrzywionej. Istotną jego przyczyną jest to, że woda, posuwając się ku cieńszemu końcowi rurki, przylega do szkła na powierzchni coraz większej. Kropla rtęci natomiast dąży do zmniejszenia powierzchni przylegania, biegnie przeto ku szerokiemu końcowi.

Zjawiska przylegania i włoskowatości usiłowaliśmy w powyższym wykładzie sprowadzić do działania sił napięcia powierzchniowego, dodatniego lub

ujemnego. Uważny czytelnik dostrzeże jednak łatwo, że w zjawiskach tych przejawia się nader ogólna własność układów materyalnych obdarzonych energią potencjalną: układ dąży do tego położenia (równowagi), w którym jego energia jest najwięcej wyczerpaną. Wznoszenie się wody w rurce włoskowatej, albo wspomniane przed chwilą ruchy kropli, nie inną mają przyczynę, jak spadanie kamienia ku ziemi, albo rozprężanie się zgiętej sprężyny.

128. USTRÓJ KRYSZTALICZNY. Nowa a ważna cecha spójności cząsteczek objawia się w ustroju kryształów. Jest rzeczą prawdopodobną, że spójność nie działa równomiernie na wszystkie strony, albowiem cząsteczki łączące się w ciała stałe układają się niekiedy obok siebie

w sposób geometrycznie prawidłowy, jak gdyby były obdarzone pewną liczbą biegunów silniejszego przyciągania. Ciało stałe, mające taką prawidłową budowę wewnętrzną nazywa się kryształem. Pospolity sposób otrzymywania kryształów polega na wydzielaniu ciała stałego z roztworu (sól, cukier), albo na zamrażaniu cieczy (lód, siarka), albo wreszcie na ścinaniu się par w ciało stałe

(szron). Powstawaniu kryształów sprzyja powolny i spokojny przebieg wydzielania, albowiem wtenczas cząsteczki mogą układać się obok siebie w sposób prawidłowy, wskazany przez kierunki działania sił spójności, a nie zamącony uderzeniami wzajemnymi i spotkaniami, jakie towarzyszą burzliwemu przebiegowi zjawiska.

Kryształy ograniczone są na zewnątrz ścianami płaskimi, przecinającymi się w ostrych krawędziach. Postać zewnętrzna jest atoli cechą drugorzędą kryształów; właściwą ich istotę stanowi prawidłowe wewnętrzne ułożenie cząstek. Kryształ nie przestanie zachowywać się w obec czynników fizycznych (rozszerzalności, załamania światła i t. p.) jako kryształ, jeżeli potłuczemy go na kawałki postaci nieregularnej. Wielkość ścian jest również zależna od przypadkowych warunków wzrostu kryształów. Cechą stałą, albowiem zależną od wewnętrznego ustroju, są natomiast kąty wzajemnego nachylenia ścian; w różnych okazach kryształów danego ciała kąty te są te same, albo co najwięcej zmieniają się w bardzo ciasnych granicach. Wiadomo przecież, że kryształom soli kamiennej, których typową postacią jest sześcián prostokątny (kcestka) można nadać łatwo, przez odlupanie, postać pryzmatów,

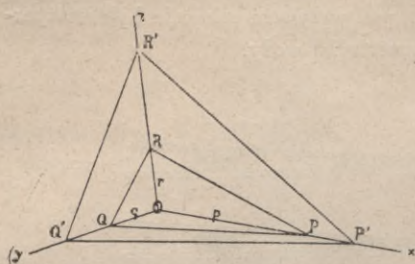


Fig. 106.

albo też płytek prostokątnych. Pod względem krystalograficznym różne te bryły są zupełnie równoważne, bo nie różnią się co do wielkości kątów między ścianami.

Na jednym kryształe pojawia się częstokroć wielka liczba ścian, różnej postaci i wielkości, rozmaicie względem siebie pochylonych. Kierunki ich nie są jednakowoż dowolne, niezależne od siebie. Pomiar kryształów najrozmaitszych ciał wykazały, że bez wyjątku obowiązuje t. zw. prawo wymierności parametrów (Hauy, 1781). Treść jego jest taka: Wybierzmy jakiegokolwiek trzy ściany kryształu jako płaszczyzny spólrzędne, a więc trzy krawędzi ox , oy , oz (fig. 106) w których one się przecinają, jako osi spólrzędne (zazwyczaj nie prostokątne). Położenie jakiejbyś ściany PQR kryształu można wówczas określić przez trzy odcinki (parametry): $OP = p$, $OQ = q$, $OR = r$ — dodatne, lub ujemne — które ściana ta, odpowiednio przedłużona, odcina na osiach. Kierunek ściany zależy widocznie tylko od stosunków tych odcinków; jeżeli bowiem pomnożymy je przez dowolną liczbę n , to otrzymane odcinki np , nq , nr przedstawiać będą parametry ściany równoległej do PQR . W krystalograficznym opisanu kryształu chodzi nam też tylko o kierunki ścian, a nie o odległość ich od punktu O ; wystarczy tedy znać tylko stosunki parametrów.

Wspomniane wyżej prawo wymierności parametrów orzeka, iż na podstawie znanych kierunków czterech ścian, mianowicie trzech płaszczyzn wybranych jako spólrzędne: xOy , yOz , zOx , tudzież czwartej PQR , można wskazać kierunki wszystkich innych ścian, które mogą pojawiać się spólcześnie z tamtymi, na tym samym kryształe. Pomnożmy mianowicie parametry ściany PQR przez jakiegokolwiek liczby wymierne α , β , γ , dodatne lub ujemne, całkowite albo ułamkowe, ale zawsze bardzo proste, np. 2, 3, 5, $\frac{3}{4}$, $-\frac{1}{2}$ i t. p.; między nimi mogą być także liczby nieskończenie wielkie (∞). Otrzymamy tym sposobem nowe trzy odcinki: $p' = \alpha p$, $q' = \beta q$, $r' = \gamma r$, które mogą być parametrami możliwej piątej ściany kryształu. Rozumie się, że te nowe parametry wskazują nam znowu tylko kierunek owej piątej ściany, a niekoniecznie jej istotne położenie na kryształe, które zresztą pod względem krystalograficznym jest bez znaczenia.

Nie jest też rzeczą konieczną, żeby wszystkie ściany, odpowiadające różnym układom liczb α , β , γ rzeczywiście na danym kryształe istniały. Prawo wymierności orzeka tylko to, iż ściana, która istotnie znajduje się na kryształe, przesunięta w razie potrzeby, równoległe do siebie, posiada parametry p' , q' , r' , stojące w stosunkach wymiernych, a zarazem prostych, do odpowiednich parametrów p , q , r , innej dowolnej ściany PQR .

Drugą cechą charakterystyczną większości kryształów, jest większy lub mniejszy stopień symetrii wewnętrznej budowy i zewnętrznej postaci. Są jednak kryształy podlegające prawu wymierności a pozbawione wszelkiej symetrii.

W kryształach spotykamy mianowicie płaszczyzny i osi symetrii. Kryształ jest symetryczny względem płaszczyzny, jeżeli części leżące po obu jej stronach odpowiadają sobie tak, jak obraz w zwierciadle płaskim odpowiada przedmiotowi (chodzi tu znowu tylko o kierunek ścian, a nie o odstęp ich od środka kryształu). Symetria względem osi objawia się wtenczas, gdy po obrocie o kąt mniejszy od 360° widok kryształu powtarza się. Osi symetrii nazywają się dwukrotne, trzykrotne, czterokrotne, lub sześciokrotne, gdy wspomniany kąt obrotu wynosi 180° , 120° , 90° albo 60° ; innych osi symetrii nie ma, albowiem nie dałyby się pogodzić z prawem wymierności.

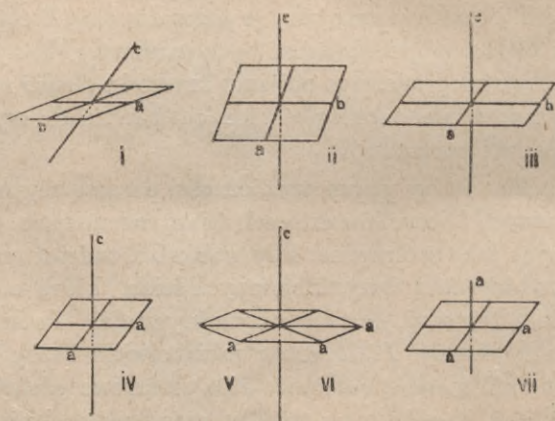


Fig. 107.

Zależnie od liczby i rodzaju płaszczyzn i osi symetrii kryształy dzielą się na trzydzieści dwie grupy, które można sprowadzić do siedmiu typów czyli układów. Odróżnia się mianowicie (porówn. fig. 107): 1) Układ trójskośny (niesymetryczny), bez osi symetrii. 2) Układ jednoskośny (jednosymetryczny), z jedną dwukrotną osią, albo jedną płaszczyzną symetrii. 3) Układ rombowy (różnoosiowy), o trzech różnych dwukrotnych osiach symetrii, wzajemnie prostopadłych, albo trzech takichże płaszczyznach symetrii. 4) Układ kwadratowy (jedno-dwuosiowy), o jednej osi czterokrotnej; obok niej istnieją w niektórych grupach dwie, albo cztery osi dwukrotne w płaszczyźnie prostopad-

dlej. 5) Układ trójboczny; jedna oś symetrii trzykrotnej, niekiedy w połączeniu z trzema, albo sześcioma, do niej prostopadłymi dwukrotnymi. 6) Układ sześcioboczny, o jednej osi sześciokrotnej; obok niej bywają osi dwukrotne, prostopadłe do pierwszej w liczbie sześciu. 7) Układ równoosiowy (regularny), z czterema równymi osiami trzykrotnymi, obok których pojawiają się trzy równe, wzajemnie prostopadłe osi czterokrotne i sześć równych osi dwukrotnych, albo przynajmniej trzy równe osi dwukrotne.

Mając wytłómaczyć, na podstawie teorii molekularnej, zasadnicze prawo wymierności, tudzież wszystkie zdarzające się rodzaje symetrii, należy mieć przedewszystkiem to na względzie, że kryształy okazują w różnych kierunkach różne (w ogóle) zachowanie się wobec czynników fizycznych, czem różnią się od ciał bezpostaciowych (równokierunkowych); jednakże wszystkie proste, wykreślone w kryształach równoległe do jakiegobądź kierunku, są pod każdym względem zupełnie równoważne. Wyobraźmy sobie tedy prostą ox (fig. 108), obsadzoną równomiernie cząsteczkami materii, w równych odstępach a ; podobnie proste oy i oz , pochylone pod dowolnymi kątami do pierwszej, obsadzone w podobny sposób cząsteczkami w odstępach b i c . Poprowadźmy przez każdą cząsteczkę, na każdej z tych prostych, płaszczyznę równoległą do dwu prostych pozostałych, a wszystkie punkty przecięcia się tych trzech szeregów płaszczyzn obsadźmy również cząsteczkami. Otrzymamy tym sposobem najprostszy model wewnętrznego ustroju ciał krystalicznych, t. zw. siatkę trójwymiarową (Bravais, 1849). Za pomocą tego modelu można uwydatnić główne rodzaje symetrii kryształów, jako też zdać sprawę z prawa wymierności parametrów (rysunek wyobraża małą część siatki najogólniejszej, trójskośnej, czyli niesymetrycznej; przez odpowiedni dobór odstępów a , b , c , jakoteż kątów między krawędziami ox , oy , oz , można jej nadać różne stopnie symetrii).

Zważmy naprzód, że jakakolwiek prosta os (fig. 108) poprowadzona przez dwie cząsteczki, przechodzi zarazem przez cały szereg innych i spotyka je w równych odstępach. Jakakolwiek płaszczyzna położona przez trzy cząsteczki przechodzi zarazem przez mnóstwo trójek, podobnie ułożonych. Do każdej takiej prostej można widocznie wykreślić cały szereg równoległych, przechodzących przez równoległe szeregi cząsteczek; podo-

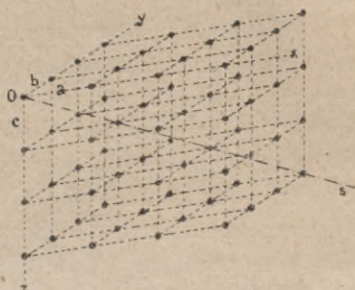


Fig. 108.

nie do każdej płaszczyzny. Proste tego rodzaju, są to możliwe krawędzie kryształu; owe płaszczyzny to są możliwe ściany.

Tym sposobem teoria budowy krystalicznej tlómaczy zupełną równoważność równoległych ścian w każdym kryształcie i równoważność równoległych kierunków. Zarazem ona zdaje sprawę z łupliwości kryształów na blaszki ograniczone równoległymi płaszczyznami. Płaszczyzna łupliwości musi tedy być zawsze możliwą ścianą kryształu; własność tę mają przedewszystkiem te płaszczyzny, które są najgęściej obsadzone cząsteczkami.

Wybermy następnie trzy szeregi cząsteczek w siatce trójwymiarowej, wychodzące z dowolnej cząsteczki, a więc trzy możliwe krawędzie kryształu, jako osi ox , oy , oz , na których mierzyć będziemy parametry ścian. Dostrzeżemy natychmiast, że dowolna ściana kryształu przetnie każdą oś w punkcie, którego odległość od początku osi O (parametr) jest wymierną wielokrotnością odstepu cząsteczek na tejże osi; to zaś jest wyrazem zasadniczego prawa wymierności parametrów, albowiem tym sposobem parametry dwu różnych ścian muszą być względem siebie wymierne.

129. WŁASNOŚCI FIZYCZNE KRYSZTAŁÓW. Powyższa teoria budowy krystalicznej uwydatnia jasno ten fakt zasadniczy, że kryształy są ciałami doskonale jednolitemi, ale zarazem różnokierunkowemi, czyli postaciowemi (tom I, str. 257). Dowolna część kryształu, jakiejkolwiek postaci i wielkości (byle tylko obejmowała bardzo wielką liczbę oczek siatki krystalicznej) zachowuje się wobec wszelkich czynników fizycznych zupełnie tak samo, jak każda inna część podobna, w kryształcie równoległe do niej położona. Ciała różnokierunkowe, bezpostaciowe, nie mają tej różnicy kierunków; możemy je uważać jako zlepki cząstek krystalicznych rozrzuconych bez ładu, skierowanych we wszystkich możliwych kierunkach.

Do ciał różnokierunkowych zbliżają się najwięcej kryształy układu równoosiowego. Jest istotnie szereg czynników fizycznych, w obec których kryształy tego układu nie różnią się wcale od ciał równokierunkowych, mianowicie: przewodzenie ciepła, przewodzenie i pochłanianie światła, ściśliwość, rozszerzalność cieplna, indukcya elektryczna i magnetyczna. Pod innymi jednak względami (np. spójność, sprężystość) objawiają one własności kierunkowe — jak to widzimy na kryształach soli kamiennej, łupliwych w pewnych tylko kierunkach.

Kula wycięta z kryształu soli kamiennej, albo innego kryształu równoosiowego, zachowuje po ogrzaniu kształt kulisty; kryształ należący do któregokolwiek z pozostałych układów zamieniłby się w podobnym

przypadku na elipsoide, o trzech osiach wzajemnie prostopadłych, w ogóle nierównych. Podobne elipsoidy cechują wszystkie własności fizyczne, wymienione wyżej na pierwszym miejscu; w układzie równoosiowym ich osi są równe, są to więc kule.

W kryształach układów: sześciobocznego, trójbocznego i kwadratowego, które posiadają jedną oś główną symetrii (porów. fig. 107) elipsoidy te są obrotowe około tejże właśnie osi. W układzie rombowym osi elipsoid są nierówne, ale równoległe do osi symetrii kryształu. W układzie jednoskośnym istnieje jedna płaszczyzna symetrii; ona jest też płaszczyzną symetrii wszystkich elipsoid, wyrażających wspomniane własności fizyczne. Nakoniec w układzie niesymetrycznym elipsoidy te mają nie tylko nierówne osi, ale nadto każda z nich posiada w ogóle inne położenie.

Wiadomości te możemy streścić w jednym twierdzeniu: symetria krystalograficzna (zewnątrzniej postaci) wskazuje zarazem symetrię kryształu pod względem własności fizycznych.

Z A D A N I A.

198) Z dolnego końca wąskiej rurki (fig. 88) wypływają krople wody. Średnica szyjki zwężonej, w której kropla się odrywa, wynosi 3 mm. Obliczyć ciężar kropli.

Odp. 71 Mgr.

199) Z mydlin, mających napięcie powierzchniowe 80 dyn na cm., wydęto bańkę o średnicy 4 cm. Obliczyć nadwyżkę prężności powietrza w bańce, nad ciśnieniem atmosfery i wyrazić ją w wysokości słupa wody.

Odp. 1,6 mm.

200) Dwa krążki szklane, o średnicy 10 cm., utrzymywane w odstępnie 0,5 mm., za pomocą trzech ziaren piasku, zawierają między sobą warstewkę wody. Obliczyć siłę potrzebną do oderwania jednego krążka od drugiego.

Odp. 240 Gr.

201) Przyjąwszy napięcie swobodnej powierzchni rtęci = 55 Gr na metr bieżący, tudzież kąt zetknięcia ze szkłem = 45°, obliczyć przyleganie rtęci do szkła (P), tudzież napięcie na wspólnej granicy (T').

Odp. $T' = 39$ Gr./m; $P = 158$ ergów na cm^2 .

202) Obliczyć wysokość wzniesienia wody w rurce włoskowatej szklanej, o średnicy 0,1 mm. w świetle, przyjmując kąt zetknięcia = 180°, $T = 75$ dyn/cm.

Odp. 30,6 cm.

203) Górny, otwarty koniec tej rurki łączymy ze zbiornikiem, zawierającym zgęszczone powietrze i zwiększamy ciśnienie do tego stopnia, żeby wierz-

chołek słupka wody wniesionej w rurce został zepchnięty do poziomu wody zewnątrz rurki. Obliczyć potrzebną prężność powietrza.

$$\text{Odp. Zwyżka prężności} = \frac{30,6}{13,6 \cdot 76} \text{ atmosfery.}$$

204) Dwie płaskie płyty, trzymane równoległe do siebie w małym odstępnie $= 2R$, zanurzone są częściowo w cieczy, w położeniu pionowym. Podać wzór ogólny na wysokość z wzniesienia lub zniżenia cieczy między płytami.

$$\text{Odp. } z = \frac{T \cdot \cos \theta}{R \sigma g}$$

205) Rurka włoskowata szklana, zgięta jest nakształt odwróconego lewara (litera U o ramionach nierównych). Znaleźć różnicę wysokości powierzchni wody w obu ramionach: a) gdy w żadnym z ramion woda nie dosięga ujścia rurki; b) gdy przy ujściu ramienia krótszego posiada powierzchnię płaską; c) gdy występuje z ramienia krótszego w kształcie półkuli.

Odp. a) zero; b) $z =$ wysokości wzniesienia w rurce tej samej średnicy; c) $2z$.

206) Pręcik szklany, o przekroju kołowym, zanurzony jest częściowo w wodzie, w położeniu pionowym. Obliczyć ciężar wody wznoszącej się dokoła niego ponad zwierciadłem poziomym wody (jak na fig. 101, po zewnętrznej stronie rurki).

Odp. Ciężar ten jest zrównoważony napięciem T' działającym na wodę z dołu do góry, na całej linii zetknięcia wody ze szkłem. Jeżeli R oznacza promień pręcika, wówczas ciężar ten wynosi $2\pi R T'$ albo $2\pi R T' \cos \theta$.

207) W cieczy o ciężarze właściwym δ , pływa areometr mający ciężar Q i szyjkę walcową, o promieniu R . Znaleźć równanie, wyrażające równowagę, z uwzględnieniem działania włoskowatości.

Odp. Niechaj V oznacza objętość areometru, zanurzoną pod zwierciadłem płaskim. Do góry działa nań parcie cieczy $= V\delta$; na dół ciężar Q i reakcja napięcia włoskowatego $2\pi R T'$, równa ciężarowi cieczy, wzniesionej po brzegach, wiszącej przeto na szyjce. Mamy więc: $V\delta = Q + 2\pi R T'$.

208) Rurka włoskowata, o średnicy zewnętrznej $= 2R$, wewnętrznej $= 2R'$, zawieszona w położeniu pionowym na szalce wagi, zanurza się dolnym końcem w cieczy (ciężar wł. $= \delta$, napięcie na powierzchni zetknięcia z rurką $= T'$) na głębokość Z . Znaleźć jej ciężar pozorny.

Odp. Równa się ciężarowi prawdziwemu, mniej $(R^2 - R'^2) \pi Z \delta + (R + R') 2\pi T'$.

209) Obliczyć zniżenie włoskowate rtęci (20°) w rurce szklanej o średnicy D milimetrów, przyjmując kąt zetknięcia $= 45^\circ$, $T = 540 \text{ dyn/cm}$.

$$\text{Odp. } z = \frac{11,49}{D} \text{ milimetrów.}$$

210) Wyrazić to samo zniżenie przez wysokość $= s$ millimetrów (strzałkę) kopuły rtęciowej w rurce, przyjmując kąt zetknięcia w ogóle różny od 45° .

$$\text{Odp. } z = \frac{65s}{D^2 + 4s^2}$$

211) Jak wielkiego potrzeba ciśnienia, żeby wtłoczyć rtęć do rurki szklanej, o średnicy $\frac{1}{100}$ mm?

$$\text{Odp. } \frac{1149}{769} = 1,5 \text{ atm.}$$

212) W barometrze lewarowym ramię dłuższe posiada średnicę 3 mm. w świetle, średnica ramienia krótszego, otwartego jest 5 mm. Znaleźć poprawkę z powodu zniżenia włoskowatego.

Odp. Wskazuje za mało o 1,5 mm.

213) Eudyometr mierzący 5 mm w świetle, zanurzony w wannie pneumatycznej rtęciowej, zawiera powietrze, zamknięte słupkiem rtęci, wznoszącym się 130 mm nad poziom rtęci w wannie. Obliczyć prężność powietrza zamkniętego, przyjmując ciśnienie atmosferyczne $= 740$ mm.

$$\text{Odp. } 740 - 130 - 2,3 = 607,7 \text{ mm. rt.}$$

res. 00

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



II-341324

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



II-341329

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000278574

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000278494