



~~1578~~

50



CHEMIA FIZYCZNA.

---

Wykłady prof. Dr. J. Zawadzkiego.

---

Zebrał i opacował M. Bomberg.

---

Warszawa, 1916/17.

---

541.1

Nakładem Komisji Wydawn. Tow. "Br. Pomoc. Sł. polit."

---



NR 2901





Świat rzeczywisty, jakim go spostrzegamy za pośrednictwem zmysłów naszych, przedmioty jakie w nim rozróżniemy, zjawiska, jakie w nim obserwujemy, są przedmiotem nauk przyrodniczych. Zoologia, botanika, mineralogia starają się rozpoznać szczegółowe, wyodrębniające cechy oddzielnych przedmiotów; fizyka i chemja stara się ująć ich własności ogólne i wspólne, bada najprostsze składniki przedmiotów i zjawisk i ustala stosunki pomiędzy tymi składnikami, czyli prawa. Prawa, które określają zależność i stosunki między zjawiskami pod względem ilościowym wyrażamy w postaci formuł matematycznych; stąd nazwa nauk ścisłych, dawana fizyce i chemji.

Mówimy zwykle, że fizyka bada tylko takie zmiany ciał i przedmiotów spostrzeganych, które nie sięgają zbyt głęboko, przy których większość własności ciał zostaje niezmienna lub też zmienia się b. nieznacznie w sposób ciągły. w ścisłej zależności od zmiany warunków, podczas, gdy jako wynik reakcji chemicznej, np. połączenia się siarki z żelazem, powstaje ciało nowe, o innych zupełnie własnościach. Jednakowoż zjawiska takie, jak zmiany stanu skupienia, jak rozpuszczanie się ciał, stanowią ogniwo pośrednie pomiędzy chemicznymi i fizycznymi - ścisłe ograniczenie przeprowadzić



się nie da.

Wielu reakcjom chemicznym towarzyszy wydzielanie się ciepła, a zatem i podwyższenie temperatury, od temperatury znów zależy przebieg reakcji, przede wszystkim jej szybkość. Reakcja chemiczna, dająca nam w zwykłych warunkach ciepło, gdy ją w odpowiednich warunkach w t.zw. ogniwach elektrycznych, prowadzimy, dać może energję elektryczną, w ilości pozostającej w określonym stosunku do ilości ciał reagujących i ilości ciepła, jaką ta sama reakcja daje w innych warunkach. Zjawisko takie należy do fizyki i chemji. Moglibyśmy więc powiedzieć, że zadaniem chemji fizycznej jest zbadanie i określenie zależności między własnościami i przemianami fizycznymi i chemicznymi. Takie określenie byłoby zbyt wąskie. Rozwój chemji w latach ostatnich zawdzięczamy zastosowaniu do badania zjawisk chemicznych wyników i metod starszej jej siostry fizyki; fizyka dała chemji prawa gazowe i termodynamikę, podwalinę praw podstawowych mechaniki chemicznej. To też słuszną wydaje się nam zaproponowana niedawno definicja, że chemja fizyczna jest tą gałęzią wiedzy, która stara się złożone zjawiska chemiczne objaśnić za pomocą prostszych fizycznych t.j. sprowadzić je do nich.

W kursie naszym rozróżniamy następujące poddziały: we wstępie zapoznamy się z prawami ogólnymi zjawisk chemicznych oraz z podstawowymi prawami termody-

namiki.

W dziale pierwszym omówimy własności ciał gotowych w różnych stanach skupienia; własności nie tylko ciał czystych, lecz i zmieszanych ze sobą, wreszcie podamy przegląd zależności własności fizycznych ciał od ich składu i budowy chemicznej.

Dział drugi: nauka o powinowactwie chemicznym zajmuje się badaniem praw rządzących tworzeniem się i rozkładem ciał; rozróżniamy tu 2 poddziały: a/ naukę o przemianach materjalnych, b/ o przemianach energii tym przemianom towarzyszących. Energia chemiczna może przemieniać się na cieplną, elektryczną, promienistą; zależnie od tego będziemy w 2 poddziale mówili o termochemji, elektrochemji, fotochemji.

-----oooOooo-----

Metodą podstawową nauk przyrodniczych jest obserwacja, doświadczenie t.j. umyślne spostrzeganie przedmiotów i zmian w świecie zewnętrznym. Niesłychana różnorodność zjawisk i mnogość przedmiotów postawiłoby nas przed zagadnieniem niewykonalnym, gdyby przedmioty te i zjawiska nie znajdowały się w stosunkach powtarzania, analogji i związku przyczynowego, gdyby nie drugi środek, którym rozporządza umysł nasz - teoretyczne szeregowanie i przerabianie materiału, dostarczanego przez zmysły nasze.

Zwykła obserwacja zjawisk takich, jak kolejne następowanie po sobie dnia i nocy, spadanie przedmiotów



opuszczonych na ziemię, wystarcza, by spostrzeżenia wykonane kilkakrotnie, uogólnić na wszystkie podobne przypadki; są jednak zjawiska bardziej złożone, które musimy przede wszystkim rozłożyć na składniki prostsze. Posługujemy się tu eksperymentem. Eksperymentem nazywamy celowe wywoływanie zjawisk przy odpowiednim do celów naszych doborowi warunków zewnętrznych. Tak np. chcąc ustalić wpływ ciśnienia na objętość danej ilości gazu, musimy usunąć wpływ innych czynników, które objętość gazu zmieniać mogą, a więc przeprowadzić doświadczenie w stałej temperaturze. Eksperyment jest środkiem potężnym w rękach chemika, rozwojowi techniki eksperymentalnej zawdzięczamy tak imponujący rozwój fizyki i chemii w latach ostatnich.

Dany przez obserwację i eksperyment materiał doświadczalny opracowujemy, ustalając powtarzające się związki i zależności i wyprowadzając je w formie praw natury. Taką drogą doszła nauka do zasady zachowania energii i wogóle do praw podstawowych termodynamiki. Im do większej ilości zjawisk wyprowadzone prawo przyrody zastosować się daje, tym większa jest jego wartość poznawcza. Stąd olbrzymie znaczenie zasad termodynamiki, które wszystkie wogóle zjawiska obejmują. Ale też zrozumienie dokładne tych zasad i umiejętne ich do poszczególnych przypadków zastosowanie jest pracą b. trudną i do dziś jeszcze nieskonieczoną.

Obok tej powyżej omówionej metody indukcyjnej,

znamy metodę drugą t.zw. intuicyjną. Próbuje wytlómaczyć, objaśnić zaobserwowane doświadczalnie skomplikowane fakty i złożone stosunki między faktami za pomocą pewnych założeń, przypuszczeń, powziętych, co do istnienia zjawisk i własności prostych, co do funkcjonowania pewnych mechanizmów typu nam znanego lecz bezpośrednio dostrzeganiu niedostępnych. Przypuszczenie takie nazywamy hipotezami. Z hipotez powziętych wyprowadzamy wnioski dostępne dla doświadczenia; jeżeli doświadczenia wnioski te potwierdzą, hipotezę uznajemy za pożyteczną, ponieważ do poznania nowych zjawisk dopomaga; jeżeli doświadczenie da wynik sprzeczny z jednym choćby tylko z hipotezy-wyprowadzonym wnioskiem, musimy hipotezę odrzucić, jako niewątpliwie fałszywą.

Teorją nazywamy hipotezę, która obejmuje szeroki bardzo zakres zjawisk, najwybitniejszą w rozwoju fizyki i chemii rolę odegrała t.zw. teoria atomistyczna. Dzięki niej odkryto wiele zjawisk, poznano szereg praw, których słuszność jest czysto doświadczalna i od prawdziwości teorii niezależna.

Jednym z założeń tej teorii jest t.zw. prawo Avogadry, które orzeka, że ilość cząsteczek  $N$  zawarta w 22.4 litrach gazu lub rozcieńczonego roztworu /mowa o cząsteczkach ciała rozpuszczonego, nie roztworu/ pod ciśnieniem 1 atmosfery i w temp.  $0^{\circ}$  jest jednako-  
wa dla wszystkich ciał.



Teoria tmosferyczna pozwala nam wyjaśnić cały szereg zjawisk z najbardziej różnorodnych dziedzin; w równaniach matematycznych, za pomocą których formułujemy potwierdzone na drodze doświadczalnej prawa, wchodzi jako współczynnik liczba  $N$ . Hypotetyczne jest jedynie znaczenie tego współczynnika, liczbę samą daje doświadczenie w formie równań następujących:  $N = a$ ,  $N = b$ ,  $N = c$ . Z tego wynika, iż  $a=b=c$ . Znajdujemy w ten sposób związki między zjawiskami tak różnorodnymi, że bez teorii atomistycznej najgenialniejszy umysł nie wpadłby na myśl, że zjawiska te mają między sobą coś wspólnego. Dzięki teorii tej możemy np. obliczyć natężenie światła żółtego w promieniowaniu wychodzącem z otworu pieca napełnionego ciekłym żelazem, gdy znamy szybkość dyfuzji kulek o średnicy  $1\mu$ , zawieszonych w wodzie o temp. pokojowej.

Z hipotez i teorii korzystać należy ostrożnie, nie należy w nie wierzyć i odrzucać z góry możliwość jakiegoś zjawiska tylko dlatego, że jest niezgodne z daną hipotezą; z drugiej strony nie należy wpadać w drugą ostateczność: zrzekać się zupełnie korzystania z teorii i hipotez, bo się w ten sposób hamuje rozwój wiedzy - inaczejby wyglądała dziś chemia i fizyka, gdybyśmy odrzucili teorię atomistyczną.

Musimy poczynić jeszcze pewne zastrzeżenia, dotyczące się stosowania praw empirycznych. Przypuszczano dawniej, że prawa te np. prawo zachowania masy, 2-a

zasada termodynamiki są zasadami zupełnie ogólnymi, do wszystkich zjawisk dającymi się stosować.

Dziś wiemy, że prawo zachowania masy jest prawem przybliżonym i że odkryty przez botanika angielskiego Browna ruch małych cząsteczek, zawieszonych w wodzie jest sprzeczny z 2-ą zasadą termodynamiki. Teoria atomistyczna pozwala nam objasnić i to ostatnie zjawisko: druga zasada termod. jest tylko zasadą prawdopodobieństwa i tam tylko ściśle się stosuje, gdzie mamy do czynienia z bardzo dużą ilością cząsteczek, z makroskopowymi ilościami substancji. Stosuje się zatem do wszystkich przemian, które w technice, w przemyśle, w zwykłych pracach laboratoryjnych rolę odgrywają. Ma i mieć zawsze będzie znaczenie olbrzymie, pomimo, że znaleźliśmy granice, po za którymi przestaje być ścisłą zasadą.

Poznanie granicy, do której sięga możność stosowania prawa natury nie tylko nie zmniejsza znaczenia tego prawa w granicach wyznaczonych, lecz rozszerza zakres naszej wiedzy, ponieważ prowadzi do zastanowienia się i wyjaśnienia przyczyny istnienia tej granicy oraz istnienia jej w określonym właśnie miejscu. Droga ustalenia granic słuszności prawa starych poznajemy prawa nowe, sięgamy coraz głębiej do skarbcza zagadnień natury.

#### OGÓLNE PRAWA ZJAWISK CHEMICZNYCH.

Przedmioty odróżniamy od innych, otaczających je, dzięki temu, że mają określone własności, jak np.



kształt, masa, barwa i t.p. Gdy zestawimy szereg przedmiotów i rozejrzemy się w ich własnościach, to przekonamy się, że niektóre z tych własności są zupełnie przypadkowe, nie stoją w żadnym związku i stosunku z własnościami pozostałymi, są to np. kształt, wielkość i t.d. Inne natomiast własności, t.zw. charakterystyczne, występują stale w pewnych kombinacjach i powtarzają się u b. wielu przedmiotów w tej samej kombinacji. Podział ciał na klasy, grupy, ciał, których własności charakterystyczne są jednakowe możliwy jest właśnie tylko dzięki temu, że nie wszelkie możliwe kombinacje własności występują, lecz tylko niektóre charakterystyczne.

Rozróżniamy jeszcze jedną grupę własności, które nie są wprawdzie związane z innymi w ten sposób, że w stałej kombinacji z innymi w grupach przedmiotów występują, mogą być zmieszane dowolnie u tego samego przedmiotu, lecz powodują pewne zmiany własności pozostałych. Tę grupę własności nazywamy stanami ciał.

Rozróżniamy ciała jednorodne, których najmniejsze części są we wszystkich punktach, mają jednakowe własności, u których nie spostrzegamy żadnej wewnętrznej budowy ani utkania /np. woda, szkło/ i ciała niejednorodne /granit/. Chemja zajmuje się tylko ciałami jednorodnymi.

Ciała jednorodne dzielimy na ciała czyste, o określonych własnościach fizycznych, których za po-

mocą prostych czynności fizycznych rozłożyć na składki nie możemy, i na roztwory, w których odróżniamy własności składników /bromu i chloroformu w mieszaninie tych ciał/ i które za pomocą prostych stosunkowo operacji /odparowanie wody z roztworu cukru/ rozłożyć się dadzą. Roztwory powstają ze składników w sposób ciągły /w litrze wody rozpuścić możemy 1, 2, 3, 4 e.t.c. gramów cukru i każdą ilość pośrednią/. Te, natomiast, z ciał czystych /związki chemiczne/, które, stosując czynniki bardzo energiczne /wysokie temp., prąd elektryczny/, możemy rozłożyć na składniki prostsze, powstają z tych ciał prostszych w stałych stosunkach wagowych, w razie zaś jeśli stosunek weźmiemy odmienny, jeden ze składników, wzięty w nadmiarze, pozostanie niezmienny.

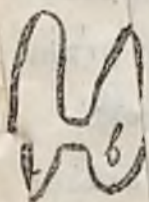
Nie wszystkie ciała czyste rozłożyć się dadzą, i prowadząc rozkład ciał znanych dochodzimy do  $\infty$  więcej ciał prostych, zwanych pierwiastkami, których żadnymi znanymi nam dziś środkami rozłożyć dalej nie możemy. Pierwiastki te, jak wskazują poznany niedawno rozkład samorzutny radu i innych pierwiastków promieniotwórczych nie są ostatecznym kresem rozkładu materji; są jednak niewątpliwie klasą ciał odrębną, różniącą się od wszystkich ciał pozostałych i mającą w przeciwieństwie do związków pewne cechy, im tylko właściwe. Rozkład pierwiastków jest zjawiskiem innego rodzaju, niż rozkład związków, rozkładu tego niemożemy od-



wrócić, odbywa się on samorzutnie z określoną szybkością, żaden ze znanych nam czynników /temperatura, światło, prąd elektryczny/ nie ma na niego żadnego wpływu.

Do czasu, gdy badanie przyrody przestało być tylko jakościowe, gdy nie zadawalniano się stwierdzeniem, co z czego powstaje i otrzymać można, lecz pytać rozpoczęto również - w jakiej ilości, do czasu zatem, gdy do badań chemicznych po raz pierwszy zastosowano wagę, odnosi się sformułowanie podstawowego prawa chemii, prawa zachowania masy /Lavoisier/. Prawo to potwierdzone przez niezliczoną ilość doświadczeń sformułować możemy w sposób następujący. "Jeżeli wyobrazimy sobie układ materjalny, złożony z jakichkolwiek ciał, zamkniętych w naczyniu, którego ściany są zupełnie nieprzenikliwe wobec każdego z ciał znajdujących się wewnątrz i nazewnątrz naczynia, to całkowita masa takiego układu nie zmienia się wcale, jakiegokolwiek byłyby zmiany fizyczne i chemiczne, którym ciała zamknięte ulegają. Masa ta nie zmieni się i wtedy, gdy do układu doprowadzimy wewnątrz energii, lub też gdy dozwolimy energii z układu wychodzić nazewnątrz.

Masę mierzymy za pomocą ciężaru; ważąc przed doświadczeniem i po doświadczeniu przyrządek /rys.1/, którego części a i b napełnione były ciałami wchodzącymi w reakcję, z chwilą, gdy przechylając naczynie je zmieszano, Landolt przekonał



rys.1

z się, iż w granicach dokładności wag naszych prawo zachowania masy jest bezwzględnie ścisłe. Na pytanie, czy i jakie są granice ścisłości tego prawa, doświadczenie bezpośrednio odpowiedzi nie daje, pewne światło rzucają jednak prace teoretyczne Planka, oraz doświadczenia Habera nad emisją elektronów przy reakcjach chemicznych.

Z prawa zachowania masy i z faktu, że wszystkie znane nam indywidualne chemiczne rozłożyć możemy na 80 mniej więcej pierwiastków, które dalszemu rozkładowi i zamianom nie podlegają, wyprowadzamy prawo zachowania pierwiastków, które orzeka, że nie tylko masa ogólna, lecz i masa każdego pierwiastku wchodzącego w skład układu podczas przemian chemicznych pozostaje bez zmiany. Prawo to słuszne jest w granicach tych, co się pogląd na pierwiastki, jako na substancje niepodlegające dalszemu rozkładowi.

Już poprzednio wskazywaliśmy na olbrzymie różnice w własnościach związku chemicznego i jego składników, oraz na wybitną nieciągłość przy powstawaniu związków, zasadniczo wyodrębniając tę klasę ciał od mieszanin i roztworów. Znany np. związek węgla z tlenem, zawierający na 3 części na wagę węgla 8 części tlenu /dwutlenek węgla/. A priori trudno było przewidzieć, że przez zmiany warunków nie można otrzymać związku, którego skład i własność bardzo mało się różnić będą od składu i własności dwutlenku węgla, że np. niemożliwy jest zwią



zek zawierający na 3 części węgla np. 8,5 lub 9 części tlenu. Doświadczenie wykazuje, że związku takiego i pośrednich, /np. na 3 części węgla 8,1 i 8,6 i t.d. tlenu/ nie znamy, że przy spaleniu węgla i dostatecznej ilości tlenu powstaje stale związek o określonym składzie - 3 części węgla na 8 części tlenu, o określonych własnościach fizycznych i chemicznych, i że o ile do doświadczenia weźmiemy nadmiar tlenu, to nadmiar ten pozostaje niezmienny. Otrzymamy wtedy jednorodną mieszaninę  $\text{CO}_1$  i  $\text{O}_2$ , w której jednak z łatwością wykazać możemy obecność i  $\text{CO}_1$  i  $\text{O}_2$  jako też ich stosunek procentowy. Że mieszanina taka różni się od związków, łatwo zrozumiemy, gdy porównamy amoniak i mieszaninę azotu z wodorem, użytych w tym samym stosunku, w jakim znajdują się w amoniaku i porównamy własności tych dwud gazów.

Rozkładając określoną ilość jakiegoś związku chemicznego dojdziemy zawsze nie tylko do tych samych pierwiastków, lecz i do tych samych ich ilości bez względu na to, jakie sposoby rozkładania zastosujemy.

Fakty te wyraża prawo stosunków stałych, wyprowadzone przez Rousta wbrew twierdzeniu Bertholleta, który twierdził, że skład związków zależy od masy wziętych do doświadczenia składników, prawo orzekające, że stosunek masy pierwiastków, wchodzących w skład określonego związku chemicznego, jest stały i niezmienny.

Tlen i węgiel łączyć się mogą jeszcze w innym sta

sunku; tlenek węgla składa się z 3-ch części węgla i 4-ch części tlenu; na tę samą ilość węgla przypada zatem połowa tlenu. Gdy rozpatrzymy wszystkie tego rodzaju znane nam przypadki, to przekonamy się, że wogóle stosunki pomiędzy ilościami jednego pierwiastka, które łączyć się mogą z określoną ilością innego pierwiastka dając różne związki, wyrażają się zawsze przez liczby całkowite, niewielkie.

Prawo to nazywamy prawem stosunków wielokrotnych.

Przekonano się dalej, że jeżeli np. tlen łączy się z węglem w stosunku 8:3, a z wodorem w stosunku 8:1, to stosunek najprostsz, w jakim łączyć się będzie węgiel z wodorem wyrazi się jak 3:1 lub też 3 n:m, gdzie n i m są to liczby całkowite, niewielkie. Jest to reguła zupełnie ogólna; trzecie zasadnicze prawo, prawo równoważników, określające stosunki ilościowe, w jakich łączą się pomiędzy sobą pierwiastki sformułować możemy w sposób następujący:

"Dla każdego pierwiastka możemy wybrać liczbę, która, lub której wielokrotność określa stosunki ilościowe, w jakich pierwiastek ten wchodzi w skład różnych związków. Określiwszy przez H, C, O liczby takie dla wodoru, węgla i tlenu, będziemy mogli wyrazić skład wszystkich możliwych związków tych pierwiastków przez  $H_a C_b O_c$ , gdzie a, b, c są



to liczby całkowite niewielkie. Liczby H, O, C nazywane równoważnikami. Chcąc za pomocą znaków, symboli chemicznych wyrazić skład wszystkich znanych nam związków, musimy zdecydować się na wybór liczb H, O, C itd. Wybór jednej z nich jest dowolny, przyjmujemy  $H = 1$ . Analiza chemiczna nie wystarcza jednak, by raz wybrawszy H za jednostkę oznaczyć liczby O i C, ponieważ nie znamy współczynników a, b, c. Nie możemy zatem rozstrzygnąć ostatecznie czy skład wody jest  $H_2O$  czy też HO. Dopiero dalsze badanie własności pierwiastków i związków w związku z teorią atomistyczną pozwoliło opracować jeden ostateczny układ równoważników, czyli ciężarów atomowych. Nadmienić jednak należy, że już poprzednio, kierując się jedynie zasadą możliwie prostego tłumaczenia zjawisk, oraz uwzględniając podobieństwa między różnymi pierwiastkami i związkami i tłumacząc podobieństwo np. NaCl do KCl lub Na Bc i KBc, tym, że i budowa i skład tych związków musi być analogiczny, wprowadzono /Berzelias/ układ równoważników /ciężarów atomowych/ niemal identyczny z dziś ogólnie przyjętych i uzasadnionych.

Początki teorii atomistycznej sięgają filozofów greckich Demokryta, Leukippa, Epikura; mając jednak ich pisma, nie znamy żadnych bliższych szczegółów ich poglądów. Przejdziemy zatem odrazu do tych obserwacji, które do wyobrażeń atomistycznych bezpośrednio prowadzą.

Określiliśmy ciała jednorodne, jako takie, których

własności we wszystkich cząstkach choćby najmniejszych są jednakowe, w których nie widzimy żadnej budowy wewnętrznej, choćbyśmy oko b. silnym ustroili mikroskopem. Czy poniżej granicy początku mikroskopu ciała te również żadnej struktury nie mają, na to pytanie doświadczenie odpowiedzi nie daje. Fakty takie jak powstawanie roztworów np. cukru w wodzie, bromu w chloroformie, gdzie własności bromu /barwa, zapach/ obok własności chloroformu dokładnie rozróżniamy, mieszanina gazów np. azotu z wodorem, w której również w odróżnieniu od amoniaku własności składników obok siebie występują, dadzą się wyjaśnić tylko za pomocą przypuszczenia, że materja nie wypełnia przestrzeni w sposób ciągły. Podobnie jest w mieszaninie sproszkowanej siarki z pyłem żelaza z trudnością jedynie za pomocą

początkujących wykazać możemy istnienie cząstek siarki obok cząstek żelaza, tak samo przykłady powyżej przytoczone zrozumieć możemy tylko wtedy, gdy założymy, że cząstki jednego ciała znajdują się obok cząstek drugiego, cząstki wodoru obok cząstek azotu, cząstki bromu obok cząstek chloroformu. Między temi cząstkami znajdują się puste przestrzenie, pomiędzy którymi przy dyfuzji gazów lub rozpuszczaniu się ciał cząstki obce przenikają. Hipoteza nieciągłości budowy materji tłumaczy z łatwością również zjawiska zmniejszania lub zwiększania objętości gazów pod działaniem ciśnienia,



zjawisko występowania jednego ciała o różnych stanach skupienia i t.d. Przyjmujemy, że każde określone indywidualum chemiczne składa się z cząsteczek, których własności t.j. masa, wielkość i t.d. są jednakowe, tłumaczy to nam fakt, że każde takie indywidualum ma ściśle określone własności fizyczne i chemiczne.

Gdy z 2 pierwiastków powstaje związek, cząsteczki 2 łączą się na jedną nową bardziej złożoną cząsteczkę związku; odwrotnie gdy związek rozkładamy, cząsteczka jego rozpada się na cząsteczki prostsze.

Cząsteczki pierwiastka dalej podzielić nie możemy, jest on z zastrzeżeniem podanym w rozdziale o pierwiastkach granicą podzielności materji, nazywamy ją atomem. Zjawisko rozkładu atomów, poznane w latach ostatnich jest zjawiskiem innego rzędu, niż zjawisko rozkładu cząsteczek na atomy.

Te podstawowe założenia atomistyki prowadzą bezpośrednio do znanych nam praw ilościowych związków chemicznych. Prawa te, które dziś uważamy za prawa empiryczne, w rzeczywistości historycznie powstały w myśl rozumowań poniżej podanych, jako wnioski z teorii atomistycznej; ich sformułowanie przez Daltona w związku z jego teorią atomistyczną jest pierwszym dowodem olbrzymiej płodności tej teorii.

Jeżeli cząsteczka związku powstaje przez połączenie się określonej ilości atomów pierwiastków, atomów, których masa jest ściśle określona, to oczywiście, że



M. 2901

J. 2004

stosunek masy pierwiastków, z których składa się związek, musi być stały i niezmienny. Skład związków nie może się zmieniać w sposób ciągły, lecz tylko skokami, z jednym atomem danego pierwiastka może się połączyć 1, 2 lub więcej atomów, nigdy część atomu; pierwiastki łączyć się mogą tylko w stosunkach wielokrotnych ciężarów ich atomów; ciężar atomu odpowiada tej liczbie, jaką dobrać możemy dla każdego pierwiastka, która lub której wielokrotność określa stosunki, w jakich łączyć się mogą pomiędzy sobą pierwiastki.

Na pytanie jak ten ciężar atomowy określić dotychczasowe założenia odpowiedzi nie dają. Równania, które do określenia liczby tej doprowadziły wiążą się ściśle z prawami gazów doskonałych, do których obecnie przejdziemy.

Prawo Boyle'a - Mariotte'a orzeka, iż w stałej temperaturze ciśnienie określonej ilości gazu jest odwrotnie proporcjonalne do objętości lub, mówiąc inaczej, iloczyn z ciśnienia i objętości jest stały. Oznaczając przez  $p_1, p_2$  ciśnienia, a przez  $v_1, v_2$  - odpowiadające im objętości, otrzymamy:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad \text{lub}$$

$$pv = \text{const.} /1/$$

Wprowadzając gęstość gazu możemy tu napisać

$$\frac{p}{d} = \text{const.}$$



ciwie przez Charlesa, głosi, iż gdy ogrzejemy gaz o  $1^{\circ}\text{C}$ , objętość gazu wzrasta o  $\frac{1}{273} = 0.00367$  tej objętości, jaką gaz zajmował w temp.  $0^{\circ}$ .

Ten współczynnik rozszerzalności, jednakowy dla wszystkich gazów, oznaczamy zwykle literą  $\alpha$ . Łatwo można wykazać, że jeśli gaz będziemy ogrzewali, nie zmieniając stałej objętości, to ciśnienie gazu zwiększy się w takim stosunku, w jakim zwiększyłaby się objętość pod stałym ciśnieniem.

Oznaczając przez  $p_0, v_0$  - ciśnienia i objętości w  $0^{\circ}$ , zaś przez  $p, v$  - w temperaturze  $t$ , mamy według tego prawa

$$\underline{v_t = v_0 / 1 + dt / 273}$$

lub  $\underline{p_t = p_0 / 1 + dt / 273 \alpha}$

Jeśli wprowadzimy temperaturę bezwzględną, t.j. taką skalę, przy której za 0 uważamy -  $273^{\circ}\text{C}$ , to prawo powyższe przyjmie formę znacznie prostszą:

$$v_t = v_0 \frac{273 + t}{273} = v_0 \frac{T}{T_0}, \text{ gdzie } T - \text{temp. bezwzględna, zaś } T_0 - \text{temperatura } 0^{\circ}\text{C w skali bezwzględnej.}$$

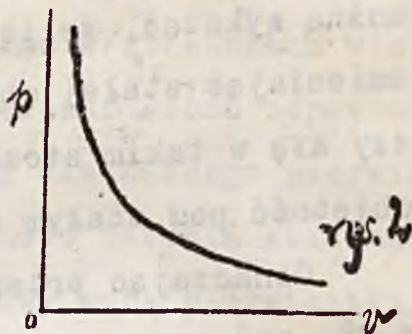
Ostatni wzór można też napisać  $\frac{v_t}{T} = \frac{v_0}{T_0}$  co znaczy:

objętości gazu pod stałym ciśnieniem wprost proporcjonalne do temperatury bezwzględnej. Również ciśnienie gazu przy stałej objętości jest proporcjonalne do temperatury bezwzględnej.

Zarówno równania Boyle'a jak i Gay-dussaca możemy

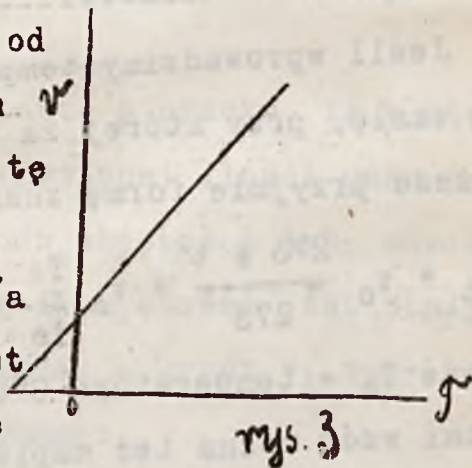
przedstawić graficznie. Jeśli w równaniu Boyle'a oznaczymy wartość  $p$  jako rzędną, a wartości  $v$  jako odcięte, to otrzymamy krzywą wyrażającą zachowanie się gazu w stałej temperaturze czyli tak zw. izoterme. Będzie to /rys.2/ hyperbola równoboczna.

Podobnie możemy wykreślić krzywą odpowiadającą równaniu  $v_t = \frac{v_0}{T_0} T$ . Krzywa ta t.zw. izobara wyrazi nam zależność objętości od temperatury pod stałym ciśnieniem. Ponieważ  $\frac{v_0}{T_0}$  jest dla danej ilości gazu wielkością stałą, oznaczywszy je zatem  $k$ , otrzymamy



$v_t = k \cdot T$ , - równanie linii prostej /rys.3/. Podobny będzie wykres równania, wyrażającego zależność ciśnienia od temperatury przy ogrzewaniu  $v$  w stałej objętości. Prosta tę będziemy nazywali izochorą.

Połączmy teraz prawa Boyle'a i Charles'a w jedno, to jest starajmy się zbadać, co się



stanie, jeśli gaz ze stanu o ciśnieniu  $p_0$ , objętości  $v_0$ , temperaturze  $T_0$  przeprowadzimy do stanu innego, określonego ciśnieniem  $p_1$ , objętością  $v_1$  i temperaturą  $T_1$ .

Ogrzewamy gaz, zachowując objętość  $v$ , aż przyjmie temperaturę  $T$ . Gaz wywierać będzie ciśnienie, określone przez równanie  $\frac{p}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \dots \dots /a/$



Z kolei w stałej temperaturze zmieniamy objętość gazu, aż ciśnienie osiągnie wartość  $p_1$ . Ciśnienie to wyrazi się przez równanie  $\frac{p_1}{p} = \frac{v_0}{v_1}$

Podstawiając do tego równania wartość  $P = p_0 \frac{T_1}{T_0}$ , obliczoną z równania /a/, otrzymamy

$$\frac{p_1 T_0}{p_0 T_1} = \frac{v_0}{v_1} \quad \text{lub} \quad \frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_0 v_0}{T_0} = \text{const} = r$$

lub w ostatecznej formie  $p v = r T$ . /3/.

Jest to zw. równanie zasadnicze gazów doskonałych, które wskazuje zależność między ciśnieniem, objętością i temperaturą. Ponieważ jest to równanie o 3 niewiadomych, będziemy tu mieli dwie zmienne niezależne, a jedną od nich zależną. Znaczy to, że dwie wielkości, np.  $p$  i  $T$  możemy zmieniać dowolnie, zaś trzecia zmienna, w danym wypadku  $v$ , będzie zupełnie od nich zależała: każdemu  $p$  i  $T$  odpowiada ściśle określone  $v$ .

Weźmy teraz dwa gazy np tlen i wodór i załóżmy, że  $n$  cząsteczek wodoru zajmuje w temp.  $T_0$  pod ciśnieniem  $p_0$  objętość  $v_0$ , oraz, że liczba cząsteczek tlenu, która w tych samych warunkach zajmuje tę samą objętość, wynosi  $n_1$ . W temperaturze  $T_1$  i pod ciśnieniem  $p_1$  ta sama ilość  $n$  cząsteczek wodoru zajmie objętość  $v_1$ , przyczem  $\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_0 v_0}{T_0}$ .

Ponieważ równanie zasadnicze stosuje się do wszyst-

kich gazów, zatem  $n_1$  cząsteczek tlenu zajmie pod ciśnieniem  $p_1$  i w temp.  $T_1$  tę samą objętość  $v_1$ . Wynika z tego, iż stosunek ilości cząsteczek 2 gazów, zawartych w takiej samej temperaturze pod takim samym ciśnieniem jest stały. Wymienione prawa na pytanie, jaki jest ten stosunek, odpowiedzi nie dają.

Gay Lussac wyprowadził na drodze doświadczalnej prawo, że mierzone w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem objętości dwóch gazów, które łącząc się ze sobą dają związek chemiczny, mają się do siebie, jak niewielkie liczby całkowite, i jeżeli związek utworzony jest gazem, to objętość jego mierzona w tych samych warunkach zostaje również w stosunku wymiernym i prostym do objętości składników. Tak np. 1 objętość chloru łącząc się z 1 objętością wodoru daje dwie objętości chlorowodoru. Podobnie 2 objętości wodoru i 1 objętość tlenu dadzą nam 2 objętości pary wodnej. Przykładów takich moglibyśmy przytoczyć b. dużo.

Zastanówmy się nad powstawaniem ncb z chloru i wodoru. Wiemy, że 1 objętość wodoru łączy się z 1 objętością chloru, widzieliśmy również poprzednio, że stosunek między ilością cząsteczek chloru, zawartych w tej objętości, a ilością cząsteczek wodoru jest stały, nie wiemy tylko jaki. Najprostszym, oczywiście przypuszczeniem, które przedewszystkiem wypróbować należy, nim do innych bardziej skomplikowanych uciec się będziemy musieli jest, że stosunek ten  $n:n_1 = 1$ ,



t.j., że w jednakowych objętościach różnych gazów w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem znajduje się jednakowa ilość cząsteczek. Hypotezę tę wypowiedział po raz pierwszy w formie skończonej Avogadro w r.1811, dopiero jednak w 1858 r. Cannizaro ostatecznie uzasadnił jej olbrzymie znaczenie na szeregu przykładów.

Już Avogadro stwierdził różnicę między pojęciem cząsteczki i atomu i uzasadnił dlaczego do cząsteczek a nie do atomów jego reguła się stosuje, wróćmy do przykładu chlorowodoru. Reakcję jego syntezy napiszemy  $H + Cl = HCl$ , to znaczy, że 1 gr.wodoru + 35.4 gr. chloru dają nam 36.4 gr.HCl. Pamiętamy też, iż 1 objętość Cl + 1 obj. u dają dwie objętości HCl. Zastosujemy teraz regułę Avogadry, zakładając mylnie, że cząsteczką pierwiastka jest atom, że nie w jednakowych objętościach jest jednakowa ilość atomów H, Cl oraz cząsteczek HCl. Jeżeli zatem mieliśmy n atomów wodoru, to z nią połączyło się n atomów chloru i otrzymaliśmy  $2n / 2$  objętości/ HCl. Z tego wynikałoby jednak, że w skład cząsteczki chlorowodoru wchodzi  $\frac{1}{2}$  atomu wodoru i  $\frac{1}{2}$  atomu chloru, co jest niemożliwe, atomy bowiem są niepodzielne. A zatem przyjąć musimy, że widocznie cząsteczka a atom chloru nie jest to samo, że cząsteczka chloru czy też wodoru składa się conajmniej z 2 atomów. Przyjmujemy, że tylko z 2, ponieważ nic nas nie skłania do powzięcia założenia bardziej skompliko-

wanego. Skoro tak, to reakcja łączenia się chloru z wodorem odbywa się według wzoru  $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$ . Podobnież łatwo się wytłomaczy  $2 H_2 / 2 \text{ objętości} / + O_2 / 1 \text{ obj.} / = 2 H_2O / 2 \text{ obj.} /$  oraz tworzenie się amonjaku  $N_2 / 1 \text{ obj.} / + 3 H_2 / 3 \text{ obj.} / = 2 N H_3 / 2 \text{ obj.} /$

W równaniu  $pr = rT$ , na str. 41. wyprowadzonym, stała  $r$  zależy od ilości użytego gazu. O ile weźmiemy ilości różnych gazów, zawierające jednakową ilość cząsteczek a nie ilości wodorne, to stała  $r$  będzie jednakowa dla wszystkich gazów. Wyrażamy ją jako  $R$  i wtedy równanie zasadnicze napisze się  $pr = R T / 3 /$ .

Przy ciśnieniu  $p = 1 \text{ atm.}$ ,  $T = 273 / 0^\circ C /$  objętość mola jakiegokolwiek gazu wynosi 22,412 litra, stąd

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{1 \cdot 22,412}{273} = 0,0821 \text{ litr.atmos.}$$

Weźmy teraz jednakowe objętości dwóch gazów, masy ich będą się miały do siebie, jak gęstości  $M : M_1 = d : d_1$ . Masę zaś możemy przedstawić, jako iloczyn z masy pojedynczej cząsteczki przez ilość cząsteczek  $M = Nm$ ,  $M_1 = N_1 m_1$ . Wobec tego  $M : M_1 = mn : m_1 n_1$ , ponieważ zaś według Avogadry przy równych objętościach gazów  $n = n_1$ , więc  $M : M_1 = N : N_1$ . Zestawiając to z poprzednim otrzymujemy

$$\underline{N : N_1 = d : d_1} / 4 /$$

co znaczy: ciężary cząsteczkowe dwóch gazów lub par mają się do siebie jak ich gęstości. Dawniej przyjmowano ciężar atomowy wodoru za jednostkę, wskutek tego ciężar cząsteczkowy tego ciała wynosił 2. Przypusz-



czam wówczas, że tlen ma ciężar atomowy 16.00, cząsteczkowy 32.00. Badania dokładniejsze wykazały, że stosunek  $d:d_1$  tlenu i wodoru wynosi nieco mniej niż 16. Ponieważ ciężary atomowe różnych pierwiastków były wyliczane względem tlenu i później dopiero przez pomnożenie przez 16 porównywane z ciężarem atomowym wodoru, należało zatem wszystkie cięż. atomowe na nowo przeliczać. Tego jednak nie zrobiono, zostawiono 16 jako ciężar atomowy tlenu, a tylko c.a.v. wodoru obliczono jako 1,008; w ten sposób faktycznie nasze obecne ciężary atomowe stosują się do tlenu, przyjętego za 16.

Na zasadzie teraz wzoru 4 możemy łatwo obliczyć ciężar cząsteczkowy danej pary lub gazu. Zmierzywszy gęstość pary /na co istnieje kilka metod fizycznych/ obliczamy  $N = N_1 \frac{d}{d_1}$ , gdzie  $N$  - szukany ciężar cząsteczkowy,  $d$  gęstość znaleziona, a  $N_1, d_1$  - wielkości znane dla innego gazu. Tak np. dla chlorowodoru mamy  $d = 1,6283 \text{ gr/dm}^3$ , zaś u tlenu  $N_1 = 32, d_1 = 1,4296 \text{ gr/dm}^3$ .

$$N = \frac{32 \cdot 1,6283}{1,4296} = 36,45.$$

Analiza chemiczna pozwala nam, oznaczoną metodą fizycznie przybliżone ciężary cząsteczkowe, wyrazić z należyłą ścisłością.

Znając ciężar cząsteczkowy, możemy obliczyć ciężar atomowy. Najmniejsza ilość pewnego pierwiastka, jaką spotykamy w ciężarach cząsteczkowych jego zwią-

zków, lub też najmniejsza różnica ilości jego w cząsteczkach różnych związków będzie prawdopodobnie ciężarem atomowym. Tak np. analiza wykazuje nam, iż najmniejsza ilość chloru, występująca w jego związkach wynosi 35,4 na gram cząsteczek czyli mol jakiejś substancji /molem nazywamy ilość związku ważącą tyle gramów, ile wynosi ciężar cząsteczkowy związku/. A więc w molu  $\text{N}_2\text{O}_5$  /65,5/ znajduje się chloru 35,5, w molu  $\text{ChCl}_3$  /119,5/ - 106,5 czyli  $35,5 \times 3$  gramów chloru, w  $\text{CCl}_4$  /170/ - 142 gr. czyli  $35,5 \times 4$  i t.p. Ponieważ 35,5 jest najmniejszą liczbą, więc wynosi ona ciężar atomowy chloru lub jego wielokrotność. Z drugiej strony ciężar cząsteczkowy chloru jest 71, ponieważ zaś wszystkie pierwiastki gazowe /z wyjątkiem, jak się to okaże dalej, gazów szlachetnych/ są dwuatomowe, t zn. ich cząstka składa się z dwóch atomów, a więc ciężar atomowy chloru wynosi 35,4.

W przyszłości poznamy szereg innych metod, które opierają się na zastosowaniu prawa Avogadry do roztworów. Metody te pozwalają oznaczyć ciężar cząsteczkowy wielu związków, które z trudnością albo wcale nie dają zamienić się na parę.

Ciężary atomowe, wyprowadzone z ciężarów cząsteczkowych drogą powyżej naszkicowaną są jedynie prawdopodobne, ale nie pewne, bo ciężary 2,3 4 razy mniejsze nie byłyby również sprzeczne z doświadczeniem. Tu przychodzi nam z pomocą cały szereg zależności i prawidłowości między ciężarami atomowymi, a własnoś-



ciami pierwiastków, które tylko do jednego układu pierwiastków się stosują i na korzyść tego układu przemawiają.

Przedewszystkiem więc prawo Dulonga i Petit, że iloczyn z ciężaru atomowego przez ciepło właściwe pierwiastka jest wielkością stałą. Iloczyn ten wskazuje więc, ile ciepła potrzeba na ogrzanie 1 gram. atomu pierwiastka i dlatego też zwiemy go ciepłem atomowym. Wynosi on około 6,4.

Z poniższej tabelki dokładnie to widać:

Pierwiastek	Cięż. atom.	Ciepło właściwe	Ciepło atom.
Żelazo	55,9	0,111	6,2
Cynk	65,4	0,094	6,1
Srebro	107,9	0,056	6,0
Miedź	63,6	0,093	5,9
Ołów	206,9	0,031	6,4
Platyna	194,8	0,032	6,2
Lit	7,03	0,940	6,6

Tylko niektóre pierwiastki posiadają znaczne odchylenia, mianowicie: Be - ma ciepło atomowe 3,6, B - 2,8, C - 1,7 do 2,4 /zależnie od odmiany/. Jednak i te nieliczne wyjątki w wyższych temperaturach stosują się do prawa Dulonga i Petit'a; - tyczy się to zarówno berylu, jak boru i węgla. Prawo Dulonga i Petit'a jest prawem tylko przybliżonym, ale tem niemniej oddało ono olbrzymie usługi przy oznaczaniu ciężaru atomowego ciał nielotnych. Dzieląc liczbę

6,4 przez ciepło właściwe, winniśmy otrzymać liczbę w przybliżeniu równą ciężarowi atomowemu metalu i rozstrzygnąć wybór między liczbami, z których jedna jest wielokrotnością drugiej.

Prawo Dulonga i Petit stosuje się jedynie do pierwiastków, wskazuje nam, że pierwiastki są tu niewątpliwie klasą odrębną ciał. Do związków stosuje się, choć jeszcze mniej dokładne, prawo Neumanna i Koppa, że ciepło cząsteczkowe związku /iloczyn z ciepła właściwego przez ciężar cząsteczkowy/ nie jest wielkością stałą, lecz równa się w przybliżeniu sumie ciepł atomowych pierwiastków, w skład związku wchodzących.

Podobneż znaczenie ma prawo izomorfizmu, wykryte przez Mitscherlicha w 1820 r. Mitscherlich zauważył, że ciała o zbliżonej budowie <sup>chemicznej</sup> /np. sole kwasu arsenowego i fosforowego tworzą chemiczne kryształy jednakowo krystalizujące czyli izomorficzne. Wykazał dalej, że ilości pierwiastków podobnych, tworzących związki izomorficzne mają się do siebie, jak ich ciężary atomowe. A więc np. siarczany  $K_2 SO_4$ ,  $Rb_2 SO_4$ ,  $Tl_1 SO_4$ , a więc aluny chromowy, glinowy, żelazowy będą miały zawartości tych pierwiastków w sobie proporcjonalne do ciężarów atomowych. Prawo to również jest przybliżone, tembardziej, że izomorficznymi w ogólnem znaczeniu tego słowa, t.j. tworzącymi podobne kryształy, okazały się związki niepodobne do siebie che



micznie. Izomorficznymi będziemy nazywali tylko te związki, które: 1/ mają jednakowy kształt geometryczny lub 2/ tworzą mieszane kryształy, 3/ kryształ jednego związku rośnie dalej w przesyconym roztworze drugiego. Izomorfizm, jak to łatwo z powyższego wnioskować, ma również znaczenie przy określaniu granic ciężaru atomowego.

Najważniejszym jednak potwierdzeniem faktu, iż ciężary atomowe, wyprowadzone metodami fizycznymi, odpowiadają rzeczywistości, było stwierdzenie, iż własności pierwoastków ogólnie są funkcją ich ciężaru atomowego. Już Doebereiner w 1829 r. układał pierwiastki w grupy po 3 czyli w t. zw. tryjady i wykazywał, że ten pierwiastek, który ma średni ciężar atomowy pomiędzy dwoma do niego podobnymi, ma też i własności pośrednie. Tak np. w tryjadzie chlor = 35,5 brom = 80, jod = 127; brom mający ciężar około  $\frac{127 + 35,5}{2}$  ma też i wszystkie własności pośrednie między chlorem i jodem. Podobnie się miała sprawa z tryjadą: lit, sód, potas.

Później jeszcze Newlands układał pierwiastki po 8 w t. zw. oktawy i wykazywał zależność własności od ciężaru atomowego.

L. Meyer i Mendelejew wykryli znacznie ogólniejsze prawidłowości, ułożywszy wszystkie pierwiastki w kolejnym porządku podług ciężaru atomowego. Okazało się wtedy, że co 8 pierwiastek powtarzały się pier-

wiastki o b. zbliżonym charakterze. Rozłożywszy wszystkie pierwiastki w szeregi otrzymamy 7 t.zw. okresów, które ową prawidłowość dobitnie wykazują:

Ue Li Be B C N O F

Ne Na Mg Al Si P S Cl

Ar K Ca Sc Ti V Cr Mn Te Ni Co Cu Zn Ga Ge As Se Br

Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo - Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te J

X Cs Ba La Ce - - - - - - - - - - -

- - - Ib - Ta W - Os Ir Pt Au Ug Tl Pb Bi - -

- - Rd - Th - Ur - - - - - - - - - - -

Otrzymamy 2 okresy krótsze po 8 pierwiastków i 5 dłuższych po 18. Niektóre miejsca są puste, znaczy to, iż nie znaleziony jeszcze został odpowiedni pierwiastek. Miejsc takich, gdy Mendelejew układ swój opracował, było znacznie więcej.

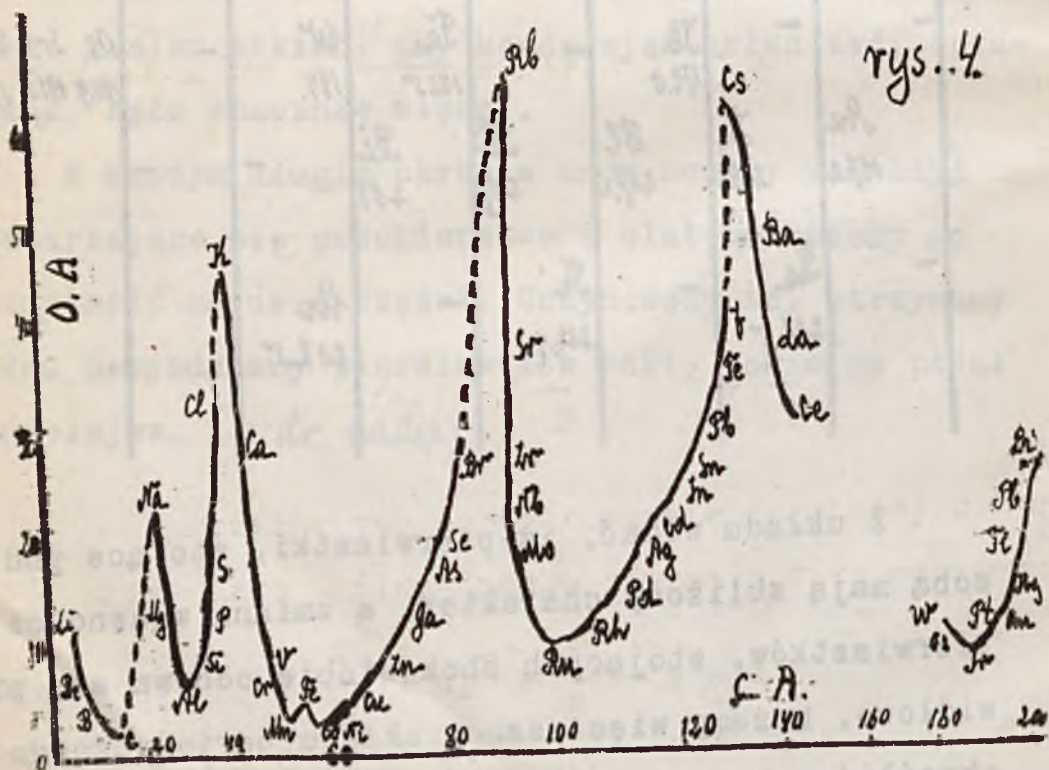
W każdym długim okresie znów możemy zauważyć powtarzające się podobieństwo i dlatego możemy go rozdzielić na dwie części. Uczyniwszy to, otrzymamy układ perjodyczny pierwiastków taki, jakim go podał Mendelejew. (p. str. następ.)



<u>0</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>
He 3.99	Li 6.94	Be 9.1	B 11.0	C 12.0	Jc- 1.008	N 14.01	O 16.0	F 19.0
Ne 20.2	Na 23.0	Mg 24.32	Al 27.1	Si 28.3	P 31.04	S 32.06	Cl 35.46	
A 39.88	H 39.1	Ca 40.07	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.0	Cr 52.0	Mn 54.93	Fe Ni Co 55.8 58.7 58.9
	Cu 63.57	Zn 65.3	Ga 69.9	Ge 72.5	As 74.96	Se 79.2	Br 79.92	
Hr 82.92	Rb 85.45	Sr 87.63	Y 89.0	Zr 90.6	Nb 94	Mo 96		Ru Rh Pd 101.7 103 106.7
	Ag 107.08	Cd 112.4	In 114.8	Sn 119	Sb 120.2	Te 127.5	I 126.92	
X 120.2	Cs 132.91	Ba 137.4	Ln 138.9	Ce 140.25				
			Yb 172.0		Fa 181.5	W 184.		Os Ir Pt 190.9 192.1 195.2
	Au 197.2	Hg 200.6	Pb 207.2	Bi 208	Po 208			
		Ra 226.5		Th 232.4		U 238.5		

Z układu widać, iż pierwiastki, stojące pod sobą mają zbliżony charakter, a zmiana własności pierwiastków, stojących obok siebie odbywa się prawidłowo. Możemy więc zasadę układu perjodycznego określić w ten sposób, że własność pierwiastku jest funkcją ciężaru atomowego.

Zmienność własności i jej przebieg szczególnie łatwo zauważyć, gdy wyrysujemy krzywe, znacząc jako rzędne odpowiednie własności, a jako odcięte ciężary atomowe. Takie krzywe perjodyczne można otrzymać dla punktów topliwości, dla rozszerzalności pod wpływem ciepła, przewodnictwa cieplnego i elektrycznego, własności magnetycznych, ciepła tworzenia się tlenków i chlorków etc. Na rys. 4 mamy krzywą objętości atomowych /objętość właściwa razy cięż. atomowy/. Jak widać, posiada ona 7 gałęzi, odpowiednio do 7 okresów - dwie pierwsze gałęzie odpowiadają krótszym okresom, ostatnie - niepełne dla braku odpowiednich danych.



Krzywe nie są zupełnie prawidłowe, można to wytłomaczyć trudnością dokładnego oznaczenia ciężaru właściwego



T. B. P.  
BIBLIOTEKA  
ciwego, zależnego od temperatury i pochodzenia pier-  
wiastka. U metali zależy też od obróbki /kobalt ma od  
8,2 do 9,5/, u węgla ma dwie wartości - dla grafitu  
i diamentu, u cesu jedne oznaczenia dały 2,37, gdy  
inne 1,89 etc.

W każdym razie da się ustalić, iż podobne pier-  
wiastki zajmują analogiczne miejsca na gałęziach krzy-  
wej. Wierzchołki zajmują metale alkaliczne, przed ni-  
mi halogeny, za nimi wapniowce.

W małych okresach mamy u góry pierwiastki dają-  
ce zasady, u dołu i na gałęziach wstępujących dające  
kwasy. W dużych okresach wierzchołek zajmują silne  
zasady, dół - ciała o mieszanym charakterze, na czę-  
ściach wstępujących mamy słabe zasady, a następnie  
silne kwasy. W ostatniej gałęzi wstępującej mamy już  
same zasady.

Wielkością bardzo symetrycznie się powtarzającą  
jest wartościowość. Idąc po kolei od strony lewej ku  
prawej mamy wartościowość względem wodoru  
0, 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1. Z tlenem występują kolejne  
związki  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , dla  
osmu mamy też  $\text{OsO}_4$ . Musimy jednak zaznaczyć, iż wy-  
stępuje tu pewien sztuczny dobór tlenków, nie uw-  
zględnialiśmy bowiem innych tlenków, które pierwiast-  
ki obok wymienionych tworzą /np.  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  etc./

Znaczenie układu, perjodycznego jest b. doniosłe  
CHEMIA FIZYCZNA. - ARKUSZ III.

Ludy

Przedewszystkiem pozwolił on na ustalenie ciężarów atomowych niektórych pierwiastków, np. berylu lub uranu. Gdybyśmy im dali cięż. atomowe 4,54/a nie 9.08, lub 120 /zamiast 240/ pierwiastki te znalazłyby się na odpowiednich miejscach układu, podczas gdy obecnie przez nich zajmowano miejsca doskonale odpowiadają ich własnościom.

Bardzo ważnym wnioskiem z prawidłowości wyrażonych w układzie było przepowiedzenie istnienia nowych pierwiastków. Zauważywszy miejsce puste po wapniu i pod glinem, Mendelejew wynioskował, iż powinien je zajmować pierwiastek o ciężarze atomowym 44, którego tlenek powinien mieć wzór  $R_2O_3$ , którego siarczan  $R_2/SO_4/3$  winien być mniej rozpuszczalny niż siarczan glinowy, który tworzy podwójny siarczan z  $R_2SO_4$  itd. Pierwiastek ten nazwany przez Mendelejewa ekaborem, został kilka lat później odkryty przez Nilsona i nazwany scandem. Podobnie Winkler w germanie znalazł ekaborę, przepowiedziany i opisany przez Mendelejewa, a Lecoq de Boisbaudran - gal.

Układ perjodyczny ma jednak i swe słabe strony: ciała niektóre, b. zbliżone, jak glin i żelazo, są zupełnie od siebie oddzielone, wodór nie posiada swego miejsca w układzie, również ziemie rzadkie nie dadzą się w nim umieścić. Wreszcie popełniliśmy dwie niedokładności, umieszczając Argon /39,9/ przed potasem /39,15/ i jod /127/ przed tellurem /127,6/.



O ile nie należy przeceniać znaczenia układu perjodycznego, jako prawa, o tyle należy zwrócić uwagę na to, że jest on doskonałą i, jak dotychczas, jedyną podstawą racjonalnej systematyki chemicznej zarówno pierwiastków, jak i ich połączeń. Był on również bodźcem do dociekań nad wspólnym pochodzeniem pierwiastków.

Podstawą teoretyczną układu Mendelejewa było to, że ciężar atomowy całkowicie określa własności i odwrotnie, własności określają miejsce w układzie pierwiastków. Ta podstawa została zmodyfikowana w ostatnich czasach przez zbadanie pierwiastków promieniotwórczych, których odkrycie zachwiało i główną tezę dawnej chemji - tezę niezmienności pierwiastków.

Okazało się z prac Fajansa i Soddy'ego, iż układ perjodyczny, jak to oddawna przypuszczano, stoi w ścisłym związku z genetycznymi stosunkami między pierwiastkami i <sup>jest</sup> ich wyrazem, ale myśl przewodnią układu tego inaczej sformułować należy.

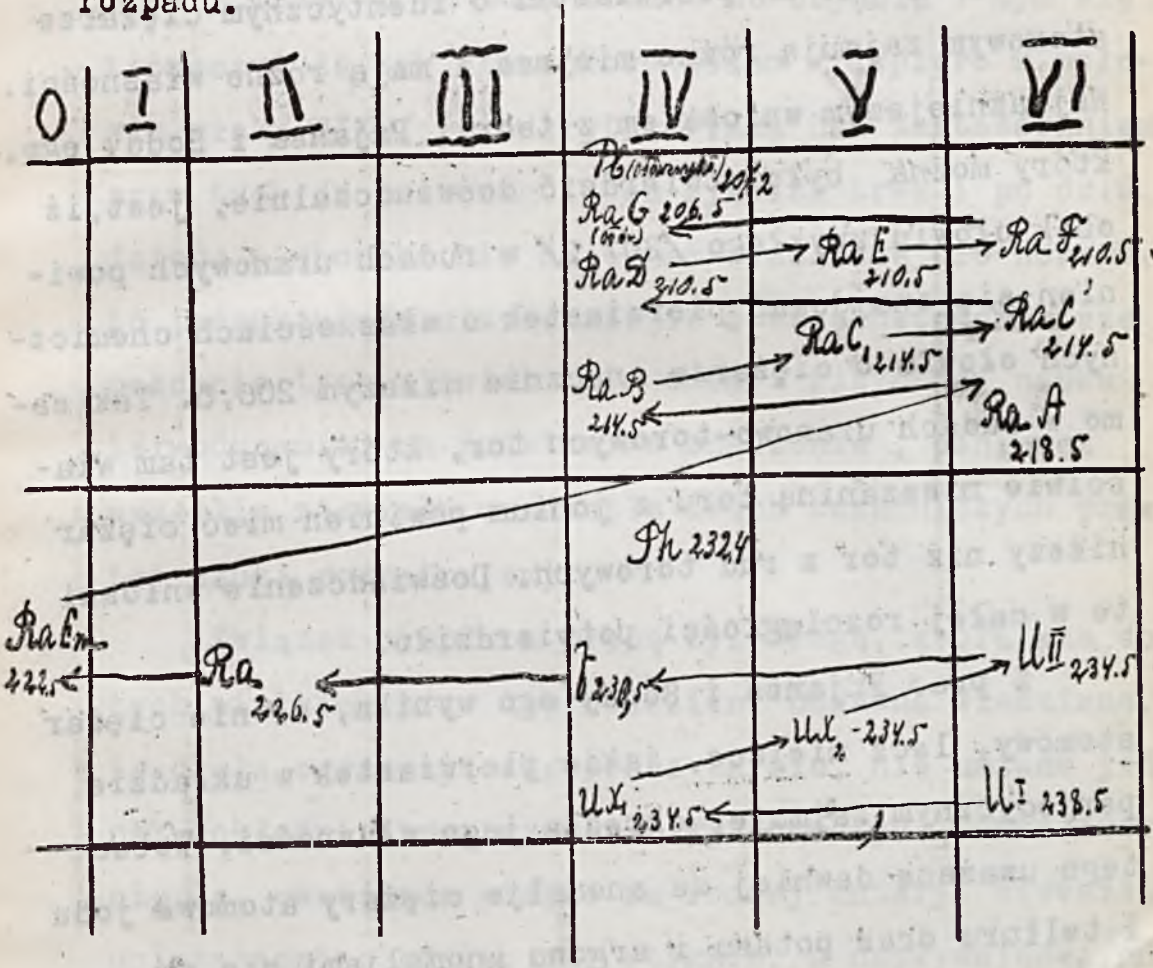
Fajans i Soddy badali t. zw. desintegrację t.j. rozkład promieniotwórczych pierwiastków uranu, toru i aktynu. Proces ten odbywa się w ten sposób, że atom pierwiastka promieniotwórczego traci samorzutnie t. zw. cząstki  $\alpha$  lub  $\beta$ . Cząstki  $\alpha$  są to atomy helu, naładowane elektrycznie dwoma ładunkami dodatnimi, cząstka zaś  $\beta$  jest elektronem ujemnym. Przy utracie

cząstki  $\alpha$  powstaje nowy pierwiastek o ciężarze atomowym o 4 mniejszym i należący do grupy przesuniętej w układzie perjodycznym o 2 miejsca na lewo. względem swego protoplasty. Przy utracie cząstki  $\beta$  pierwiastek nie traci nic ze swego ciężaru atomowego, i przesuwa się o 1 miejsce na prawo, t.j. do grupy sąsiedniej. Chociaż badanie produktów rozkładu promieniotwórczych pierwiastków było bardzo trudne, bo niektóre z nich zanikają bardzo prędko /okres ich życia wynosi nieraz kilka zaledwie sekund/, to jednak udało się ustalić t. zw. szeregi.

Np. dla uranu mamy: uran o ciężarze atomowym 238,2 należący do grupy VI traci cząstkę  $\alpha$  i daje  $UX_1$  o ciężarze 234,2 należący do grupy IV, ten tracąc  $\beta$  daje  $UX_2$  w grupie V, ten wreszcie tracąc  $\beta$  daje U II w grupie VI. U II traci  $\alpha$  i daje Jonjum o ciężarze 230,2 w grupie IV. /do której należy również najważniejszy pierwiastek z szeregu torowego tor  $Th_A$  z Jonjum powstaje przez stratę  $\alpha$  Rad należący do II grupy. Z radu powstaje emanacja radowa 222,2 - w grupie 0, z niej  $RaA$  218,2 w grupie VI. Dalej powstaje  $RaB$  /214,2/ w grupie IV, ten tracąc cząstki  $\beta$  przechodzi kolejno w  $RaC_1$  i  $RaC'$ , należące do grupy V, VI. Z  $RaC'$  powstaje przez stratę  $\alpha$   $RaD$  /grupa IV/, który tracąc  $\beta$  daje  $RaE$  /grupa V/, a następnie  $RaF$  /grupa VI/.  $RaF$ , inaczej zwa-



ny Polonem tracąc  $\alpha$  daje RaG o ciężarze atomowym 206,2 w grupie IV. Ten ostatni pierwiastek już się nie rozkłada, kończy więc szereg integracyjny. Te stosunki dadzą się łatwo zilustrować; w poniższej tabeli mamy ostatnie rzędy układu perjodycznego, zaczynamy od uranu, strzałki kolejne wskazują nam kierunek rozpadu.



Z powyższej tablicy można łatwo zauważyć dwie rzeczy: 1/ dane miejsce w układzie perjodycznym zajmuje kilka pierwiastków, mających różne, choć zbliżone ciężary atomowe. Pierwiastki te, których własności chemiczne są praktycznie identyczne i których żadnymi środkami oddzielić nie możemy, zwiemy izotopami, zbiór ich - plejadą, 2/ pierwiastki o identycznym ciężarze atomowym zajmują różne miejsca i mają różne własności. Najważniejszym wnioskiem z teorii Pajansa i Soddy'ego, który można było stwierdzić doświadczalnie, jest, iż obok ołowiu zwykłego /207.2/ w rudach uranowych powinien się znajdować pierwiastek o własnościach chemicznych ołowiu o ciężarze znacznie niższym 206,5. Tak samo w rudach uranowo-torowych tor, który jest tam właściwie mieszaniną toru z jonium powinien mieć ciężar niższy niż tor z rud torowych. Doświadczenie wnioski te w całej rozciągłości potwierdziło.

Z prac Fajansa i Soddy'ego wynika, że nie ciężar atomowy, lecz miejsce, jakie pierwiastek w układzie perjodycznym zajmuje, określa jego własności. Wobec tego uważane dawniej za anomalje ciężary atomowe jodu i telluru oraz potasu i argonu anomaljami nie są.

## ZASADY TERMODYNAMIKI.

---

### PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI.

---

Podstawowymi prawami nauk ścisłych, którym podle-



gają wszystkie zjawiska i przemiany fizyko-chemiczne są zasady termodynamiki. Ponieważ nauka ta powstała z badań nad ciepłem i pracą, więc nazwano ją termodynamiką, właściwiej byłoby ją nazwać nauką o energii czyli energetyką.

Prawa termodynamiki, jako obejmujące olbrzymi zakres faktów, są dość trudne do objęcia i tym się tłumaczy, że tak stosunkowo późno / dopiero w połowie wieku XIX / je odkryto. Praca nad zastosowaniem praw tych do poszczególnych zjawisk trwa i po dziś dzień, a chociaż nie daje nam właściwie nic nowego, to jednak ułatwia zrozumienie i wszechstronniejsze poznanie tych zjawisk. Dla chemii fizycznej nauka termodynamiki ma podstawowe znaczenie, ponieważ wszelkie zjawiska w świetle dwóch zasadniczych praw tej nauki rozpatrujemy.

Związek ciepła z pracą był drogą, która nas do tych wielkich praw doprowadziła. Oddawna wiedziano, że ciała ogrzewają się przez tarcie, nie umiano jednak dokładnie tego zjawiska wytłomaczyć. Dawna teoria ciepła, uważająca ciepło za rodzaj materji nieważkiej uciekającej z ciała, gdy stygnie, a napływającej, gdy się ogrzewa, przyjmowała, że przy tarcu ciepło właściwe ciało się zmniejsza, wskutek czego część ciepła zostaje oswobodzona. Tłomaczenie nie mogło się ostać

wobec faktów doświadczalnych. Rumford, obserwując wiercenie luf armatnich, zauważył, iż rozgrzewają się one przy tym nadzwyczaj silnie. Wydawało mu się nieprawdopodobnem, ażeby przy tarciu mogła nastąpić tak wielka zmiana ciepła właściwego, wyraził przypuszczenie, iż ciepło powstaje jako skutek pracy i próbował nawet obliczyć, wiele ciepła otrzymujemy w wyniku pewnej ilości pracy świdra. Przekonał się, że ilość ciepła jest niewątpliwie zależna od pracy świdra. Davy stopił dwa kawałki lodu przez pocieranie w temperaturze niższej od  $0^{\circ}$ . Do stopienia lodu potrzebna jest znaczna ilość ciepła, której zimniejsze otoczenie dać nie mogło. Wynalezienie maszyny parowej znów zmusiło do zastanowienia się nad powyższemi faktami, poznano tu poraz pierwszy, że ciepło może być źródłem pracy: maszynie dostarczamy pewnej ilości ciepła, a wzamian otrzymujemy pracę i bardzo łatwo zauważyć, że ilość otrzymanej pracy jest proporcjonalna do ilości doprowadzonego ciepła.

Dalszy bardzo ważny krok na tej drodze zawdzięczamy R. Mayerowi, który pierwszy stwierdził, że ciepło jest równoważne pracy, t.j. "Ileokroć i w jakikolwiek sposób ciepło zamienia się na pracę, lub praca na ciepło, to zawsze stosunek ilości ciepła pobranego do otrzymanej pracy lub odwrotnie, pobranej pracy do



otrzymanego ciepła jest stały. R. Mayer wyprowadził swą zasadę na drodze teoretycznej, doświadczalnie dowiódł ją w wielu przypadkach Joule. Obecnie znamy wiele różnych metod, pozwalających nam obliczyć ów stosunek, który oznaczamy literą I i nazywamy mechanicznym równoważnikiem ciepła. Wynosi on  $4,189 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cal}}$ , to znaczy, że 1 cal. ciepła zamieniając się w pracę daje nam  $4,189 \cdot 10^7$  ergów. Ponieważ duże kaloria = 1000 małym kalorjom, zaś  $\text{kgm} = 981 \cdot 10^3 \cdot 10^2$  ergów, możemy zatem również napisać

$$1 \text{ Kal.} = \frac{4,189 \cdot 10^7 \cdot 10^3}{981 \cdot 10^3 \cdot 10^2} = 426.9 \text{ kgm. Ostatnia}$$

liczba wskazuje równoważnik mechaniczny w układzie praktycznym. Odwrotnie możemy obliczyć też równoważnik cieplny pracy, t.zn. ilość ciepła otrzymaną z pewnej ilości pracy. Będzie on, oczywiście, odwrotnością równoważnika mechanicznego.

$$\begin{aligned} \text{W układzie absolutnym wyniesie zatem } 1 \text{ Joule} &= \\ = 10^7 \text{ ergów} &= \frac{1}{4,189} = 0,2387 \text{ cal. lub też } 1 \text{ kgm} = \\ = \frac{1}{426,9} \text{ Kal.} \end{aligned}$$

Podamy tutaj jeszcze bliższe określenie kalorii. Wiadomo, że jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 gr./cal./, ewentualnie 1 kg./Kal/ wody o  $1^\circ \text{C}$ . Ale, ponieważ ciepło właściwe wody nie jest wielkością stałą, więc mamy różne określenia kalorii. Zwykle określają ją jako ilość ciepła, potrzebną do ogrzania 1 gr. wody od  $15^\circ - 16^\circ$  /temp.pokojowa/.

Ta kaloria równa się prawie dokładnie kalorji tak zwanej średniej, wyrażającej  $\frac{1}{100}$  ilości ciepła potrzebnej do ogrzania 1 gr. wody od  $0^{\circ}$  -  $100^{\circ}$ .

Zasługą Helmholtza było wykazanie, iż prawo odkryte przez Mayera jest wynikiem zasady znacznie ogólniejszej - zasady niemożliwości perpetuum mobile. Wiemy, że perpetuum mobile miało być maszyną, która bez żadnej rekompensaty miała nam stale dawać pracę. Nad wynalezieniem maszyny takiej pracowało b. wielu mechaników aż do XIX w., proponując różne modele, lecz wszystkie próby zawiodły. Przekonano się, że prawo natury wyklucza możliwość zbudowania takiej maszyny. Helmholtz wziął prawo to za podstawę rozumowania i wykazał, że gdyby prawo Mayera nie było słuszne, to możliwem byłoby zbudowanie perpetuum mobile. Dowodzenie swoje przeprowadził Helmholtz w sposób następujący:

Wyobraźmy sobie, że maszyna otrzymując z zewnątrz pewną ilość pracy  $m$ , wydaje za to ciepło  $n$ , stosunek zatem ciepła do pracy  $I = \frac{n}{m}$  /droga 1/. Wyobraźmy sobie teraz, że doprowadzając do maszyny ciepło  $n$  poprzednio uzyskane, uzyskujemy pracę  $m$ , czyli teraz stosunek ciepła do pracy jest  $= \frac{n}{m_1}$  /droga 2/. Jedyłą czynnością maszyny była zamiana ciepła na pracę i odwrotnie, w maszynie nic się zatem nie zmieniło. Ciepło  $n$  otrzymane w drodze 1 oddaliśmy w drodze 2, natomiast zyskaliśmy pewną ilość pracy,



włożyliśmy bowiem w przemianie 1 pracę  $m$ , a zyskaliśmy w 2 pracę  $m_1$ , zysk wynosi  $m_1 - m$ . Powtarzając bieg maszyny otrzymać moglibyśmy coraz to nowe ilości pracy z niczego: perpetuum mobile mogłoby być urzeczywistnione. Lecz perpetuum mobile jest niemożliwe, a zatem  $m_1 > m$  być nie może. Nie może być i mniejsze od niego, bo wtedy z łatwością wykażemy, że wystarczy iść najpierw drogą 2, a później 1, aby otrzymać zysk pracy. Zatem warunkiem zachowania zasady niemożliwości perpetuum mobile jest, aby  $m = m_1$ . Wtedy zaś  $I = I_1$  sprawdzi się zatem zasada Mayera, że równoważnik mechaniczny nie zależy od rodzaju przemiany.

Wynik rozumowania formułujemy, jako zasadę zachowania energii. Zanim jednak zasadę tę w ostatecznej formie wypowiemy, zastanowimy się najpierw bliżej nad pojęciem energii układu.

Zauważyliśmy już w powyżej rozważanych zjawiskach że o ile rozpatrujemy pewien zamknięty, niezależny układ, to występuje tam pewna wielkość, której przemiany odbywają się według ściśle określonych stosunków ilościowych. Taką wielkością jest praca mechaniczna, jak również i ciepło, które może się zmieniać w inny jakby rodzaj tej wielkości. Moglibyśmy tu dla analogji przypomnieć sobie stosunki, które panują przy masie. I masa również w ograniczonym układzie jest wielkością niezmienną, choć przy reakcjach chemicznych mogą się zmieniać jej postaci. Wiemy, że mo-

że zginąć forma wodorowa lub tlenowa masy - z tych dwóch może powstać woda - nowa forma, ogólna ilość masy się nie zmieni. Tak samo może zginąć ciepło - na jego miejsce zjawi się praca mechaniczna, elektryczność lub t.p., lecz ogólna suma tych wielkości będzie stała. Wielkość tę nazywamy energją. O ile jednak możemy masę ciała b. łatwo zmierzyć, to niemożliwym jest zmierzenie ogólnej ilości energii, którą dane ciało posiada. Musimy obrać sobie pewien stan układu, względem którego będziemy mierzyli energją danego układu. Jeśli układ, przechodząc ze stanu obranego za normalny do stanu innego, oddaje na zewnątrz pracę, ciepło, elektryczność i t.p., to ten drugi stan jest uboższy w energję od stanu normalnego, jeśli natomiast przejściu takiemu towarzyszy pobieranie ciepła, pracy, elektryczności, to taki stan w energję będzie bogatszy. A ponieważ stan normalny jest poziomem, od którego mierzymy, zatem ilość owego ciepła, pracy, elektryczności oddana przez układ lub przezeń pobrana będzie miarą energii. Podać następującą definicję energii układu możemy: "energją danego układu w odniesieniu do stanu normalnego nazywamy sumę mechanicznych równoważników /pracę + mechaniczne równoważniki ciepła, elektryczności etc./, jakie układ pobiera lub wydaje przy przejściu z danego stanu do stanu obranego za normalny" Matematycznie wyrażamy to w formie 
$$U = A + Q \quad /5/$$
, gdzie  $U$  oznacza zmianę energii układu,  $A$  - pracę, zaś  $Q$  - cie-



pło.

Oczywista, że wszystkie trzy wielkości muszą być podane w jednakowych jednostkach. Jest tu jeszcze kwestja znaków, pytanie jaką pracę lub ciepło należy uważać za dodatnią, a jaką za ujemną. To zależy od naszego wyboru. My będziemy stosowali t.zw. system egoistyczny t.zn. będziemy uważali siebie za otoczenie. Wtedy praca wydana przez układ będzie uważana za dodatnią, praca lub ciepło układowi przez otoczenie dostarczone -za ujemne. Można by stosować i wręcz przeciwny system, ale należy raz go przyjąwszy, konsekwentnie się go trzymać.

Prawo zachowania zaś energii orzeka, że:

"Jeśli mamy układ zamknięty, to energia tego układu /t.j. suma różnych jej gatunków/ pozostaje ta sama stała i niezmienna, jakiegokolwiek zjawiska fizyczne i chemiczne wewnątrz układu by się odbywały."

Możemy też to wyrazić w inny sposób: "Energja układu zależy jedynie od stanu układu, nie zależy od drogi przejścia". Bo gdybyśmy przy przejściu ze stanu A do stanu B jedną drogą otrzymywali więcej równoważników mechanicznych niż przy przejściu inną drogą, to idąc jedną drogą od A do B, a wracając drogą inną w sumie otrzymalibyśmy zysk lub stratę, co przeczyłoby, oczywiście, prawu niemożliwości perpetuum mobile. Cykl Helmholtza powyżej przez nas rozpatrywany ilustruje nasze twierdzenie ostatnie.

Aby się przyjrzeć bliżej prawu zachowania energii i wyciągnąć z niego wnioski co do różnych przemian energii, zajmiemy się przede wszystkim t.zw. cyklami zamkniętymi czyli przemianami kołowymi. Będą to takie przemiany, przy których wychodzimy z jakiegoś stanu układu i przeprowadziwszy go przez różne stany wracamy wreszcie do stanu początkowego, np. gaz o ciśnieniu 1 atm., objętości 2 litrów i temperaturze  $20^{\circ}$  ogrzewamy, ściskamy, następnie znów rozprężamy i t.d., aż znów wrócimy do 1 atmosfery, 2 litrów i  $20^{\circ}$  C. Ponieważ energia układu zależy tylko od stanu, a nie od rodzaju przemian, które w nim po drodze zachodziły, więc skoro stan końcowy jest zupełnie taki sam, jak początkowy, energia gazu się nie zmieniła. Wyrażając się definicją podaną wyżej: suma mechanicznych równoważników wydanych i pobranych przez układ przy przemianie zamkniętej równa jest zeru.

Będziemy się posługiwali często tak zwanymi przemianami odwracalnymi, to jest takimi, przy których w każdej fazie siły działające będą się równoważyły i które przebiegają z nieskończenie małą szybkością. Znów mamy definicję, którą należy dokładniej określić. Weźmy jakąkolwiek przemianę rzeczywistą, przypuśćmy sznur ciągnięty z obydwu końców przez dwóch ludzi. Przeciągnie go ten, który będzie miał większą siłę. Ale wyobraźmy sobie, że różnica sił tych ludzi jest bardzo mała, wtedy siłować się będą bardzo długo, za-



nim sznur silniejszy przeciągnie. Możemy dojść do takiej chwili, że siły obydwie się zrównają, wystarczy wtedy bardzo małego naddatku siły, aby pociągnąć sznur w jedną lub drugą stronę. Będziemy tu mieli do czynienia z procesem odwracalnym, bowiem w każdej chwili może on się odwrócić w przeciwnym kierunku. Właściwie więc powiedziawszy, proces odwracalny jest stanem równowagi. W przyrodzie przemian odwracalnych nie znamy; aby stan równowagi był zakłócony musi się zjawić skończony naddatek siły po jednej stronie i proces przebiegnie w tym kierunku, w którym ten naddatek działa. Np. w powyższym przykładzie stan równowagi będzie naruszony, gdy zjawi się przewaga siły po jednej stronie, ale wtedy proces pójdzie już w jednym określonym kierunku - sznur będzie przeciągnięty w kierunku większej siły. Procesy odwracalne są więc ekstrapolacją procesów rzeczywistych - dla różnic sił nieskończenie małych i dlatego też przy tych procesach przechodzimy od różnic do różniczek, stosować musimy rachunek różniczkowy.

Będziemy stosowali gazy przy omawianiu przemian termodynamicznych, ponieważ zależność energii układu od stanu da się łatwiej wyliczyć u gazów, znamy bowiem równanie, wyrażające związek między parametrami. Tym równaniem zasadniczym jest wyprowadzone na str. 24.

$$pV = RT.$$

Obliczymy obecnie pracę, jaką gaz wykonywa przy

izotermicznym rozszerzaniu się. Niech będzie jakikolwiek gaz zamknięty w naczyniu A/rys.5/ za pomocą tłoka. Naczynie A



rys. 5

umieszczone jest w bardzo wielkiej kąpieli B. o stałej temperaturze, z której może czerpać i której może oddawać ciepło, skutkiem czego temperatura w naczyniu A pozostanie stałą, czyli proces odbywa się izotermicznie. Zakładamy również, że przy poruszaniu się tłoka naszego nie ma zupełnie tarcia, i wobec tego ruch zależny jest tylko od sił działających na tłok. Jeśli ciśnienie gazu wynosi  $p$ , a powierzchnia tłoka  $s$ , to gaz działa na tłok z siłą  $p \cdot s$ . Gdyby nie było przeciwdziałania, tłok zostałby przez gaz posunięty. Aby tego nie było, musimy na tłok nałożyć ciężarki, któreby działanie gazu zrównoważyły, a więc ciężar  $Q = p \cdot s$ . Chcąc teraz gaz rozszerzyć musimy zmniejszyć nieco ciężar działający na tłok, wtedy ciśnienie gazu przewycięży działający ciężar i poruszy tłok do góry. Odwrotnie, chcąc gaz scisnąć musimy dać pewną nadwyżkę ciężarków. Ażeby obliczyć pracę maksymalną, jaką gaz dać może przy rozszerzaniu lub zgęszczaniu musimy zastosować proces odwracalny t.j. dobierać nadwyżki ciężarków niekończąc małe. Gdybyśmy bowiem zdjęli ciężarek dość znaczny, gaz rozszedłby się raptownie, ciężarki nabrałyby pewnej energii kinetycznej.



Gdybyśmy wtedy raptownie tłok zatrzymali, to energia wskutek uderzenia zamieniłaby się na ciepło, tak że praca gazu poszłaby nie tylko na podniesienie ciężarków, lecz częściowo zamieniłaby się na ciepło. Chcąc tego uniknąć stosujemy bardzo mały nadmiar lub niedomiar ciężarków, rozszerzanie się gazu przebiega niesłychanie wolno. Przechodząc w rachunkach naszych do granicy, uważamy proces za odwracalny czyli zakładamy, że ciśnienie zewnętrzne równe jest ciśnieniu gazu.

Niech więc gaz rozpręży się o objętość  $dv$ , która będzie odpowiadała niezmiernie małemu poruszeniu się tłoka na długość  $dl$ .

Ponieważ siła ciężarków =  $Q$ , więc praca na ich podniesienie zużyta  $dA = Q \cdot dl$

Lecz  $Q = p \cdot S$ , jak wyżej było podane, stąd:

$$dA = Q \cdot dl \quad S \cdot dl \text{ podstawa przez wysokość} = \text{objętości}$$

$$dv \text{ stąd} \quad dA = p \cdot dv$$

Czyli, praca gazu przy rozszerzeniu równa jest iloczynowi ciśnienia przez objętość. Wyprowadziliśmy pracę przy rozszerzeniu o objętość  $dv$ . Aby przejść do objętości skończonych musimy to wyrażenie scałkować. Stąd praca przy rozszerzeniu się gazu od objętości  $v_1$  do  $v_2$

wynosi:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv$$

Aby móc scałkować to wyrażenie musimy znać zależność  $p$  od  $v$  co dane jest nam z równania  $p \cdot v = p_0 \cdot v_0 / \gamma$

ile rozpatrujemy 1 mol. gazu doskonałego/, *stad*

$$p = \frac{RT}{V}, \text{ a wi} \acute{e}c A = \int p dV = \int RT \frac{dV}{V}, \text{ poniewa} \acute{z} \text{ za} \acute{s} R \text{ i } T$$

są stałymi, zatem wyprowadzając je przed znak całki

oiszemy:

$$A = RT \int \frac{dV}{V}$$

Rachunek różniczkowy uczy nas, że ponieważ  $d \ln x = \frac{dx}{x}$

$$\text{zatem } \int \frac{dx}{x} = \ln x$$

Stosując wzór ten do naszego równania otrzymamy:

$$A = RT (\ln \frac{V_2}{V_1} - \ln V_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6)$$

Widzieliśmy wyżej, że praca gazu mierzy się iloczynem z ciśnienia przez objętość, a więc jeśli ciśnienie wyrazimy w atmosferach, a objętość w litrach, to prace wyrazimy w litratmosferach. Przerachowując na ergi otrzymamy: 1 atm. =  $981 \cdot 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup>, 1 litr = 1000 cm<sup>3</sup>, *stad* 1 litratmosf =  $981 \cdot 10^6$  erg.

Stosując R = 0,0821 litratm. możemy równanie nasze wyrazić także w ergach. Stosując zaś mechaniczny równoważnik ciepła, znajdujemy iż R = 1,985 cal. Obliczamy wtedy pracę w kalorjach, co wtedy jest potrzebne, gdy porównujemy pracę z ciepłem. Znaczenie wyrażenia R w jednostkach cieplnych zrozumiemy jeszcze lepiej skoro zastanowimy się nad ciepłem właściwym gazów.

Poznawszy pracę przy ściśnięciu gazu, przechodzimy obecnie do rozważań nad zmianami jego energii w myśl pierwszej zasady. Ponieważ energia zależy od

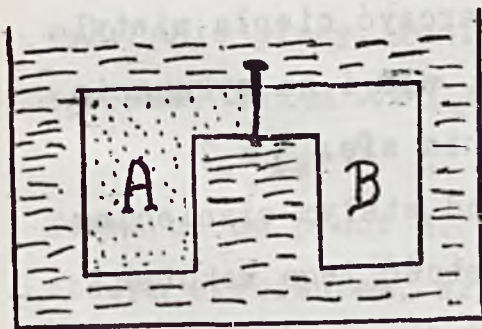


stenu, a więc jest ona funkcją tych wielkości, które ten stan określają. U gazu temi wielkościami są: ciśnienie, objętość i temperatura, stąd energia  $U = f(v, T, p)$ . Jednak z tych trzech zmiennych dwie są tylko niezależne, ponieważ mamy te trzy zmienne związane za pomocą jednego równania zasadniczego  $pv = RT$ . Możemy więc pisać, że  $U = f(v, T)$ , ewentualnie  $f(p, T)$  - czyli dwóch zmiennych. Przyrost całkowity funkcji, czyli t. zw. różniczka zupełna  $dU$  jest to suma dwóch przyrostów - przyrostu spowodowanego przez zmianę jednej zmiennej niezależnie od drugiej, więcej przyrost spowodowany przez zmianę drugiej zmiennej niezależnie od pierwszej. Jeżeli zmianę energii, spowodowaną przez zmianę objętości oznaczymy jako  $\frac{\partial U}{\partial v} dv$  / t. zw. różniczka cząstkowa I/, zmianę - za zmianą temperatury, jako

$\frac{\partial U}{\partial T} dT$ , to różniczka zupełna:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

Doświadczalnie wykazać możemy, że dla gazów doskonałych  $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ , czyli energia gazu nie zależy od jego objętości. Doświadczenia takie wykonywał Jonle.



rys. 6

Gaz umieszczony w naczyniu A / Rys. 6 / przez przekręcenie kurka wpuszczał do naczynia próżnego B. Cały przyrząd umieszczony jest w kąpielu wodnej. Ponieważ w B

była próżnia, a więc gaz nie przewycięża żadnej siły i rozszerzając się - nie pracuje  $A = 0$ . Okazało się, że i temperatura kąpielii, a więc i gazu nie uległa żadnej zmianie, czyli  $Q = 0$ . Stąd stosując równanie dla energii  $u = A + Q$ , mamy  $u = 0$ , czyli energia gazu nie zmieniła się choć zmieniła się jego objętość. Ponieważ więc  $\frac{du}{dv} = 0$ , to nasza różniczka zupełna, oznaczająca zmianę energii gazu, wyrazi się

$$dU = \frac{du}{dT} dT$$

Zastanowimy się obecnie nad ciepłem właściwym gazów, które jak wiadomo, może być dwojakie:  $C_p$  - gdy gaz ogrzewamy pod stałym ciśnieniem i  $C_v$  - gdy w stałej objętości. Dwie te wielkości nie są sobie równe, doświadczenie wskazuje, iż  $C_p > C_v$ . Że tak jest, łatwo zrozumiemy, przyjrząwszy się temu zjawisku w świetle I zasady termodynamiki. Gdy gaz ogrzewamy w stałej objętości, ciepło dostarczone mu idzie tylko na podwyższenie temperatury, na zmianę energii gazu; jeżeli zaś gaz ogrzewamy pod stałym ciśnieniem, a więc przy wzrastającej objętości, to powinniśmy temu gazowi dostarczyć ciepła nie tylko na podwyższenie temperatury, ale i na wykonanie pracy, potrzebnej do rozszerzenia się.

Ogrzewamy mol gazu pod stałym ciśnieniem od temperatury  $T$  do  $T + 1$ . Objętość jego wskutek tego wzrośnie od  $v_1$  do  $v_2$ . Ilość ciepła dostarczona



na ogrzanie o  $1^{\circ}\text{C}$  wynosi  $C_p$ . Ilość ta zużywa się częściowo na zmianę energii gazu, częściowo na pokonanie stałego ciśnienia  $p$  przy zmianie objętości od  $v_1$  do  $v_2$ .

$$C_p = x + A.$$

Wiemy, że energia układu nie zależy od drogi przejścia, a jedynie od stanu układu. W danym wypadku do objętości  $v_2$  i temperatury  $T + 1$  możemy ze stanu  $v_1, T + 1$  przejść też inną drogą. Rozprężamy mianowicie mol gazu w stałej temperaturze  $T$  /jak na rys. 5./, aż zajmie objętość  $v_2$ , odpowiadającą molowi gazu w temp.  $T + 1$  i pod ciśnieniem  $p$ . Energia gazu wskutek tej przemiany się nie zmieni. Ogrzewamy następnie gaz w stałej objętości  $v_2$  aż do  $T + 1$ , doprowadzić musimy w tym celu ilość ciepła  $C_v$ . Całkowita zmiana energii przy przejściu od stanu  $v, p, T$  do stanu  $v_2, p, T+1$  wynosi  $C_p$ .

W przemianie pierwszej /pod stałym ciśnieniem/ tylko  $x$  ciepła zostało w gazie, tylko o  $x$  zwiększyła się energia gazu, ponieważ reszta ciepła zużyła się na wykonanie pracy. Ponieważ tu i tam stan końcowy jest ten sam, zatem  $x = C_v$

$$C_p = C_v + A \quad ; \quad C_p - C_v = A$$

Teraz co do pracy  $A$ . Ponieważ została wykonana pod stałym ciśnieniem, więc według wzoru 6-go nie da się obliczyć. Całkując bowiem różniczkę  $dA = p dv$ , przy

$p = \text{const.}$  otrzymujemy  $A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv = p(v_2 - v_1)$

Z równania 2-go na str. 19 wynika, że  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{\mathcal{T}}{\mathcal{T}+1}$  / gdy  $p = \text{const.}$  /, odwracając proporcję i tworząc jej pocho-

dną, otrzymujemy  $\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{1}{\mathcal{T}}$ , czyli  $v_2 - v_1 = \frac{v_1}{\mathcal{T}}$

czyli  $C_p - C_v = \frac{p v_1}{\mathcal{T}}$ , a że z równania 3-go na str. 24  $\frac{p v_1}{\mathcal{T}} = R$ , więc

$$C_p - C_v = R \quad / 7 /$$


---

Dotychczas rozpatrywaliśmy procesy izotermiczne, a więc zakładaliśmy  $T = \text{const.}$ , to znaczy, że układ czerpał z otoczenia i oddawał mu dowolne ilości ciepła w ten sposób, że temperatura układu się nie zmieniała. Proces adiabatyczny będzie to taki, gdzie układ jest doskonale izolowany od otoczenia i nie może mu oddawać lub pobierać z niego ciepła. Zasadnicze równanie

energetyczne  $U = A + Q$ , które możemy też napisać w formie różniczkowej  $dU = dA + dQ$  dla zjawisk adiabatycznych wyrazi się  $dU = dA$  ponieważ  $dQ = 0$ .  $dU = \frac{\partial U}{\partial \mathcal{T}} d\mathcal{T}$  / p wyżej /, zaś  $dA = p dv$ , więc

$$\frac{\partial U}{\partial \mathcal{T}} d\mathcal{T} = p dv$$

Zmiana energii za ogrzaniem jest wywołana przez ciepło dostarczone i równa jest temu ciepłu, stąd  $\frac{\partial U}{\partial \mathcal{T}} d\mathcal{T}$  jest niczem innym, niż ciepłem właściwym  $C_v$ , dostarczonym przez nas, a więc w myśl naszego znakowania ujemnym:

$$-C_v d\mathcal{T} = p dv$$

Ponieważ  $p = \frac{R \mathcal{T}}{v}$  gdy rozważamy 1 gram-cząstkę, więc



$$-C_v dT = R T \frac{dv}{v}$$

przekształcając otrzymujemy -  $\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_v} \frac{dv}{v}$

ponieważ  $C_p - C_v = R$  /7/ zatem:  $-\frac{dT}{T} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dv}{v}$

oznaczając  $\frac{C_p}{C_v} = \kappa$  otrzymujemy równanie różniczkowe:

Całkując:

$$\int_{T_1}^{T_2} -\frac{dT}{T} = (\kappa - 1) \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

i w dalszym ciągu

$$-\ln \frac{T_2}{T_1} = (\kappa - 1) \ln \frac{v_2}{v_1}$$

stąd

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \ln \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa - 1}; \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{v_2^{\kappa - 1}}{v_1^{\kappa - 1}}$$

albo inaczej  $T v^{\kappa - 1} = \text{const.} /8/$

Możemy również znaleźć zależność między p i v przy procesach adiabatycznych, bo  $T_1 = \frac{p_1 v_1}{R}, T_2 = \frac{p_2 v_2}{R}$

Stąd  $\frac{p_1 v_1 v_1^{\kappa - 1}}{R} = \frac{p_2 v_2 v_2^{\kappa - 1}}{R}$

czyli  $p_1 v_1^\kappa = p_2 v_2^\kappa$  lub  $p v^\kappa = \text{const.} /8^a/$

Wreszcie podstawiając w równaniu  $8^a$   $v_1 = \frac{R T_1}{p_1}$  oraz

$p_2 = \frac{R T_2}{v_2}$  mamy  $p_1 \left(\frac{R T_1}{p_1}\right)^\kappa = p_2 \left(\frac{R T_2}{p_2}\right)^\kappa$  stąd

$p_1^{1 - \kappa} T_1^\kappa = p_2^{1 - \kappa} T_2^\kappa$  lub  $\frac{p T^\kappa}{p^{1 - \kappa}} = \text{const.} /8^b/$

Trzy równania powyższe wskazujące zależność pomiędzy p, v, T przy procesie adiabatycznym zostały wyprowadzone przez Poissona, Laplace'a i Clausiusa i znane są jako równania Poissona.

DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI. W dotychczasowych rozważaniach, zajmowaliśmy się tylko ogólną ilością energii, nie interesowało nas pytanie, w jakich warunkach i czy całkowicie energia jednego rodzaju

może być przemieniona w energję innego rodzaju. Według zasady I energja gazu nie zależy od objętości /str. 5/ / a więc energja gazu rozprężonego równa się energji gazu rozrzedzonego. Proste jednak i codzienne doświadczenie uczy nas, że gaz silnie ściśnięty np. para wodna o ciśnieniu kilku atmosfer może wykonać pracę, taż sama para o ciśnieniu równem ciśnieniu atmosferycznemu nie będzie w stanie maszyny poruszyć. Widocznie więc, że choć ogólna ilość energji nie uległa zmianie, to jednak coś się zmieniło; zamiast energji, która pracę wykonać może, otrzymaliśmy energję, która w danych warunkach zewnętrznych pracy dać nie może. Według I zasady możliwem byłoby przeniesienie ciepła ze źródła chłodniejszego do cieplejszego; że tak się samorzutnie nigdy nie dzieje, wie o tym każdy. Słowem I zasada nic nam nie mówi o kierunku przemian w przyrodzie, nie mówi nic o możliwości danej zmiany. Prawem, które kierunek wszelkich zmian i możliwość ich reguluje- jest druga zasada termodynamiki, do rozważania której przechodzimy obecnie.

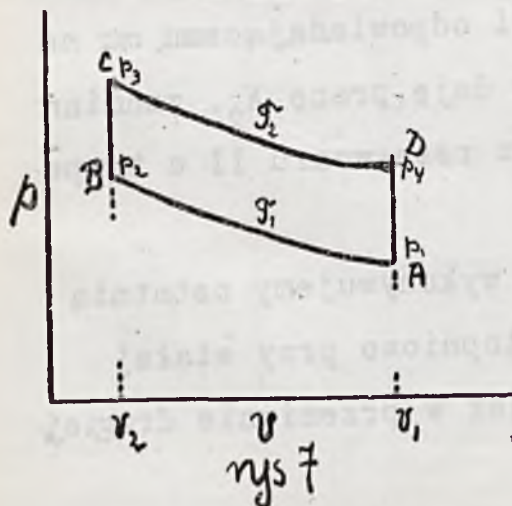
Najważniejsza dla nas, bo stanowiąca podstawę motorów cieplnych, jest przemiana ciepła na pracę. Od czasu, gdy zaczęto budować maszyny parowe, zainteresowano się kwestją ich wydajności, to jest kwestją stosunku energji otrzymanej w postaci pracy użytecznej do ilości energji dostarczonej w postaci ciepła, ze spa-



lonego opału. Przekonano się wkrótce, że ta wydajność jest bardzo mała, wynosi bowiem zaledwie kilka do kilkunastu procent. Gdy zbudowano motory doskonalsze, dały one większą wydajność - ale też bardzo małą. Sadi Carnotowi zawdzięczamy wyjaśnienie kwestji małej wydajności maszyn parowych, on pierwszy wykazał, iż mamy tu do czynienia z prawem natury, że z ogólnej ilości dostarczonego ciepła tylko część może być zamieniona na pracę, że ta część nie zależy od tego, jakiego będziemy używali motoru i jaka będzie jego konstrukcja, a zależy tylko od tego jaką ma temperaturę źródło ciepła dostarczające i jaką - chłodnica.

Do swoich rozważań użył Sadi - Carnot maszyny, w której gaz ulegał pewnym przemianom cyklicznym. Idąc za jego przykładem, zakładamy, że wszystkie zmiany przebiegają w sposób odwracalny: 1/ Ściskamy najpierw izotermicznie gaz o temperaturze  $T_1$ . Według prawa Boyle'a wzrost ciśnienia gazu wyrazi się jako hiperbola AB /rys.7/.

Zmniejszenie objętości tego gazu zużyło pewną pracę  $A_1$ ,



wzamin której gaz wydzielił do rezerwoaru I, w którym się znajduje, ciepło  $Q_1$ . 2/ Następnie ogrzewamy gaz w stałej objętości do temperatury  $T_2$  w sposób następujący: Przenosimy szybko naczynie z gazem do zbiornika ciepła

o temperaturze  $T_1 + dT$ . Gaz pochłonie ilość ciepła  $c_v dT$ , prężność jego podniesie się. Wstawiamy kolejno gaz do zbiornika o temperaturze nieco wyższej  $T + 2dT$ ; gaz ogrzeje się znów o  $dT$ , prężność jego wzrośnie a ze zbiornika drugiego pobrane zostanie  $c_v dT$  ciepła. Przenosimy następnie gaz do zbiornika trzeciego o temperaturze  $T + 3dT$ , czwartego o temperaturze  $T + 4dT$  i t.d. aż do  $T + ndT$ . Za każdym razem temperatura gazu wzrasta o  $dT$ , prężność rośnie w stosunku odpowiednim, z każdego ze zbiorników zostaje pobrana ilość ciepła  $c_v dT$ , wreszcie umieszczamy naczynie z gazem w zbiorniku II o temperaturze  $T_2$ , gaz do tej temperatury się ogrzewa, osiąga prężność  $p_3$ , a zbiornik II oddaje również ilość ciepła  $c_v dT$ . Wzrost prężności gazu podczas ogrzewania przy stałej objętości podczas całego szeregu powyższych przemian, wyrazi się na rysunku jako linja prosta.

3/ Gaz, mający teraz temperaturę  $T_2$ , objętość  $v_2$  i ciśnienie  $p_3$ , rozszerzamy obecnie izotermicznie w temperaturze  $T_2$  aż do objętości  $v_1$  i odpowiadającemu mu na hyperboli CD ciśnieniu  $p_4$ . Gaz daje pracę  $A_2$ , wzamian za to pobiera ilość ciepła  $Q_2$  z rezerwoaru II o temperaturze  $T_2$ .

4/ Ażeby wreszcie zamknąć cykl wykonywujemy ostatnią 4-ą przemianę. Oziębiamy gaz stopniowo przy stałej objętości  $v_1$ . Postępujemy tak, jak w przemianie drugiej.



to jest oddajemy rezerwoarowi o temperaturze  $T_1$  ilość ciepła  $c_v dT$  przez co gaz oziębi się o  $dT$  i ciśnienie jego odpowiednio się zmniejsza. Następnie oddajemy kolejno ciepło rezerwoarom o temperaturach coraz niższych. Każdy z nich pobiera  $c_v dT$  ciepła. Dochodzimy wreszcie do zbiornika I o temperaturze  $T_1$  i tu również gaz oddaje ilość ciepła  $= c_v dT$ . Objętość  $v_1$  i temperaturę  $T_1$  odpowiada według równania zasadniczego gazów ściśle określone  $p_1$ , a więc wróciliśmy do stanu początkowego. Obliczamy teraz, co się stało podczas całej przemiany.

Wypisujemy w tym celu wszystkie przemiany, pamiętając, iż ciepło i pracę dano przez układ uważamy za dodatnie, a pobrane za ujemne / str. 45 /

Krzysztof	Temperatura	Zmiana energii gazu	Zmiany ciepła w otoczeniu	Zmiany pracy
I	$T_1$	0	$+ Q_1$ (do rezerwuaru I)	$-A_1 = Q_1 = p T_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$
II	a) $T_1 + dT$ b) $T_1 + 2dT$ c) $T_1 + 3dT$ ⋮ n) $T_1 + ndT$ $T_2$	$+ c_v dT$ $+ c_v dT$ $+ c_v dT$ ⋮ $+ c_v dT$ $+ c_v dT$	$- c_v dT$ (z rezerw. a) $- c_v dT$ (z rezerw. b) $- c_v dT$ (z rezerw. c) ⋮ $- c_v dT$ (z rezerw. n) $- c_v dT$ (z rezerw. II)	0 0 0 0 0
III	$T_2$	0	$- Q_2$ (z rezerw. II)	$+ A_2 = Q_2 = p T_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$
IV	a) $T_1 + ndT$ ⋮ c) $T_1 + 3dT$ b) $T_1 + 2dT$ a) $T_1 + dT$ $T_1$	$- c_v dT$ ⋮ $- c_v dT$ $- c_v dT$ $- c_v dT$ $- c_v dT$	$+ c_v dT$ (do rezerw. n) ⋮ $+ c_v dT$ (do rezerw. c) $+ c_v dT$ (do rezerw. b) $+ c_v dT$ (do rezerw. a) $+ c_v dT$ (do rezerw. I)	0 0 0 0 0



Zróbmy teraz bilans poszczególnych rubryk. O energii gazu wiemy, iż się <sup>nie</sup>zmieniła, ponieważ wykonaliśmy cykl kołowy, bilans tej rubryki wyniesie, oczywiście, zero. Poszczególne źródła pośrednie a, b, c, ..., n w drugiej fazie traciły po  $c_v dT$  ciepła każde, w IV fazie tę ilość odzyskiwały, a więc i one się nie zmieniły. Zmianie uległy jedynie źródła I i II. Rezerwoar I w temperaturze  $T_1$  w fazie I otrzymał  $Q_1$  ciepła, a w fazie IV jeszcze  $c_v dT$ . Zyskał więc  $Q_1 + c_v dT$ . Rezerwoar II utracił w fazie II  $c_v dT$ , w fazie III  $Q_2$  ogółem stracił

$Q_2 + c_v dT$ . Strata więc ciepła w otoczeniu wynosi  $Q_2 - Q_1$ , strata ta w myśl I zasady równa jest zyskanej pracy, która, jak to widać z ostatniej rubryki, wynosi  $A = A_2 - A_1 = R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$ , stąd

$$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 = R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$$

Lecz rezerwoar II utracił  $Q_2$  ciepła / ponieważ  $c_v dT$  jest liczbą nieskończenie małą, możemy ją więc wobec ilości skończonej odrzucić / stąd wydajność motoru / stosunek wykonanej pracy do pobranego ze zbiornika ciepłego ciepła wynosi  $\frac{A}{Q_2}$  czyli  $w = \frac{A_2 - A_1}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$

Lecz  $Q_2 = A_2 = R \ln \frac{v_1}{v_2} T_2$ , stąd  $w = \frac{R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)}{R \ln \frac{v_1}{v_2} T_2}$

w ostatecznym wyniku więc  $w = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$  / 9/.

Założyliśmy, że nasz motor jest odwracalny, więc moglibyśmy go pędzić wstecz, to znaczy najpierw ogrzewać stopniowo do  $T_2$ , później ścisnąć od  $v_1$  do  $v_2$  w

stałej temperaturze  $T_2$ , oziębić następnie do  $T_1$  w stałej objętości i wrócić przez rozprężenie w temperaturze  $T_1$  do objętości  $v_1$ . Łatwobymy się przekonali, że w danym przypadku zyskamy to, iż ciepło zostanie ze źródła o niższej temperaturze przeniesione do źródła o temperaturze wyższej. Ale w tym przypadku musimy pracę równą  $A = Q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2}$  dostarczyć.

Weźmy teraz motor pracujący według cyklu Carnota, ale nieodwracalnie t. zn., że zamiast całego szeregu źródeł ciepła, których temperatury różnią się o nieskończenie małą wartość  $dT$ , tylko dwa źródła ciepła o temperaturze  $T_1$  i  $T_2$ . Przypomnijmy sobie cykl Carnota i ułożmy według niego bilans dla przemiany nieodwracalnej:

Zmiany	Temperatura	Zmiany energii gazu	Zmiany ciepła otoczenia	Zmiany pracy
I	$T_1$	0	$+ Q_1$ (do rezerw. I)	$-A_1 = Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$
II	$T_2$	$+ C_v (T_2 - T_1)$	$- C_v (T_2 - T_1)$ z rezerwuaru II	0
III	$T_2$	0	$- Q_2$ (z rezerw. II)	$+A_2 = -Q_2 = R T_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$
IV	$T_1$	$- C_v (T_2 - T_1)$	$+ C_v (T_2 - T_1)$ (do rezerw. I)	0

Podobnie jak i przy przemianie odwracalnej gaz nie



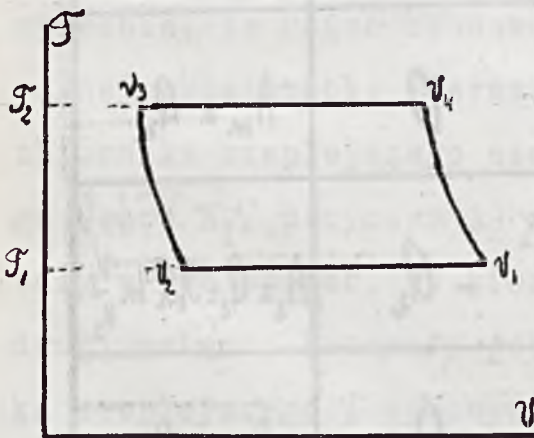
zmienił swej energii, zysk pracy =  $A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 =$

$R \ln \frac{v_1}{v_2} - R \ln \frac{v_3}{v_4} = R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$  Lecz w danym wypadku zbiornik II stracił nie  $Q_2$  ciepła, jak przy przemianie odwracalnej, lecz  $Q_2 + c_v(T_2 - T_1)$  wartości  $c_v(T_2 - T_1)$  jako skończonej pominąć nie możemy.

Stąd wydajność motoru nieodwracalnego  $\omega = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2 + c_v(T_2 - T_1)}$  i łatwo bardzo zauważyć, że to wyrażenie jest mniejsze od wydajności motoru odwracalnego  $\omega_0 = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$

Z tego wyniku więc dalszy wniosek, iż wydajność motoru nieodwracalnego jest mniejsza, niż dla motoru odwracalnego, pracującego przy tym samym spadku temperatur.

Wykażemy, że każdy motor odwracalny ma tę samą wydajność, co maszyna Carnota. Zastanowimy się jeszcze jednak poprzednio nad jednym szczególnym cyklem, by na tym przypadku wykazać tę kardynalną zasadę. Cykl ten, którego wykres widzimy na rysunku 8 składa się również z 4 faz.



rys. 8.

Pierwsza faza polega na tym, iż gaz ściskamy izotermicznie:  $T_1 = \text{const}$ ,  $v$  maleje od  $v_1$  do  $v_2$  / na rysunku linja prosta /.

Następnie ściskamy gaz adiabatywnie, to znaczy chroniąc go od wymiany ciepła z

otoczeniu. Temperatura podwyższy się według adiabaty do  $T_2$ , objętość wzrośnie do  $v_3$

W trzeciej fazie gaz rozpręża się izotermicznie w temperaturze  $T_2$  od objętości  $v_3$  do  $v_4$ . Wreszcie adiabatycznie gaz rozprężamy do poprzedniej objętości  $v_1$  i do temperatury  $T_1$ .

Wykonaliśmy cykl. Postarajmy się teraz tak, jak w poprzednim przykładzie obliczyć zmiany jakie zaszły w otoczeniu. Pamiętajmy, że w pierwszej fazie gaz oddał zbiornikowi I o temperaturze  $T_1$  ilość ciepła  $Q_1$  za pracę  $A_1$ , w fazie zaś III pobrał z rezerwoaru II ciepło  $Q_2$ , a dał pracę  $A_2$ .

W przemianach I i II ciepło nie zostało wydzielone ani pobrane. Rozpatrzmy teraz nasz bilans:

zmiany	Temperatura	Zmiany energ. gazu	Zmiany ciepła w otoczeniu	Zmiany pracy
<u>I</u>	$T_1$	0	$Q_1$	$-A_1 = Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_3}{v_2}$
<u>II</u>	wzrośnie od $T_1$ do $T_2$	$Q_m$	0	$-A_m = Q_m$
<u>III</u>	$T_2$	0	$-Q_2$	$A_2 = Q_2 = R T_2 \ln \frac{v_4}{v_3}$
<u>IV</u>	maleje od $T_2$ do $T_1$	$-Q_n$	0	$A_n = Q_n$



Zmiana energii gazu wynosi  $Q_m - Q_n$ , a że wykonaliśmy cykl, więc wielkość ta wynosi 0, skąd  $Q_m = Q_n$ , a zatem i  $A_m = A_n$ .

Praca uzyskana w tym cyklu  $A = A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 = R \mathcal{F}_2 \ln \frac{v_4}{v_3} - R \mathcal{F}_1 \ln \frac{v_2}{v_1}$

Pomiędzy  $v_2$  i  $v_3$  oraz  $v_1$  i  $v_4$  istnieje związek przemiany adiabatycznej, a więc według Poissona /równ 8/ mamy:

$$1/ \mathcal{F}_2 v_3^{k-1} = \mathcal{F}_1 v_1^{k-1}$$

$$2/ \mathcal{F}_2 v_2^{k-1} = \mathcal{F}_1 v_4^{k-1}$$

Z podzielenia mamy  $\frac{v_4^{k-1}}{v_3^{k-1}} = \frac{v_1^{k-1}}{v_2^{k-1}}$  lub  $\frac{v_4}{v_3} = \frac{v_1}{v_2}$

Stąd zaś  $A = A_2 - A_1 = R \mathcal{F}_2 \ln \frac{v_1}{v_2} - R \mathcal{F}_1 \ln \frac{v_1}{v_2} = R \ln \frac{v_1}{v_2} (\mathcal{F}_2 - \mathcal{F}_1)$

Dostarczyliśmy ciepło  $Q_2 = R \mathcal{F}_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = R \mathcal{F}_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$ ,

stąd wydajność  $\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{A_2 - A_1}{Q_2} = \frac{R \ln \frac{v_1}{v_2} (\mathcal{F}_2 - \mathcal{F}_1)}{R \ln \frac{v_1}{v_2} \mathcal{F}_2} = \frac{\mathcal{F}_2 - \mathcal{F}_1}{\mathcal{F}_2}$

Otrzymujemy więc ten sam wzór na wydajność przemiany co poprzednio, przy rozważaniu maszyny Carnota; w obu przypadkach wydajność maszyny odwracalnej zależy tylko od temperatury źródła dostarczającego ciepło i chłodnicy.

Możemy teraz uogólnić wyniki otrzymane. Wyobraźmy sobie, że można zbudować dwa motory odwracalne o różnej wydajności. Pierwszy wzamian za pobrane ze zbiornika cieplejszego ciepło  $Q_2$  daje pracę  $A_m$ , drugi pracę  $A_1$ , przy czym  $A_m > A_1$ . Kombinujemy te dwa motory w ten sposób, że pierwszy pędzimy normalnie, a drugi wstecz. Pierwszy pobiera ciepło  $Q_2$  ze zbiornika cieplejszego i wykonywa pracę  $A_m$ , w drugi wkładamy pracę  $A_1$ , ażeby doprowadzić ilość ciepła  $Q_2$  do



*Janek*

zbiornika cieplejszego. Wynikiem jednego obiegu skom-  
binowanych motorów będzie pewien zysk pracy  $A_m - A$   
kosztem ciepła, pobranego ze zbiornika zimniejszego  
/ chłodnicy /. Zbiornik ten bowiem w obiegu motoru  
1-ego mniej ciepła dostaje niż traci w obiegu motoru  
drugiego. Gdyby taki motor był możliwy, to możliweby  
było perpetuum mobile drugiego rzędu t.j. perjodycz-  
nie działająca maszyna, jedynym wynikiem działania  
której byłoby pobieranie ciepła ze zbiornika o dowol-  
nej temperaturze  $T$  i przemiana tego ciepła na pracę  
mechaniczną. Gdyby taka maszyna była możliwa, to we-  
dług Ostwalda, statek płynący z Europy do Ameryki  
nie potrzebowałby brać ze sobą materiału opałowego.  
Należałoby jedynie ustawić na statku maszynę wzmiar-  
kowaną wyżej, któraby, korzystając z nieograniczo-  
nych zasobów ciepła oceanu, dawała pracę mechanicz-  
ną, konieczną do poruszenia śruby okrętowej. Doświad-  
czenie życia codziennego poucza nas jednak, że taka  
maszyna nie jest możliwa. A więc i nasze założenie  
pierwotne było fałszywe: wydajność dwóch motorów nie  
może być różna o ile oba są odwracalne i pracują mię-  
dzy tym samym źródłem a chłodnicą.

Podobnież więc jak 1-ą zasadę określiliśmy jako nie-  
możliwość perpetuum mobile 1-go rzędu, tak drugą o-  
kreślić możemy: niemożliwym jest zbudowanie perpe-  
tuum mobile 2-go rzędu.



Aby głębiej nieco wniknąć w treść drugiej zasady termodynamiki, zastanowimy się jeszcze nad szeregiem faktów doświadczalnych z nią związanych i wniosków, jakie z niej w stosunku do tych faktów wyprowadzić można.

Przedewszystkiem jednak zwrócić należy uwagę na to, co już było poprzednio zaznaczone, że druga zasada zajmuje się zagadnieniem dla pierwszej zasady najzupełniej obcym - bada kierunek zjawisk w przyrodzie zachodzących.

Pierwsza zasada w stosunku do reakcji np.  $2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + 136800 \text{ cal}$  nie ma nic więcej do powiedzenia nad to, że gdy tlen łączy się z wodorem na wodę, wydzieła się jednocześnie ciepło w ilości 136800 cal. na mol wody. Czy jednak przemiana ta zajdzie i zajść może, czy też nie, na to pytanie zasada pierwsza odpowiedzi nie daje.

Znany cały szereg przemian w przyrodzie, które przebiegają stale w określonym kierunku, ciepło przechodzi z ciała cieplejszego do zimniejszego, nigdy bez kompensaty przemiana odwrotnie nie przebiega. Taką samą przemianą nieodwracalną jest wytwarzanie ciepła przez tarcie, rozprężanie się gazów do próżni, dyfuzja gazów etc. Można to uogólnić i powiedzieć, iż wszystkie przemiany w przyrodzie zachodzące są nieodwracalne; przemiana tam, gdzie niema nierówności sił

działających w przeciwnych kierunkach, zająć nie może. Do ideału przemian odwracalnych możemy jedynie się zbliżyć, stosując nieskończenie małe nadwyżki siły po jednej stronie. Gdybyśmy choć jedną z wymienionych powyżej przemian mogli odwrócić, to łatwo uzasadnić, iż możnaby odwrócić wszystkie. Warunkiem zaś odwrócenia którejkolwiek z tych przemian byłoby jedynie skonstruowanie perjodycznie działającej maszyny, której działaniem jedynym wynikiem byłaby przemiana ciepła na pracę. Weźmy np. przechodzenia ciepła z ciał cieplejszych do ciał zimniejszych. Moglibyśmy odebrać układowi zimniejszemu doprowadzone ciepło, zmuszając go do wykonania pracy, pracę tę zużyć na wytworzenie ciepła przez tarcie w układzie cieplejszym. Maszyna taka byłaby perpetuum mobile 2-go rzędu, t. zn. pozwalałaby na przeniesienie ciepła z układu zimniejszego do cieplejszego bez żadnych zmian w świecie otaczającym.

Wzór  $w = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$  wskazuje, że w wypadku przemian izotermicznych, a więc gdy  $T_1 = T_2$ ,  $w = 0$ , to znaczy że pracy podczas przemiany izotermicznej kołowej otrzymać nie możemy.

Wreszcie jeszcze jeden wniosek z tego wzoru da się wyciągnąć:

oto  $\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{P_2 - P_1}{P_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{P_1}{P_2}$ ;      stąd  $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{P_1}{P_2}$ .



Słowami: temperatury bezwzględne dwóch źródeł mają się do siebie tak, jak ilość ciepła pobrana w źródle o wyższej temperaturze do ilości oddanej w źródle o niższej, jeśli między temi źródłami pracuje motor odwracalny. W ten więc sposób temperatura bezwzględna, której pojęcie wyprowadziliśmy na podstawie praw gazowych, okazuje się zdefiniowaną i w inny jeszcze sposób.

----- . -----

Dla chemika szczególnie ważne jest zastosowanie równań termodynamiki do przemian izotermicznych. Jeżeli weźmiemy jakąś przemianę np. rozszerzanie się gazu lub reakcję  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ , to praca przy przemianach tych naogół zależy od drogi przejścia, przy przejściu ze stanu I do 2. Gaz może się rozszerzać odwracalnie lub też do próżni; w drugim przypadku pracy nie wykonywa wcale; podana wyżej reakcja chemiczna, gdy przebiega w kalorymetrze również pracy nie daje, natomiast gdy przebiega w ogniwie daje energję elektryczną, jedną z tych, którą można bez ograniczeń zamieniać na pracę mechaniczną. W przemianach odwracalnych praca maksymalna od drogi nie zależy jest zatem wartością dla każdej takiej przemiany charakterystyczną.

Ogólnie wyrażamy zmianę energii układu przez  $U = A \div Q$  /str.44/

Wyodrębniamy tu  $Q$  energję cieplną, nazywając  $A$  wszystkie inne rodzaje energii, które bez ograniczenia jedno w drugie przemienione być mogą. Weźmy 2 stany jakiegoś układu  $A$  i  $B$ . Przeprowadzamy układ ze stanu  $A$  do stanu  $B$  drogą 1, wracamy do stanu  $A$  po drodze 2. Zakładamy zmiany izotermiczne.

Dla zmiany energii układu otrzymamy w pierwszym przypadku  $U_1 = A_1 + Q_1$ , w drugim  $U_2 = A_2 + Q_2$ . Ponieważ energia układu od drogi przejścia nie zależy, zatem

$$U_2 = -U_1, \text{ czyli } A_1 + Q_1 = -(A_2 + Q_2)$$

$$\text{lub } A_1 + A_2 = -(Q_1 + Q_2)$$

Gdyby  $A_1$  nie było równe  $A_2$ , to wynikiem przemiany, która zaszła w stałej temperaturze byłyby jedynie przemiana ciepła na pracę, co przeczyłoby 2-jej zasadzie, ponieważ jak wyżej zostało wykazane - pracy podczas przemiany izotermicznej kołowej otrzymać nie można. Zatem  $A_1 = A_2$ , oczywiście więc i  $Q_1 = Q_2$ . Stąd, ilość ciepła wydzielona przy przemianie izotermicznej i odwracalnej nie zależy od drogi przejścia, jest zatem również wartością charakterystyczną dla przemiany. Nazywamy ją ciepłem utajonym przemiany i oznaczamy literą  $q$ .

Dla cyklu Carnota z nieskończenie małą różnicą temperatur źródła i chłodnicy możemy zamiast wzoru 9 na wydajność /str.../ użyć formy różniczkowej

$$\frac{dA}{Q+dq} = \frac{dT}{T+dT}$$



Opuszczając wielkości nieskończenie małe  $dU$  i  $dS$  wobec skończonych  $Q$  i  $S$ , otrzymujemy  $\frac{dA}{Q} = \frac{dS}{S}$  stąd zaś  $Q = S \frac{dA}{dS}$

$Q$  jest jednak ilością ciepła, jaka się wydzieli przy izotermicznym ściskaniu gazu w przemianie Carnota, jest zatem ciepłem utajonym tego procesu. Ciepło to równa się iloczynowi z temperatury bezwzględnej przez współczynnik wzrostu pracy maksymalnej jaką daje ekspansja gazu w miarę wzrostu temperatury. Uwzględniając znaki i fakt, że w cyklu Carnota przy zmianach temperatury objętość pozostawała stała, możemy napisać

$$-q = S \left( \frac{dA}{dS} \right)_V$$

Ale według drugiej zasady jest rzeczą obojętną, jaki układ ulega przemianie, wzory ostateczne będą te same, stąd dla wszelkich przemian izotermicznych możemy wzór powyższy stosować.

Ponieważ zaś  $U = A - Q$ , stąd

$$U = A - S \left( \frac{dA}{dS} \right)_V \quad \text{lub}$$

$$A - U = S \left( \frac{dA}{dS} \right)_V \quad /10/$$

Ostatnie równanie t.zw. równanie Helmholtza jest zasadnicze dla wszelkich izotermicznych przemian, przykłady jego zastosowania znajdziemy w rozdziałach o parowaniu, topnieniu, reakcjach chemicznych i t.d.

Zaznaczyć należy, że wzór  $-q = S_1 \frac{A_2 - A_1}{S_2 - S_1}$ , którybyśmy

mogli wyprowadzić ze wzoru 9 bezpośrednio, nie byłby słuszny; możnaby go stosować tylko do tych ciał /gazów w cyklu Carnota/, dla których wartość  $C_V$ , stosowana przy wyprowadzaniu tego wzoru, jest stałą; do przemiany np. siarki rombowej na jednoskośną nie możnaby go zastosować, ponieważ  $C_V$  dla siarki jednoskośnej jest inne niż dla rombowej i ilości ciepła dostarczone zbiornikom o temperaturach  $T \pm dT$ ,  $T \pm 2dT$  itd. pośrednim między  $T_1$  i  $T_2$  byłyby inne przy ogrzewaniu niż przy oziębianiu.

Przekonamy się, że wzór różnicowy może być stosowany tylko do tych przemian, których energja przemiany /zmiana energji przy przejściu od stanu początk. do końc./ nie zależy od temperatury, w której przemiana zachodzi, tylko u takich bowiem przemian ciepło właściwe układu w stanie początkowym i końcowym jest to samo.

Przejdźmy teraz ze stanu jakiegoś 1 do stanu 2 w temperaturze  $T_1$ , niech zmiana energji wynosi  $U_1$ , ogrzejmy następnie produkty reakcji do  $T_2$  i w tym celu będziemy musieli zużyć ilość ciepła  $C_V'' (T_2 - T_1)$ , ogólna zmiana energji wynosi  $U_1 + C_V'' (T_2 - T_1)$

Do tego samego stanu końcowego możemy dojść inną drogą: ogrzewamy najpierw układ, dostarczając mu  $C_V' (T_2 - T_1)$  ciepła, a następnie dopiero przechodzimy do stanu 2, przyczym zmiana energji wyniesie  $U_2$ , ogólna zmiana



$$\text{energji} = U_2 - C_1' (T_2 - T_1)$$

Ponieważ energia układu nie zależy od drogi przejścia

$$\text{więc } U_1 - C_1'' (T_2 - T_1) = U_2 - C_1' (T_2 - T_1)$$

$$\text{stąd } U_2 - U_1 = C_1' (T_2 - T_1) - C_1'' (T_2 - T_1)$$

Przez użycie formy różniczkowej mamy  $dU = c' dT - c'' dT$

$$\text{lub } \frac{dU}{dT} = c' - c'' \quad /11/$$

Ostatnie równanie wyraża prawo *Thirchhafa*, które orzeka, że zmiana energii przemiany w zależności od temperatury równa jest różnicy ciepł właściwych układu w stanie końcowym  $/c''/$  i początkowym  $/c'/$ . Gdy  $c' = c''$ , to jest gdy ciepło właściwe układu nie zależy od jego stanu,  $\frac{dU}{dT} = 0$  energia przemiany nie zależy od temperatury. Jest to wniosek, który już wyżej sformułowaliśmy.

-----

Na zakończenie rozważań termodynamicznych kilka słów powiemy jeszcze o t.zw. funkcjach termodynamicznych. Wprowadzenie ich ma na celu nadanie faktom już znanym, przez termodynamikę objętym, wyrazu matematycznego, dość przejrzystego i wygodnego; chodzi o ułatwienie rachunków, a nie o wykrycie nowych praw fizycznych.

Najczęściej używana tu jest entropja, którą matematycznie definiujemy jako  $S = \int \frac{dQ}{T}$ , gdzie  $dQ$  oznacza ilość ciepła pobrana z różnych źródeł /ewentualnie - do nich oddane/, zaś  $T$  temperatury tych źródeł.

Z wzoru 9, który można też przedstawić w formie  $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$  za pomocą analizy matematycznej można wykazać, iż podobnie jak i energia, tak i entropja jest funkcją jednowartościową. Nie zależy więc w procesie odwracalnym od drogi przejścia, w procesie kołowym odwracalnym równa się 0. Dla zjawisk nieodwracalnych, przy których  $\frac{Q_1}{T_1} > \frac{Q_2}{T_2}$  doszlibyśmy do wniosku, że entropja wzrasta. A ponieważ zjawiska rzeczywiste są nieodwracalne, więc też nieraz drugą zasadę definiują, jako zasadę wzrostu entropji.

Obok entropji spotykamy też pojęcie energii swobodnej  $\mathcal{H} = U - TS$ , gdzie iloczyn temperatury przez entropję nazywamy energją związaną. W zjawiskach rzeczywistych zawsze przyrost energii swobodnej jest mniejszy, w odwracalnych - równy włożonej pracy. Zjawiska, przy których energia swobodna wzrosłaby o więcej niż włożona praca - są niemożliwe. Przebiegać samorzutnie mogą jedynie te reakcje, którym towarzyszy zmniejszenie się energii swobodnej.

Wreszcie spotykana bywa jeszcze funkcja zwana potencjałem termodynamicznym, w zjawiskach rzeczywistych stale malejąca.



# WŁASNOŚCI CIAŁ GOTOWYCH W RÓŻNYCH

## STANACH SKUPIENIA.

### S t a n   g a z o w y.

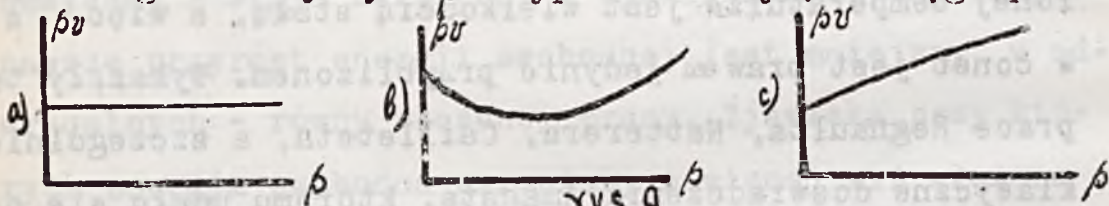
Prawa gazowe, powyżej wyprowadzone i podane, są jednak prawdziwe tylko w przybliżeniu, to znaczy, że całkiem ściśle dadzą się stosować jedynie w pewnych granicach ciśnienia i temperatury. Naogół będą one tym ściślejsze, im mniejsze będziemy brali ciśnienia i im wyższe temperatury.

Prawo Boyle'a, według którego iloczyn z ciśnienia przez objętość dla danej ilości gazu i przy określonej temperaturze jest wielkością stałą, a więc  $p \cdot V = \text{const}$  jest prawem jedynie przybliżonym. Wykazały to prace Regnaulta, Natterera, Cailleteta, a szczególnie klasyczne doświadczenia Amagata, któremu udało się osiągnąć ciśnienia aż do 3000 atmosfer. Z prac tych przytoczymy następującą tabelkę, obliczoną przy  $22^\circ$  dla azotu:

ciśnienie p w atmosferach	iloczyn
1.....	1.000
27,29.....	0,9894
46,5.....	0,9876
62,03.....	0,9858
73,0 .....	0,9868

ciśnienie $p$ w atmosferach	iloczyn
109,17.....	0,9940
208,64.....	1,0520
430,77.....	1,2196

Podobnie jak azot zachowują się i inne gazy, t.zn., że z początku za wzrostem ciśnienia iloczyn  $pV$  maleje a później wzrasta. Wyjątek stanowią wodór i hel, dla których  $pV$  odrazu poczyną rosnać. Gdybyśmy na osi rzędnych odkładali ciśnienia w atmosferach, a na osi odciętych iloczyny  $pV$ , to otrzymalibyśmy następujące wykresy: 1/ teoretyczny wykres według prawa Boyle'a  ~~$pV = \text{const.}$~~  a więc linja prosta: /rys.9 a/ 2/ wykres dla gazów zwykłych  $pV$  najpierw maleje, osiąga pewnego



minimum, a następnie wciąż wzrasta /rys.9b/, 3/ wykres dla wodoru i helu: wartości wciąż wzrastają /rys. 9c/.

Jednakowoż w temperaturach niższych, w granicach od  $-217^{\circ}$  do  $-182^{\circ}$  wodór zachowuje się tak jak inne gazy, to jest, że iloczyn  $pV$  najpierw maleje.

Badania dalsze wykazały, że jeśli obliczać iloczyny  $pV$  w różnych temperaturach, to wykresy tych iloczynów tak się ułożą, że punkty minimalne krzywych utworzą parabolę.



Prawo Charlesa, głoszące, że przyrost objętości gazu za ogrzaniem o 1°C wynosi  $1/273=0,00366$  objętości, jaką ten gaz zajmował przy 0° również nie zupełnie odpowiada rzeczywistości. Amagat wykazał mianowicie, iż  $\alpha$  zależy również od ciśnienia i temperatury, w której je obliczamy. Poniżej przytaczamy dane dla wodoru z jednej i dla azotu oraz innych gazów z drugiej strony:

Dla wodoru		Dla azotu	
Ciśn. w atm.			
p	od 0 - 200°	od 100 - 200	
200	0,00322	0,00327	0,00433 0,00417
400	0,00295	0,00290	następnie spada
800	0,00237	0,00235	

Łatwo zauważyć, że u wodoru odrazu maleje ze wzrostem ciśnienia i temperatury, zaś u innych gazów najpierw rośnie, a później dopiero maleje. Jednakowe zachowanie się wodoru względem praw Boyle'a i Charles'a rzuca się w oczy.

Jeśli zwrócimy uwagę na gazy mniej szlachetne, t.j. łatwiej się skraplające, to otrzymamy wartości dla  $\alpha$ , przy 1 atm = 0,00371, przy 75 atm. 0,06280, zaś dla 1000 atm. 0,00206. Uchybienia tu są już bardzo znaczne.

Rozważania powyższe doprowadzają nas do wniosku, że prawa gazowe tym bliższe są rzeczywistości, im bar-

dziej dany gaz jest rozrzedzony i im dalej jesteśmy od temperatury krytycznej. Objaśnić te fakty, zarówno jak i same prawa gazowe będziemy mogli dopiero później, gdy będziemy rozważali teorię kinetyczną gazów. Obecnie jednak możemy już zaznaczyć, że w prawach gazowych Boyle'a i Charles'a nie uwzględnialiśmy ani objętości samych cząstek, ani ich przyciągania, które to wielkości są zależne od stopnia zgęszczenia danego gazu. Jeśli zważymy, że objętość międzycząstkowa gazu wynosi całkowitą objętość gazu zmniejszoną o objętość cząsteczek, oraz że ciśnienie gazu zauważone i zmierzone jest mniejsze od ciśnienia jakiego gaz wywierał gdyby nie było przyciągania się między cząsteczkami, to zrozumimy myśl przewodnią równania gazów, wyprowadzonego przez Van der Waalsa: 
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (12)$$

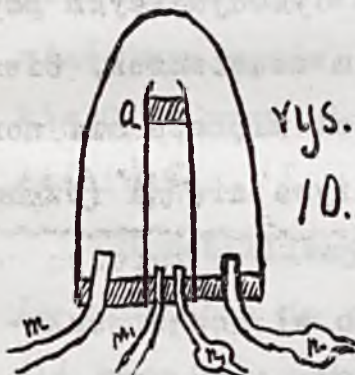
W równaniu tym  $b$  jest wielkością zależną od objętości cząsteczek, zaś  $\frac{a}{V^2}$  od wzajemnego ich przyciągania. Van der Waals do swego równania doszedł drogą dociekań teoretycznych, pomiary doświadczalne w znacznej mierze jego wzór potwierdziły.

Równanie Van der Waalsa da się zastosować z wielkim przybliżeniem w znacznej większości wypadków, u wielu jednak gazów jak u  $NH_3$ ,  $PCl_5$  i innych odchylenia są tak wielkie, iż nawet w przybliżeniu te gazy nie stosowały się do praw zasadniczych. Dopiero badania Saint Claire Deville'a w 1857 r., a następnie Canni-



zaro i Koppa pozwoliły objaśnić te odchylenia przez dysocjację, czyli rozpad cząsteczek. Jeśli zważymy, że salmiak np. dysocjuje w wysokiej temperaturze na  $HCl$  i  $NH_3$  według równania  $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$ , to pojmie- my, że zamiast jednej cząsteczki występują dwie i wskutek tego muszą być odchylenia - gaz nie stosuje się do równania Avogadry, o ile je stosujemy nie u- względniając dysocjacji cząsteczek.

Pebalowi pierwszemu udało się dysocjację s $\lambda$ miaku doświadczalnie stwierdzić. Używał on do tego następu- jącego przyrządu /rys.10/



W szerokim naczyniu, znajduje się rura zamknięta zatyczką azbestową, /a/ na której umieszczone jest kil- ka kawałków salmiaku. Przyrząd za- nurzony zostaje do wanny o wysokiej temperaturze, salmiak ogrzany dy- socjuje na  $HCl$  i  $NH_3$ , które to gazy przez korek azbes- towy dyfundują do środka rury wewnętrznej. Amonjak jednak, jako prawie 2 razy lżejszy szybciej dyfunduje i wskutek tego zbiera się go wewnątrz rury więcej niż chlorowodoru, a co zatem wynika, nazewnątrz rury bę- dzie przeważał chlorowódór. O ile teraz te gazy zapo- mocą miechów powietrznych  $m$  i  $m_1$  wypędzimy do naczyń  $n$  i  $n_1$ , to w naczyniu  $n$  zawierającym gaz z wewnątrz

rury będzie przeważał amonjak, który zabarwi lakmus na niebiesko, zaś w naczyniu  $n_1$  - chlorowódór, który lakmus zabarwi na czerwono.

Zarzucono Pebalowi, iż azbest, którego używa w swym doświadczeniu może wpływać rozkładająco na sódmiak i że w ten sposób zjawisko dysocjacji nie byłoby dowiedzione. Jednak Stein, który użył zamiast azbestu zatyczki z sódmiaku otrzymał także same rezultaty jak Pebal w poprzednim doświadczeniu.

Również i przy dysocjacji  $Pd_3 \rightleftharpoons Pd_2 + Cl_2$  Wanklyn i Robinson potrafili wykazać obecność chloru w mieszaninie. Wiele własności gazów dysocjujących pozostaje w ścisłym związku z rozpadem cząsteczek. Ciepło właściwe gazów dysocjujących jest większe niż normalne, bo część ciepła pobranego zużywa się na rozkład cząsteczki.

Tak np. dla  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  mamy ciepło wł. cząsteczkowe w różnych temperaturach:  $0^\circ - 95$ ,  $100^\circ - 39$ ,  $157^\circ - 7$ . Widocznie w temperaturach niższych mamy do czynienia z gazem dysocjującym  $\frac{w}{157^\circ}$  dysocjacja już jest na ukończeniu, wskutek tego ciepło właściwe osiąga wartość normalną dla gazów 3 atomowych.

Jeśli wyobrazimy sobie gaz dysocjujący, to w niższej temperaturze jego części łącząc się z powrotem powinny wydzielać to ciepło, które gaz w wyższej temperaturze pobrał. Wskutek tego przewodnictwo cieplne



gazów dysocjujących winno być większe, niż u gazów niedysocjujących. I rzeczywiście tak jest, jak wykazały prace Magnani'ego i Malagnini'ego oraz Langemana. O drut rozżarzony prądem elektrycznym ogrzewał się gaz. Część ciepła zużywała się na podwyższenie temperatury, część na rozkład gazu. W chłodniejszej części przyrządu produkty dysocjacji łączyły się z powrotem i gaz oddawał ciepło pobrane przy rozpadzie. W ten sposób Langeman próbował nawet obliczać stopień dysocjacji różnych gazów.

W dalszym ciągu rozważań nad odchyleniami od praw gazowych, winniśmy jeszcze się zająć ciepłem właściwym gazów, które, jak wiadomo, może być dwójakie  $C_v$  - przy stałej objętości i  $C_p$  - przy stałym ciśnieniu.

Określiliśmy ciepło właściwe, jako ilość ciepła potrzebną do podniesienia temperatury o  $1^\circ\text{C}$ . Jeśli więc dla podniesienia temperatury od  $T_1$  do  $T_2$  zużyliśmy ilość ciepła  $Q$ , to ciepło właściwe  $= \frac{Q}{T_2 - T_1}$ . Będzie to tak zwane ciepło właściwe średnie dla temperatur między  $T_1$  i  $T_2$ . Ażeby otrzymać rzeczywiste wartości ciepła właściwego musimy używać bardzo małych granic temperatur, czyli określić ciepło właściwe jako  $\frac{dQ}{dT}$ .

Gdyby ciepło właściwe nie zależało od tempera-

CHEMIA FIZYCZNA - ARKUSZ VI.

dampf

tury, to ciepło średnie właściwe między  $T_1$  i  $T_2$  i ciepło rzeczywiste w temperaturze  $T_1$  byłyby sobie wzajemnie równe. Tak w rzeczywistości nie jest. Doświadczenia wykazały, iż ciepło właściwe gazu zależy od temperatury, w której go mierzymy i dlatego ciepło średnie nie jest równe rzeczywistemu.

Co się tyczy sposobów oznaczania ciepła właściwego, to pomiar  $C_v$  jest dość trudny do wykonania, ponieważ ilość ciepła, potrzebnego do ogrzania gazu jest znikoma wobec ilości ciepła potrzebnego do ogrzania naczynia. Natomiast dość łatwo jest zmierzyć  $C_p$ .

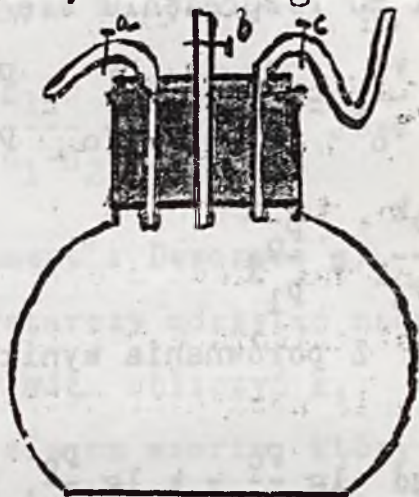
Jeśli zaś znamy stosunek  $k = \frac{C_p}{C_v}$ , to mając  $C_p$  łatwo znajdziemy  $C_v$ . Istnieje kilka metod, które pozwolą nam ten stosunek  $k$  łatwo doświadczalnie oznaczyć. Pomiar  $C_p$  uskuteczniamy w ten sposób, iż gaz w wężownicy umieszczonej w kalorymetrze wodnym oddaje swoje ciepło. Zmierzywszy objętość przepuszczonego gazu i obliczywszy ciepło pobrane przez kalorymetr, łatwo dochodzimy do obliczenia  $C_p$ . Pomiar ten wykonywali Regnault, Wiedemann i wykazali niezbicie fakt, że ciepło właściwe gazu w wysokim stopniu zależy od temperatury, w której je mierzymy. Tylko argon, neon, hel i inne gazy jednoatomowe mają ciepło właściwe, niezależne od temperatury. W dalszym ciągu przekonamy się, iż fakt ostatni jest wspaniałym stwierdzeniem teorii kinetycznej gazów.



Pomiar stosunku  $c_p : c_v = k$  może być wykonany za pomocą 2 metod: 1/ metodą Clementa i Desormesa i 2/ metodą Kundta.

Metoda pierwsza posilkuje się flaszką, w której zamknięta jest pewna ilość gazu, dla którego  $k$  chcemy znaleźć. /Rys.11/.

Kurek a służy do połączenia z pompą zgęszczającą, kurek b - z otoczeniem, c - z manometrem.



RYS 11

Najpierw przy zamkniętym kurku b, wpompowujemy /otworzywszy kurek a/ pewną ilość gazu, aby jego ciśnienie wynosiło  $p_0$ , co zostanie wskazane na manometrze. Następnie zamknąwszy a, szybko otwieramy kurek b, wtedy gaz adyabatycznie się rozpręży, część jego ujdzie w powietrze otaczające. Przy procesie adyabatycznym obowiązuje prawo Poissona /str.55/, więc jeśli objętość naczynia oznaczymy jako  $v_0$ , zaś objętość gazu po rozprężeniu  $v$  /część gazu uchodzi z naczynia, czyli gaz zajmie objętość większą niż  $v_0$ /, to  $p_0 v_0^k = p v^k$ .

Następnie zamykamy kurek b, wskutek czego gaz zamknięty w bani powoli się ogrzewając /przy adyabatycznym rozszerzaniu oziębił się bowiem/ na koszt ciepła otoczenia wraca do temperatury, jaką miał na samym

początku procesu. Wskutek tego zależność ciśnienia i objętości między stanem początkowym i końcowym wyrazi się według prawa Boyle'a, jako  $p_0 v_0 = p_1 v$ , gdzie  $p_1$  - ciśnienie gazu po ogrzaniu się, a  $v$  objętość, jaką zajął po rozprężeniu się/. Z tych 2 równań mamy:

$$1/ \frac{v^k}{v_0^k} = \frac{p_0}{p} \text{ i } 2/ \frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p_1} \text{ lub podnosząc do potęgi } k$$

$$\frac{v^k}{v_0^k} = \frac{p_0^x}{p_1^x}$$

Z porównania wynika  $\frac{p_0}{p} = \frac{p_0^x}{p_1^x}$

stąd  $\lg \frac{p_0}{p} = k \lg \frac{p_0}{p_1}$ , a więc  $k = \frac{\lg \frac{p_0}{p}}{\lg \frac{p_0}{p_1}}$

Dla liczb bliskich jednośc  $\frac{a^b}{a^c} = \frac{a-b}{a}$ , a ze

$p_0, p, p_1$  są to liczby dość bliskie sobie, czyli ich stosunki są dość bliskie jednośc, więc możemy z wielkim przybliżeniem napisać

$$\lg \frac{p_0}{p_1} = \frac{p_0 - p_1}{p_0}, \text{ zaś } \lg \frac{p_0}{p} = \frac{p_0 - p}{p_0}. \text{ Czyli } k = \frac{\frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p_1}{p_0}} = \frac{p_0 - p}{p_0 - p_1}$$

$$\frac{p_0 - p}{p_0 - p_1}$$

Zważmy jednak, że ciśnienie  $p$ , jakie nastąpi po połączeniu flaszki z otaczającą atmosferą, równe są ciśnieniu atmosferycznemu. Ciśnienia  $p_0$  początkowe i



$p_1$  końcowe gazu wyrażą się jako atmosferyczne więcej pewne nadwyżki, które odczytujemy na manometrze. Oznaczając te nadwyżki, jako  $h_1$  lub  $h_2$ , mamy  $p_0 = p + h$ ,  $p_1 = p + h_2$ , lub  $p = p_0 - h_1$ ,  $p_1 = p_0 - h_1 + h_2$ .

Wtedy

$$k = \frac{p_0 - p_0 - h_1}{p_0 - p_0 - h_1 + h_2} = \frac{p_0 - p_0 + h_1}{p_0 - p_0 + h_1 - h_2} = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \text{ . Jest to}$$

zasadniczy wzór metody Clement i Desormes'a, wskazuje, że w tej metodzie wystarczy odczytać nadwyżki ciśnienia na manometrze, aby móc obliczyć  $k$ .

Metoda Kundta opiera się na wzorze, który dowiódł matematycznie Laplace dla szybkości rozchodzenia się głosu w jakimś gazie. Według tego wzoru  $c = \sqrt{\frac{p}{d \cdot k}}$ , gdzie  $c$  - szybkość głosu,  $p$  - ciśnienie,  $d$  - gęstość gazu,  $k = \frac{c_p}{c_v}$ .

Zamiast szybkości możemy rozważać iloczyn z długości fali przez ilość drgań na sekundę  $c = \lambda \nu$  Wtedy  $\lambda \nu = \sqrt{\frac{p}{d} k}$  Jeśli weźmiemy dwa gazy, to stosunek szybkości rozchodzenia się głosu przy tym samym ciśnieniu  $p$  i tej samej ilości drgań wynosi

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda_1 \nu}{\lambda_2 \nu} = \frac{\sqrt{\frac{p}{d_1} k_1}}{\sqrt{\frac{p}{d_2} k_2}}; \text{ stąd } \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{k_1 d_2}{k_2 d_1}}$$

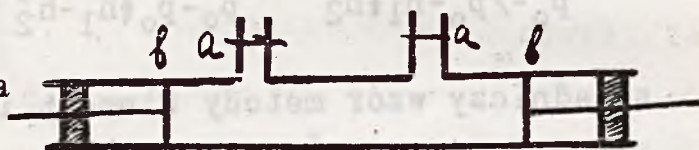
Ponieważ zaś nam idzie o  $k$ , więc  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\lambda_1^2 \cdot d_1}{\lambda_2^2 \cdot d_2}$ . Jeśli



znamy  $k_2$  dla jakiegoś gazu np. dla powietrza, znamy  $d_1$  naszego gazu badanego i  $d_2$  gęstość powietrza, to możemy łatwo znaleźć  $k_1$ , o ile oznaczymy  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ . To właśnie jest zadaniem metody Kundta.

Mamy długą rurę /rys.12/, do której możemy doprowadzać gaz badany przez otwory a. Przez korki przesunięte są pręty zakończone płytkami b i b<sub>1</sub>.

Odległość między nimi można dowolnie zmieniać. Przy po-



rys 12

cieraniu pręta mokrą ścierką zostają wywołane drgania, udzielające się gazowi. Gaz drga, te drgania odbijają się i wytwarzają się fale stojące. Przesuwamy pręt drugi w ten sposób, by długość słupa pomiędzy tłokami była całkowitą wielokrotnością połowy długości fal stojących. Jeśli dno rury wysypane lycopodium lub innym drobnym proszkiem, to proszek ten zbierze się w węzłach. Odległość miejsc nieruchomych - węzłów, łatwa do zmierzenia linijką, równa jest wtedy  $\frac{\lambda}{2}$ . Zmierzywszy w ten sposób  $\lambda_2$  dla powietrza wpuszczamy teraz gaz badany, przez odpowiednie oddalenie b b<sub>1</sub> wytwarzamy węzły stojące i mierzymy teraz  $\frac{\lambda_1}{2}$ . Obliczamy

$$k_1 = k_2 \cdot \frac{\lambda_2^2 \cdot d_1}{\lambda_1^2 \cdot d_2}. \text{ Dla powietrza oznaczono } k_2 = 1,4$$



zaś  $d_1 = 0,001293$ , stąd  $k_1 = 1.4 \frac{\sqrt{1}^2 \cdot d_1}{\sqrt{2}^2 \cdot 0,001293} =$

$= 1082,36 \frac{\sqrt{1}^2}{\sqrt{2}^2} \cdot d_1$ . Wzór ostatni stosuje się, oczywiście

tylko wtedy, gdy używamy do porównania powietrza.

Powyżej wzmiankowaliśmy, iż pomiar  $c_v$  jest trudny do wykonania, ponieważ większa część doprowadzonego do gazu ciepła zużywa się na ogrzanie naczynia, a niewielka reszta tylko na ogrzanie gazu. Istnieje jednak metoda, która pozwala owo  $c_v$  dość dokładnie obliczyć. Jest nią t.zw. metoda wybuchowa, która polega na następującej zasadzie: pewna odmierzona ilość mieszaniny wybuchającej zostaje zmieszana z odmierzoną ilością gazu, którego ciepło właściwe chcemy obliczyć. Przepuszczamy iskrę elektryczną, mieszanina wybuchą i wtedy notujemy ciśnienie, które przy wybuchu powstało, t.zw. ciśnienie maksymalne. Następnie przeprowadzamy następujące rozważanie: ilość ciepła wydzielona podczas reakcji  $Q$  została zużyta na podniesienie temperatury mieszaniny od temperatury pokojowej  $T_1$ , w której gaz się z początku znajdował do temperatury maksymalnej po wybuchu  $T_2$ . Jeżeli ciepło właściwe produktów otrzymanych z mieszaniny wybuchowej oznaczmy przez  $c_1$ , zaś ciepło właściwe gazu badanego przez  $X$  i jeśli mieszaniny wybuchowej wzięliśmy  $r$  moli na mol gazu, to ciepło właściwe mieszaniny wyniesie  $rc_1 + x$ . Otrzymamy równanie  $Q = \sqrt{T_2 - T_1} // rc_1 + X$ . W równaniu tym  $Q$  - ciepło reakcji jest znane z termo-

chemji,  $T_1$  - temperatura pokojowa łatwo może być zmierzona,  $r$  zależy od składu wziętej do doświadczenia mieszaniny gazów.  $T_2$  możemy obliczyć na podstawie <sup>Równania</sup> gazowego  $pV = nRT$ , zważywszy, iż  $p$  jest to ciśnienie maksymalne po wybuchu przez nas zmieszane,  $V$  - objętość naczynia, w którym wybuch się odbywa,  $R$  - stała gazowa, a  $n$  ilość moli gazu po wybuchu. Tak więc, podstawiając dane wielkości potrafimy obliczyć  $rc_1 \cdot x$ . Znając  $c_1$  np. średnie ciepło właściwe par, wodnej pomiędzy  $T_1$  i  $T_2$  moglibyśmy stosując gaz piorunujący  $/2 H_2 \quad O_2/$  jako mieszaninę wybuchową obliczyć  $X$ .  $C_1$  zostało obliczone na drodze pośredniej, wiemy mianowicie z doświadczenia, że ciepło właściwe azotu i  $CO$  jest jednakowe. Stosując reakcję wybuchową  $C_2N_2 + O_2 = N_2 + 2CO$  dochodzimy do obliczenia ciepła właściwego azotu, ewentualnie, równego mu ciepła właściwego tlenku węgla. Znając ciepło właściwe tych gazów możemy je mieszać z innymi i w ten sposób obliczyć ciepło właściwe coraz to innych gazów. Trudność pomiarów przy metodzie wybuchowej polega na tym, że nie możemy dokładnie odczytać na manometrze ciśnienia maksymalnego, ponieważ wybuch wprowadza go w drganie. Pierowi jednak udało się zbudować przyrząd tak, iż manometr został zabezpieczony od wszelkich drgań i metoda ta wobec tego dała wyniki zupełnie ścisłe. Pomiar cy wykazały, że jest ono u gazów jednoatomowych niezależne od temperatury i wynosi 2,977. Natomiast u



gazów, których cząstka składa się z dwóch lub więcej atomów  $c_v$ , podobnie jak i  $c_p$  zależy od temperatury. Wyniki prac Bunsena, Berthelot'a, Le Chatelier'a, Langena i Piera dadzą się przedstawić w następującej tabelicy dla  $c_v$ :

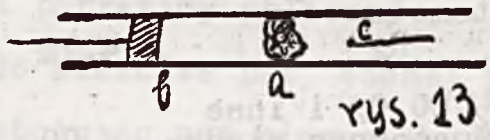
	0°	300°	1200°	2000°
Ar i inne jedno-atomowe	2,98	2,98	2,98	2,98
H <sub>2</sub>	4,75	5,02	5,8	6,5
N <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> i inne dwuatomowe niedysocjujące	4,90	5,17	6,0	6,7
Cl <sub>2</sub> i inne dwuatomowe dysocjujące	5,85	6,12	7,0	
H <sub>2</sub> O	5,93	6,45	8,6	14
CO <sub>2</sub>	6,8	7,4	11,2	14

Z powyższej tabelki łatwo zauważyć, że ciepło właściwe gazów dwuatomowych wzrasta powoli. Dla gazów dwuatomowych dysocjujących jest ono odpowiednio wyższe. Wreszcie dla trójatomowych jest ono jeszcze wyższe i w miarę wzrostu temperatury wzrasta dość gwałtownie. Teoria kinetyczna gazów, którą się wkrótce zajmiemy, pozwala nam łatwo się zorientować w tych napozór dość zawiłych stosunkach.

Na zakończenie rozdziału o odchyleniach od praw gazowych musimy się jeszcze zająć pewnym zjawiskiem, odkrytym przez Joule'a i Tomsona /późniejszego lorda

Kelvina/ i noszącym dlatego miano zjawiska Joule'a  
 Kelvina. W rozdziale o własnościach gazów powiedzie-  
 liśmy, że energia gazu nie zależy od objętości, a  
 więc przy adyabatycznym rozszerzaniu się nie powi-  
 nien on się oziębić. Kelvin wykazał, iż tak nie jest.  
 Brał on rurę z drzewa bukszpanowego /rys.13/, trudno  
 przewodzącą ciepło i umieszczał w niej zatyczkę z

waty a. Za pomocą tłoka  
 b przepychał gaz przez



zaticzkę i zauważył, że termometr c wykazuje ozię-  
 bienie się gazu. Fakt wykryty przez Kelvina można  
 było przewidzieć i na zasadzie doświadczeń Amagata.  
 Wyobraźmy sobie, że przepchnęliśmy pewną ilość gazu  
 v i że ciśnienie z lewej strony zatyczki wynosi p.  
 Dostarczyliśmy więc gazowi pracę  $p v$ . Z prawej stro-  
 ny jest ciśnienie mniejsze  $p_1$ , niech gaz wypchnięty  
 zajmie przy tym ciśnieniu objętość  $v_1$ . Wtedy praca  
 wykonana przez gaz wynosi  $p_1 v_1$ . Ponieważ według doś-  
 wiadczeń Amagata  $p v$  nie jest ściśle równe  $p_1 v_1$ , więc  
 oczywiście praca gazu nie jest równa pracy dostar-  
 czonej, jest ona od tej pracy większa i dlatego gaz  
 musi pokryć jej niedobór przez oziębienie się. Na  
 zastosowaniu zjawiska Joule - Kelvina polegają maszy-  
 ny skraplające gazy systemu Hampsona-Lindego.

-----0000000-----



Staliśmy dotychczas tylko na gruncie doświadczalnym i łatwo mogliśmy zauważyć, że wszystkie prawa i fakty nic nam nie mówią o wewnętrznej budowie ciał. A jednak tylko poznanie tej budowy może wprowadzić pewien porządek i ład w wiadomościach przez nas zdobytych, objaśnić je nam i co ważniejsze dać nam wskazówki, na jakich drogach mamy szukać nowych praw przyrody. To też nic dziwnego, że strukturą wewnętrzną materji oddawna już się zajmowano. Teorja atomistyczna okazała się tutaj potężną dźwignią w rozwoju nauki, teorja zaś kinetyczna budowy materji, do rozpatrzenia której obecnie przechodzimy, doprowadziła nas do niemniej ważnych i ciekawych zdobyczy. Jest ona jakby dopełnieniem tych wiadomości o materji, które posiadamy z teorji atomistycznej i jest tym donioślejsza, że prowadzi nas w świat energii wewnętrznej. Początki tej teorji sięgają już połowy wieku XVIII, a mianowicie prac D. Bernoulli z 1738 r. Dopiero jednak w XIX w. Waterston /1845/ i niezależnie od niego Kronig i Clausius w 1856 r. rozwinęli teorję kinetyczną dokładnie. Olbrzymie zasługi około jej rozwoju mają Boltzmann i Maxwell, którzy opracowali podstawy teorji i przeprowadzili szczegółowe rozważania. Również należy wymienić tu O. Meyera, Van der Waalsa i wielu innych.

Zasadniczym założeniem teorji kinetycznej jest,

że cząsteczki materji obdarzone są ruchem. Założenie to jest konieczne dla objaśnienia dyfuzji ciał stałych, cieczy i gazów. Bez niego również nie moglibyśmy sobie wytłomaczyć dążności gazów do zajmowania możliwie największej objętości, a więc zjawisko wpływu gazów z naczyń i zjawisko prężności gazów zobaczymy dalej, że teoria kinetyczna nie tylko objaśnia te zjawiska, ale pozwala je i ilościowo obliczać. Będziemy się najpierw zajmowali gazami pod małym ciśnieniem, a więc takimi, gdzie objętość samych cząstek gazowych jest b. mała w porównaniu z objętością całego gazu. Wskutek wielkiej odległości cząsteczek od siebie i przyciąganie ich wzajemne jest b. małe i może być chwilowo pominięte. Ruch cząsteczek może być drgający, obrotowy lub prostoliniowy. Zostawiając chwilowo na uboczu pierwsze dwa, zajmujemy się tylko ruchem prostoliniowym.

Powiadamy, że ruch cząsteczek jest prostoliniowy, musimy jednak to bliżej objaśnić. Cząsteczka porusza się tak długo w prostym kierunku aż nie napotka innej; wtedy następuje zderzenie wskutek którego cząsteczki zachowujące się jak ciała absolutnie sprężyste odskakują od siebie. Oczywiście, że zmienia się wtedy kierunek ich ruchu. Za każdym spotkaniem z inną cząsteczką zmienia swój kierunek, wskutek czego tor jest nie prostoliniowy, ale zygzakowaty, łamany,



składający się z odcinków prostolinijnych. Każdy ruch w przestrzeni można rozłożyć na trzy ruchy składowe w trzech do siebie prostopadłych kierunkach przestrzeni. Łatwo wyprowadzić możemy, że szybkości we wszystkich trzech kierunkach muszą być sobie równe. Gdyby bowiem przeważała szybkość w jednym kierunku, to w jednym miejscu gazu zbierałoby się więcej cząsteczek niż w innym, a skutkiem tego gaz w jednym miejscu byłby rzadszy, w innym gęstszy. Ponieważ jednak gaz wszędzie jest jednakowo gęsty, więc prostym tego wynikiem jest, iż i szybkości we wszystkich trzech kierunkach są jednakowe.

Nie znaczy to jednak wcale, ażeby wogóle szybkości wszystkich cząstek gazu były jednakowe - przeciwnie możemy wykazać, iż tak nie jest. Gdyby cząsteczki nawet miały w pewnej chwili szybkości jednakowe, to już w następnej chwili ład ten zniknąłby wskutek ciągłych zderzeń cząsteczek. Mechanika bowiem wykazuje, iż naogół biorąc przy zderzeniu zmienia się szybkość i kierunek ruchu. A więc ruch cząstek gazowych jest bezładny. Szybkość tego ruchu zależy od temperatury, ponieważ wszystkie zjawiska ruchem cząstek dające się wytłomaczyć od owej temperatury zależą. Możemy odwrotnie mówić, iż temperatura zależy od szybkości ruchu cząsteczek, w ten sposób dochodzimy do kinetycznej teorii ciepła, do objaśniania

zjawisk cieplnych ruchem cząsteczek materialnych.

Nadal nie będziemy mogli zajmować się szybkością każdej cząsteczki osobno i dlatego musimy wprowadzić pojęcie średniej szybkości, to jest średniej arytmetycznej wszystkich szybkości. Niech będzie  $C$  cząstek o szybkościach  $u, v, w, z, r, \dots$  i t.d., to szybkość średnia  $G = \frac{u + v + w + z + r}{c}$

W dalszych rozważaniach tą średnią szybkością mało się będziemy posługiwali. Natomiast będziemy stosowali tak zwany średni kwadrat szybkości. Pojęcie to otrzymujemy w następujący sposób: energia kinetyczna, jak wiadomo  $= \frac{1}{2}mv^2$ . Jeśli energję jednej cząstki obliczymy, jako  $\frac{1}{2}mv_1^2$ , innych po kolei  $\frac{1}{2}mv_2^2, \frac{1}{2}mv_3^2$  i t.d., to ogólna energia równa jest sumie tych energii  $E = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + \frac{1}{2}mv_3^2 \dots$ . Ponieważ możemy ten wzór tu napisać  $E = \frac{1}{2}m/v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 \dots$ , więc suma w nawiasach wskazuje nam sumę kwadratów szybkości poszczególnych cząstek. Zamiast tej sumy można by było wziąć średnią arytmetyczną razy ilość cząstek. Jeśli weźmiemy  $c$  cząstek to owa średnia arytmetyczna

$$U^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 \dots + v_c^2}{c}, \text{ Wyrażenie } U^2 \text{ będzie właśnie}$$

średnim kwadratem szybkości.

Oczywista, iż  $U$  nie jest równe poprzednio wyprowadzonemu  $G$ ,  $U^2$  będzie to średni kwadrat szybkości, zaś  $G^2$  byłby kwadratem średniej szybkości. Można do-



wieść matematycznie, iż  $G = U \sqrt{\frac{8}{3\pi}}$

Pierwszym zjawiskiem, które teoria kinetyczna będzie musiała wytłomaczyć, będzie zjawisko prężności, czyli ciśnienia gazu na ścianki naczynia. Jakościowo uda nam się to łatwo wytłomaczyć: ciśnienie spowodowane jest ciągłym uderzaniem cząsteczek gazu o ścianki naczynia; ponieważ owe uderzenia są niezmiernie częste, więc działanie ich jest równe działaniu siły stałej. W podobny sposób np. krople deszczu b. często uderzając o szybę wywołują wrażenie ciśnienia. Teoria kinetyczna powinna <sup>a</sup>nam dać i ilościowe dane. W tym celu przeprowadzamy następujące rozważania. Według praw mechaniki pęd równy jest popędowi  $Pt = mv$ . W naszym przypadku, zakładając działanie siły w ciągu jednostki czasu  $t = 1$  i pamiętając, że działa <sup>ca</sup> $n$  cząstek o masie pojedynczej <sup>ca</sup>cząstki  $m$  a więc o masie ogólnej  $nm$ , mamy  $P = n.m.v$  Czyli słowami: ciśnienie wywierane przez <sup>ca</sup>cząstki na ścianę równe jest ilości ruchu, <sup>ca</sup>przenoszonej w ciągu jednostki czasu przez jednostkę powierzchni. Ową ilość ruchu postaramy się teraz obliczyć. W tym celu rozważmy np. cząsteczki mające szybkość  $U$ ; ponieważ zaś każdą szybkość w przestrzeni można rozłożyć na trzy szybkości w kierunkach do siebie prostopadłych, więc  $W = u_1^2 + v_1^2 + w_1^2$ . Z tych trzech kierunków nas zajmie chwilowo tylko ten kierunek ruchu, który jest

30

prostopadły do ściany przez nas rozpatrywanej, tylko on bowiem wywołuje ciśnienie na nią. Wiele takich cząstek o szybkości  $W$  uderzy o masę jednostki powierzchni naszej ściany? Jeśli w jednostce objętości jest ich  $n_1$ , to uderzy tyle, ile jest w objętości walca, ewentualnie graniastosłupa, którego powierzchnia wynosi jednostkę powierzchni, a wysokość  $u_1$  /szybkość składowa cząstki w kierunku prostopadłym do naszej ściany/. Objętość takiej bryły wynosi  $1 \cdot u_1$ , a więc cząstek o szybkości ogólnej  $W_1$  będzie w niej  $n_1 u_1$ . Każda taka cząstka mając w kierunku ściany szybkość  $u_1$  a masę  $m$  przenosi ilość ruchu  $mn_1$ . Ogólna więc ilość ruchu, przeniesiona przez cząstki o szybkości  $W$  wynosi  $n_1 mn_1^2$ . Lecz  $W^2 = u_1^2 + v_1^2 + w_1^2$ , przyczem, jak to już powiedzieliśmy na samym wstępie do teorii kinetycznej, średnie szybkości we wszystkich trzech kierunkach muszą być równe. Skoro zaś  $u_1 = v_1 = w_1$ , to  $u_1^2 = \frac{W_1^2}{3}$ , ilość ruchu przeniesiona przez cząstki o szybkości  $W_1$  będzie się tedy równała  $\frac{mn_1 W_1^2}{3}$ . Podobnie cząstki o szybkości  $W_2$  przeniosą ilość ruchu  $\frac{mn_2 W_2^2}{3}$ , o szybkości  $W_3$  —  $\frac{mn_3 W_3^2}{3}$  i t.d. Cała więc ilość ruchu, przeniesiona przez daną powierzchnię w jednostkę czasu, a więc równa ciśnieniu na ścianę przedstawi się jako:

$$p = \frac{mn_1 W_1^2}{3} + \frac{mn_2 W_2^2}{3} + \frac{mn_3 W_3^2}{3} + \frac{mn_4 W_4^2}{3} + \dots =$$



$$= \frac{m}{3} / n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + n_3 v_3^2 + n_4 v_4^2 + \dots /.$$

Jeżeli zamiast sumy kwadratów wziąć średni kwadrat, a zamiast poszczególnych ilości cząsteczek w 1 ilości - liczbę  $n$  wszystkich cząstek w jednostce objętości gazu, to  $nU^2 = n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + n_3 v_3^2 + \dots$

$$p = \frac{1}{3} mnU^2 \quad / 13 /$$

-----

Podkreślić należy, że mamy tu do czynienia ze średnim kwadratem szybkości, nie zaś z kwadratem średniej szybkości, o czym zresztą była już mowa wyżej. Ponieważ gęstość równa się masie cząstek w jednostce objętości, czyli  $d = n \cdot m$ , więc powyższe równanie da się też napisać w formie  $p = \frac{1}{3} d U^2 \quad / 13^a /$

-----

Do wzoru powyższego moglibyśmy dojść i inną drogą: założmy mianowicie, że wszystkie cząsteczki mają jednakową szybkość. Rozpatrzmy teraz kostkę sześcienną objętości 1 cm, w której ogólna ilość cząstek niech równa będzie  $n$ . Ponieważ ilości ruchu we wszystkich kierunkach są równe, a założyliśmy jednakowe szybkości cząstek, więc w każdym z trzech kierunków porusza się  $\frac{n}{3}$  cząstek gazowych. Jeśli szybkość cząstki przyjmiemy za  $U$ , więc w ciągu sekundy każda cząstka musi uderzyć o ścianę  $\frac{U}{2}$  razy /ponieważ droga w sekundę wynosi  $U$ ,

-----

droga tam i z powrotem wynosi 2 cm., więc cząstka wróci do danej ściany  $\frac{u}{2}$  razy/. Każda cząstka uderza o ścianę z szybkością  $U$ , z tą samą szybkością odskakuje w przeciwnym kierunku, wskutek czego zmiana jej szybkości wynosi  $2U$ , zaś ilość ruchu oddana ścianie =  $2mU$ . Uderza więc na sekundę  $\frac{u}{3}$  cząstek -  $\frac{u}{2}$  razy, oddając za każdym razem  $2mU$  ruchu, więc cały oddany ruch, czyli ciśnienie wynosi

$$p = 2mU \cdot \frac{n}{3} \cdot \frac{u}{2} = \frac{1}{3} nm U^2 = \frac{1}{3} dU^2.$$

Ponieważ  $d = \frac{M}{v}$ , gdzie  $M$  oznacza ciężar, zaś  $v$  objętość cząsteczki, więc

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{v} \cdot U^2, \text{ inaczzej } pv = \frac{1}{3} MU^2.$$

Już na samym początku rozważań teorii kinetycznej nadmieniliśmy, że szybkość cząsteczek zależy od temperatury, a więc przy  $T = \text{const}$  również i  $U = \text{const}$ . a że  $\frac{1}{3}$  jest wielkością stałą, więc wnioskujemy, że przy  $T = \text{const}$ ,  $pv = \text{const}$ .

Przy stałej temperaturze iloczyn z równania i objętości jest stały - co jest niczem innym jak treścią prawa Boyle - Mariotte'a, które, jak widzimy, da się łatwo wyprowadzić jako prosta konsekwencja z założeń teorii kinetycznej.

Energja kinetyczna, jak wiadomo z mechaniki mierzy się połową iloczynu z masy przez kwadrat szybkości  $E = \frac{1}{2} mU^2$ . Wiemy również, że temperatura,



według założeń teorii kinetycznej, mierzy się ową energią kinetyczną cząstek materialnych, czyli że  $p \propto \frac{1}{2} m U^2$ . Z drugiej znów strony  $p = \frac{1}{3} \frac{M}{V} U^2$  również jest do  $\frac{1}{2} m U^2$  proporcjonalne, ponieważ  $\frac{1}{3} \frac{M}{V} U^2 : \frac{1}{2} m U^2 =$   
 $= \frac{2}{3} \frac{m}{M} = \text{const.}$

z tych równań wynika, że  $p \propto \frac{1}{3} \frac{M}{V} U^2 \propto T$ .

Zaś każdą proporcjonalność możemy napisać, jako równość, skoro wprowadzimy współczynnik proporcjonalności a więc  $p = k.T$ . Równanie to wyraża nam nic innego, tylko prawo Gay-Lussaca: ciśnienie jest proporcjonalne do temperatury bezwzględnej.

Teoria kinetyczna prowadzi nas do dalszych jeszcze wniosków. Ponieważ masa równa się iloczynowi z masy pojedynczej cząstki przez ilość cząsteczek czyli  $M = n N$ , więc możemy napisać:  $p_1 v_1 = \frac{1}{3} n_1 N_1 U_1^2$  zaś dla innego gazu  $p_2 v_2 = \frac{1}{3} n_2 N_2 U_2^2$ . Temperatura mierzy się wartością  $\frac{1}{2} m U^2$ , zatem gdy temperatury są równe  $N_1 U_1^2 = N_2 U_2^2$ .

Założymy jeszcze równe objętości i równe ciśnienia, a więc  $p_1 = p_2$ ,  $v_1 = v_2$ , wtedy otrzymamy  $n_1 = n_2$ . Dochodzimy więc w ten sposób do prawa Avoga-

dry, według którego ilość cząsteczek dwóch gazów o identycznych ciśnieniach i temperaturach w jednakowej objętości jest jednakową. Fakt, że dwoma różnymi sposobami dochodzimy do tych samych wniosków

i że to, co było założeniem w jednym wypadku, jest wynikiem całkiem niezależnie obranego innego założenia, jest próbą ogniową zarówno dla teorii kinetycznej, jak i dla hipotezy Avogadry.

Ze wzoru na ciśnienie można obliczyć średni kwadrat szybkości, a z niego średnią szybkość cząsteczek gazu  $U = \sqrt{\frac{3p}{d}}$ .

Podstawiając we wzór odpowiednie dane, znajdujemy  $U$  dla wodoru - 1839 m/sec dla tlenu  $U = 401$  m/sec, dla rtęci  $U = 184$  m/sec.

Ponieważ szybkość wypływu gazu z naczynia zależy od szybkości jego cząsteczek, możemy zatem wyprowadzić wniosek, iż czasy wypływu gazów z otworów są do ich szybkości odwrotnie proporcjonalne  $t_1 : t_2 = U_2 : U_1$ . Ponieważ zaś według teorii kinetycznej  $U_2 : U_1 = \sqrt{\frac{3p_2}{d_2}} : \sqrt{\frac{3p_1}{d_1}}$  otrzymujemy

w razie  $p_1 = p_2$ ,  $t_1 : t_2 = \sqrt{d_1} : \sqrt{d_2}$  (14) jest to tak zwane prawo Bunsena, według którego czasy wypływu dwu gazów są wprost proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z ich gęstości.

Teorja kinetyczna tłumaczy nam też bardzo ważne i ciekawe zjawiska, dotyczące ciepła właściwego gazów. Powyżej wyprowadziliśmy, iż  $pv = RT = \frac{1}{3} NmU^2$ . Z drugiej strony energia kinetyczna gram cząsteczki wyrazi się  $E = \frac{1}{2} NmU^2$ . Łatwo stąd obli-



czyć zależność  $E = \frac{3}{2} pv = \frac{3}{2} RT$ . Jeżeli założymy, że mamy gaz doskonały, którego energja nie zależy od objętości / str. 57 /, to całkowite ciepło dostarczone idzie na zmianę energji gazu. Ilość ciepła dostarczonego, czyli ciepło właściwe  $C_v$  jest tedy równe przyrostowi energji przy ogrzaniu o stopień. Ponieważ  $E = \frac{3}{2} RT$ , więc  $\frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} R$ . Stąd  $C_v = \frac{3}{2} R$ . Ponieważ  $C_p - C_v = R$ , jak to wyprowadzono na str. 54 więc  $C_p = \frac{5}{2} R$ . Stąd  $K = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5/2 R}{3/2 R} = \frac{5}{3} = 1.666...$

I rzeczywiście doświadczenie daje dla  $C_v$  jakoteż k dla gazów jednoatomowych, jak argon, hel, pary rtęci wartości ściśle zgodne z wielkościami obliczonymi teoretycznie / str. 89 /.

$C_v$  u innych gazów jest natomiast większe niż  $\frac{3}{2} R$ . I właśnie teoria kinetyczna doskonale nam tę anomalję tłumaczy.

Przyjmujemy, że u gazów jednoatomowych niema wcale ruchu obrotowego, natomiast cząstki dwuatomowe mogą się już obracać. Przedewszystkiem jednak są tu ruchy drgające poszczególnych atomów w cząsteczce. U gazów jednoatomowych całe ciepło będzie szło na przyspieszenie ruchu postępowego cząstek, czyli na przyrost energji kinetycznej tego ruchu. U gazów zaś wieloatomowych część dostarczonego ciepła pójdzie na zwiększenie szybkości drgań lub obrotu. Aby więc zwiększyć szybkość cząsteczek o  $U$ , a więc dostarczyć

im energii kinetycznej  $= \frac{1}{2} Mu^2$ , nie wystarczy dać im ilości ciepła tej energii równoważnej. Musimy dać tego ciepła więcej. Mianowicie  $C_v = \frac{1}{2} \frac{Mu^2}{T} + E$ , co znaczy słowami - ciepło właściwe równe jest sumie wzrostu energii kinetycznej ruchu postępowego /za ogrzaniem o 10/, oraz energii idącej na zwiększenie szybkości ruchu drgającego i obrotowego.

Ponieważ  $C_p - C_v = R$ , więc  $C_p = \frac{1}{2} \frac{Mu^2}{T} + E + R$ , zaś  $R = \frac{1}{3} \frac{Mu^2}{T}$  /z równania  $RT = \frac{1}{3} Mu^2$ /.

stąd  $C_p = \frac{1}{2} \frac{Mu^2}{T} + E + \frac{1}{3} \frac{Mu^2}{T} = \frac{5}{6} \frac{Mu^2}{T} + E$  Stosunek  $K =$

$$= \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{6} \frac{Mu^2}{T} + E}{\frac{1}{2} \frac{Mu^2}{T} + E}$$

W wypadku gazów jednoatomowych, gdy  $E = 0$ , otrzymamy  $K = \frac{5}{3} = 1.666$ , co, jak wyżej wspomniane, rzeczywiście zostało wykazane. Ponieważ  $k$  jest ułamkiem niewłaściwym, a jeśli do licznika i mianownika ułamka niewłaściwego dodać jakies wielkości, to on się zmniejszy, więc przez dodanie  $E$  do licznika i mianownika  $k$  się zmniejsza, gdy więc  $E \neq 0$ , co zawsze miejsce dla gazów dwu lub więcej atomowych,  $k < 1.666$ . I rzeczywiście badania prowadzone przy pomocy przyrządów Clement i Desormes'a lub Kundta /str. 85:86/ wykazały następujące dane:



$O_2$ .....	1,404
$N_2$ .....	1,410
$NH_3$ .....	1,300
$CCl_4$ .....	1,100
$C_4H_{10}O$ /eter/...	1,029

Łatwo zauważyć, że im więcej atomów w cząsteczce, tym k mniejsze. Kinetycznie oznacza to, że im więcej atomów w cząst<sup>ce</sup>ce, tym większa część ciepła zostaje pochłonięta przez ruch obrotowy lub przez drganie atomów w cząsteczce.

Na stronicy 89 podaliśmy ciepła właściwe  $C_v$  dla różnych gazów. Zauważyliśmy wtedy, że ciepło to nie jest jednakowe dla wszystkich, że tylko u gazów jednoatomowych jest ono stałe, i niezależne od temperatury, natomiast u dwu lub wieloatomowych zależy ono od rodzaju gazu, oraz od temperatury, w której je mierzymy. Objasnieniem tych faktów zajmiemy się teraz.

Dla gazów jednoatomowych objaśnienie to jest łatwe: atom posiada tylko energję kinetyczną ruchu postępowego. Stąd jego  $C_v = \frac{3}{2} R = \text{const.}$  nie zależy od temperatury i wynosi u wszelkich gazów jednoatomowych 2,97cal.

Ale inne będą stosunki u gazów wieloatomowych. Tam możemy sobie wyobrazić ruchy obrotowe cząsteczek oraz ruchy drgające atomów w cząsteczce. Wskutek tego naogół  $C_v$  będzie większe. Boltzmann i Maxwell wyl

zali teoretycznie, iż przyrost energii dostarczanej przy ogrzaniu, a więc  $C_v$  zależy od ilości parametrów ruchu, które cząstki danego gazu posiadają. Parametrem wogóle nazywamy wielkość, określającą dany stan /np. parametrami gazu są ciśnienie, objętość, temperatura/. Parametrem ruchu prostoliniijnego będzie jego szybkość,

wogóle ilość zmiennych określających zupełnie stan ruchu układu.

A ponieważ szybkość w przestrzeni można wyrazić przez

szybkości w kierunkach do siebie prostopadłych, więc ruch prostoliniijny cząstki <sup>ca)</sup> określają te trzy właśnie

szybkości - parametry. Cząstki <sup>ca)</sup> jednoatomowe mają ruch

tylko prostoliniijny, a więc tylko trzy parametry ru-

chu, a że  $C_v$  wynosi koło 3, więc na 1 parametr przy-

pad koło 1. Cząstki <sup>ca)</sup> dwuatomowe mają oprócz ruchu

prostoliniijnego i ruch obrotowy, a więc ilość para-

metrów będzie tu większa. Ruch obrotowy dwóch cząstek

ma dwie parametry, bo każda szybkość udzielona wirują-

cemu układowi rozłożyć się da na trzy, w trzech pro-

stopadłych do siebie kierunkach, z których dwie tylko



powinno wynosić koło 6. Tabelka ze str. 89 rzeczywiście wskazuje, iż dla ciał dwuatomowych  $/N_2, O_2, CO/$   $C_v$  wynosi 4.90, dla ciał zaś trójatomowych  $/H_2O, CO_2/$  - 5.93. Ale też tabelka wskazuje nam, iż  $C_v$  dla tych gazów wzrasta jeszcze w wyższych temperaturach, a więc widocznie występują nowe ruchy. Takim ruchem jest ruch drgający atomów w cząst<sup>ce</sup>ce, lecz który nie występuje u tych gazów dwuatomowych, których atomy są mocno ze sobą związane. Ruch ten ma dwa parametry, gdy cząsteczka jest dwuatomowa, stąd dla cząst<sup>ki</sup>ki dwuatomowej powinniśmy mieć 3 parametry ruchu prostolinijnego, 2. obrotowego, 2 drgającego, razem 7, czyli  $C_v$  powinno być koło 7, co rzeczywiście się sprawdza według tabelki w wyższych temperaturach. Podobne rozważania doprowadziłyby nas do obliczenia sumy parametrów, a więc  $C_v$  u gazów trój, cztero i więcej atomowych.

Ale według teorii Boltzmana z chwilą pojawienia się ruchu drgającego ciepło właściwe powinno nagle podskoczyć, tak np. u gazów dwuatomowych z chwilą wystąpienia ruchu drgającego powinno ciepło właściwe z 5 od razu podnieść się do 7, ponieważ zamiast 5 parametrów wystąpi siedem. Tymczasem tak nie jest, jak wiadomo  $C_v$  rośnie powoli od 5 do 7 wraz ze wzrostem temperatury. Jest tu więc niezgodność z wywodami Boltzmana.

Podobna niezgodność okreże się też, gdy roz-

patrzmy ciepło właściwe gazów przy bardzo niskich temperaturach. Tak np. wodór  $35^{\circ}$  temp. absolutnej / -  $238^{\circ}\text{C}$  / ma  $C_v = 2,97$  cal., w  $80^{\circ}$  -  $3,14$  cal, w  $100^{\circ}$  -  $3,42$ .

Z pierwszej wartości wynikałoby, że w  $35^{\circ}$  cząsteczka wodoru ma ruch tylko prostoliniowy, podobnie jak cząsteczki jednoatomowe, ale w wyższych temperaturach ze zjawieniem się ruchu obrotowego owo  $C_v$  powinno podskoczyć do 5. Tymczasem tak nie jest - jak widać,  $C_v$  wzrasta bardzo powoli.

Dla wytłomaczenia tych zjawisk zastosowano nową teorię <sup>z uw. teorią</sup> kwantów. Teorja ta niedawno dopiero opracowana oddaje wielkie usługi przy objaśnianiu zjawisk promieniowania, a zastosowanie jej do ciepła właściwego pozwala nam obliczyć dość dokładne wzory dla  $C_v$  gazów w różnych temperaturach.

Jeżeli wskutek wzrostu temperatury  $C_v$  wzrasta i nie podskakuje odrazu o conajmniej  $\frac{k}{2}$  to znaczy, że nie wszystkie cząstki nabrały ruchu drgającego. Jedne z nich mają tylko ruch obrotowy i prostoliniowy, a więc np. przy dwuatomowej cząsteczce suma parametrów i ciepło właściwe 5, inne mają już ruch drgający - ich suma parametrów wynosi 7,  $C_v$  - oczywista również tyle. Skutkiem tej nierównomierności ruchów jest to, iż średnie  $C_v$  zawiera się między 5 i 7. Im bardziej wzrasta temperatura, tym więcej jest cząste



czek drgających - tym więc większe  $C_v$ . Ale jak sobie wytłomaczyć, że niektóre cząstki drgają, a inne nie - dlaczego przy zderzeniach cząsteczek ten ruch drgający jednej, nie zostaje oddany drugiej cząstce? Otóż teoria kwantów zakłada, że cząsteczka drgająca może pobrać tylko pewną minimalną ilość energii lub jej wielokrotną. Minimalną tę ilość nazywamy kwantum i oznaczamy  $\xi$ , owo kwantum zależy od ilości drgań danej cząstki. Równe jest mianowicie  $\xi = h\nu$ , gdzie  $\nu$  ilość drgań, zaś  $h$  pewna stała uniwersalna.

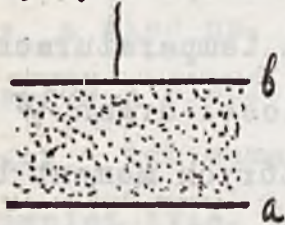
Wyobraźmy sobie, że jakaś cząsteczka gazu zderza się z drugą, będzie wtedy mogła pobrać od niej energję ruchu drgającego w ilości  $\xi$ ,  $2\xi$  lub więcej kwantów w ilości mniejszej od  $\xi$  energii pobrać nie może. Stosując tu metodę statystyczną, t.j. rozważając wiele jest cząsteczek, pobierających 1,2 lub więcej kwantów, możemy dojść do wzorów dość ściśle obliczających  $C_v$ .

Podobnie jak ruch drgający, zachowuje się i ruch obrotowy, co nam doskonale tłumaczy anormalne zachowanie się  $C_v$  wodoru w niższych temperaturach /p.wyżej/. Ponieważ  $\xi$  zależy od ilości drgań  $\nu$ , a ilość ta u gazów jednoatomowych, których moment bezwładności jest niesłychanie mały, jest bardzo wielką, zatem i minimalne kwantum energii ruchu obrotowego które może być pobrane, jest niesłychanie wielkie,

dlatego atomy nie obracają się widocznie wcale.

Ruch cząsteczek hamowany jest nie tylko przez ściany naczynia, w którym gaz się znajduje, bo cząstki wciąż spotykają po swej drodze inne cząstki gazu i odbijając się od nich, zmieniają swój kierunek. Dlatego też, chociaż szybkość cząstki  $U$  jest bardzo znaczna, to jednak porusza się ona naprzód bardzo powoli, a tor jej z powodu nieustannych zderzeń jest linią zygzakowatą. Z tego powodu cząsteczki eteru dla przejścia z jednego końca pokoju do drugiego, wymagają pewnego dość znacznego nawet czasu, zapach rozlanego eteru rozchodzi się powoli. Droge od jednego zderzenia do drugiego nazywamy drogą swobodną. Nie jest ona zawsze jednakowa wskutek bezładności ruchu cząsteczek, ale i tu możemy wprowadzić pojęcie średniej drogi swobodnej.

Zderzenia cząstek wywołuje zjawisko, które nazywamy lepkością, czyli tarcie wewnętrzne. Wyobraźmy sobie mianowicie, dwie tarcze  $a$  i  $b$  / rys. 14 / między którymi znajduje się gaz. Gdy wprowadzimy w



rys. 114.

ruch tarczę dolną, wtedy cząsteczki gazu przylegające do tarczy nabiorą pewnej szybkości. Przenikając do warstwy wyższej oddadzą

ten ruch innym cząsteczkom, te znowu następującym i t.d. aż wreszcie ruch zostanie przeniesiony do tar-



czy górnej. Skutkiem tego drut, na którym ona jest zawieszona ulegnie skręceniu tym zaś skręceniem możemy tarcie wewnętrzne mierzyć. Jest ono tym większe im większa droga swobodna  $\bar{L}$ , gęstość gazu  $d$  i szybkość cząsteczki  $G$ , ponieważ zwiększenie się tych wielkości wpływa na szybsze przenoszenie ruchu i przenoszenie większej jego ilości - a co za tym idzie - i tarcia.

Maxwell dowódł, iż siła tarcia wynosi  $\mu = \frac{1}{3} d \bar{L} G$   
Lecz łatwo pojąć, iż średnia droga swobodna  $\bar{L}$  jest tym mniejsza, im więcej cząsteczek, a więc im większe  $d$ . Stąd we wzorze na tarcie  $d$  jako występujące i w liczniku i mianowniku ruguje się, czyli  $\mu$  nie zależy od gęstości. Wniosek ten doświadczalnie sprawdzono. Podobnyż wniosek moglibyśmy wyciągnąć i dla przewodnictwa cieplnego gazów, doświadczenie poucza nas tu również zgodnie z teorią, że przewodnictwo ciepła zależy od gęstości gazu.

Ze wzoru  $\mu = \frac{1}{3} d \bar{L} G$  możemy, znając średnią szybkość cząsteczek gazu  $G$ , jego gęstość i lepkość obliczyć średnią drogę swobodną. Wynosi ona dla tlenu 85  $\mu\mu$   
Dla wodoru 157  $\mu\mu$   
Znając szybkość i średnią drogę swobodną możemy obliczyć także ilość spotkań na sekundę, dla tlenu np. wynosi ona  $5404 \cdot 10^6$ .

Rozważania powyższe pozwalają nam w przybli-

zeniu obliczyć rozmiary i masę cząsteczek oraz ich liczbę w jednostce objętości. Przekonamy się później, że dziś już mamy cały szereg metod, które do celu tego prowadzą i żądane wyniki dają. Obecnie kilka słów jednej takiej metodzie poświęcimy.

Długość drogi swobodnej zależy, oczywiście, od rozmiarów cząsteczek, im cząsteczki są większe, tym częściej w ruchach swych wzajemnie o siebie zawadzać będą. Zamiast objętości cząsteczek rozważamy zwykle ich sferę działania t.j. kulę zakreśloną promieniem równym tej odległości, w której działanie sił między cząsteczkami staje się dostrzegalnym. Droga swobodna jest również funkcją liczby cząsteczek, zawartych w jednostce objętości.

Chcąc obliczyć promień sfery działania i liczbę cząsteczek, zatem 2 niewiadome - musimy znaleźć 2 równania z temi niewiadomemi. Jedno z nich daje równanie drogi swobodnej, drugie - rozważania Loschmidta, który założył, że gdy gazy skroplimy, to w stanie ciekłym wszystkie cząsteczki, wyobrażone jako kule stykają się z sobą wzajemnie swemi sferami działania; ogólnie zajmują taką objętość jak gromada kul możliwie ściśnięta. Stosując te rozważania znalazł, że średnica sfery działania argonu wynosi  $2.85 \cdot 10^{-8}$  cm.  $N$  - liczba cząsteczek gazu w molu -  $62 \cdot 10^{22}$ .

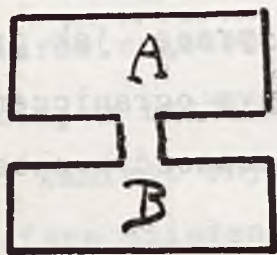


Na zakończenie teorii kinetycznej gazów podamy jeszcze jak objaśnia ona II zasadę termodynamiki t.j. samorzutne przechodzenie energji kinetycznej w ciepłą i nieodwracalność tego procesu. W mechanice znamy tylko zjawiska odwracalne, jeżeli ciepło uwarunkowane jest ruchem cząsteczek to spodziewać się należało, że zarówno przemiana ciepła na pracę, jak pracy na ciepło nie powinna podlegać żadnym ograniczeniom. Boltzmann wyjaśnił tę pozorną sprzeczność w sposób następujący:

Ciepło polega na ruchu bezładnym, nieuporządkowanym. W ruchu uporządkowanym szybkość każdej cząsteczki jest w określonej trwałej zależności od cząsteczek sąsiednich, w ruchu bezładnym zależności takiej nie ma. Analogja do ruchu pułku idącego miarowo, oraz roju komarów doskonale nam zilustruje te dwa ruchy. Łatwo wykazać, iż istnieje wielkie prawdopodobieństwo, aby ruch pierwszy przeszedł w drugi, natomiast nieskończenie małe, aby drugi samorzutnie przeszedł w pierwszy. Weźmy przykład z rachunku prawdopodobieństwa: wyobraźmy sobie w jakimś pudle kule białe i czarne, ułożone regularnie w szachownicę t.j. tak aby po białej szła czarna. Wstrząśnijmy to pudło, kule się przemieszają. Trudno nam będzie z powrotem przywrócić wszystko do porządku przez wstrząśnięcie pudła. Możemy nieskończoną ilość razy próbować i mi-

mo to nie uda się osiągnąć aby po wstrząśnięciu kule ułożyły się znów prawidłowo. Prawdopodobieństwo będzie tym mniejsze, im więcej tych kul wzięliśmy, przy dużej ich ilości będzie nieskonczenie małe.

Przejdźmy teraz do przykładu innego: wyobraźmy sobie dwa naczynia A i B /rys.15/ niech w nich



rys.15

znajdują się cząsteczki jakiegoś gazu np. tlenu. Gdy weźmiemy tylko jedną cząstkę tlenu to wskutek ruchu cząsteczkowego znajdować się będzie w A lub B. Jeżeli cząste-

czek weźmiemy 3 lub 4 to przypadek, ażeby wszystkie znalazły się jednocześnie w A lub wszystkie w B zdarzać się będzie rzadziej. Im więcej tych cząsteczek, tym mniej prawdopodobnym jest, by wszystkie naraz w jednym naczyniu się znalazły. W ten sposób dochodzimy do tezy, że gazy równomiernie wypełniają przestrzeń, a nie rozdzielają się samorzutnie pomiędzy 2 części naczynia, z których w jednej panowałaby próżnia, w drugiej ciśnienie większe. Zjawisko wyrównania ciśnień nie daje się zatem samorzutnie odwrócić.

W ten sposób II zasada staje się twierdzeniem o prawdopodobieństwie procesów, w ten też sposób sformułował ją Boltzmann, wykazując iż entropja jest funkcją prawdopodobieństwa  $S = -k \ln W$ , gdzie S-entropja, k-pewna stała, W-prawdopodobieństwo.



Jako bardzo ciekawą ilustrację tego można podać fakt iż przy bardzo małych ilościach cząsteczek II zasada termodynamiki nie obowiązuje. Jako przykład przytoczyć można ruch Browna, odkryty przez botanika tego imienia w 1827 roku.

Przekonał się, obserwując pod mikroskopem pewną zawiesinę, iż cząstki zawieszona wykonywują różne ruchy do góry i nadół wogóle we wszystkich kierunkach i że ruch ten samoistny nigdy nie ustaje. Widocznie więc, cząstki zawieszona czerpią energję z otoczenia. Taką pozorną sprzeczność z drugą zasadą łatwo wytłomaczyć. Cząsteczki płynu, w którym cząstki obce są zawieszona w ruchach swych cząsteczkowych uderzają o cząstki zawieszona. O ile te cząstki są dość duże, to ilość uderzeń we wszystkich kierunkach jest przeciętnie jednakowa, jeżeli jednak cząstki zawieszona są bardzo małe, to zdarzyć się może że w pewnej chwili otrzymują uderzenia przez cząsteczki cieczy tylko z dołu, poruszają się zatem do góry, dopóki nowe uderzenie kierunku ich ruchu nie zmieni. Gdybyśmy mieli wymiary bakterji i cegły domów naszych miały odpowiednią wielkość, a więc wskutek uderzeń cząsteczek mogłyby się poruszać, łatwo byłoby zbudować dom bez pracy, zatrzymując jedynie cegły, które samorzutnie do góry się podniosły.

-----0-----

*Łanowski*

Kończąc rozdział o gazach, powiemy jeszcze o tych własnościach, które w przeciwieństwie do omawianych dotychczas są różne dla różnych gazów i które pozwalają nam wnikać w budowę atomu, t.j. - o widmach gazów.

Gazy rozżarzone wydają promieniowanie, zależne od natury chemicznej gazu, złożone z oddzielnych linii /gdy je badamy przez mikroskop/ o określonej długości fal. Dwa różne ciała nie wykazują nigdy widm, złożonych z tych samych linii. To samo ciało jednak może dawać widmo różne, zależnie od warunków fizycznych, różnice polegają na tym, że jedne linie przygasają, inne rozjasniają się - miejsc swych nie zmieniają nigdy. Gazy badamy rozrzedzone /2mm rtęci/ w rurkach Pflückera.

Widma bywają prążkowane i linjowe, pierwsze występują zwykle w temperaturach niższych i odpowiadają zapewne cząsteczkom, atomy natomiast dają widmo linjowe. Ponieważ według prawa Kirchhoffa absorpcja równa jest emisji, więc jeśli widmo ciągle przejdzie przez gaz rozżarzony, to ten pochłonie z niego te promienie, któreby sam wysłał. Wskutek tego otrzymamy czarne smugi /t.zw. linie Fraunhoffera/ w tym miejscu, gdzie byłyby prążki lub linie gazu, przez który widmo przeszło. Charakterystyczne widma różnych ciał pozwalają stosować w chemii t.zw. analizę



spektralną; linje Fraunhoffera, jakie daje widmo słoneczne, pozwalają analizować słońce. Szereg pierwiastków, jak Cs, Rb, Tl, In, i inne zostały odkryte po raz pierwszy metodami analizy spektralnej. Widmo wskazuje że atom składa się z jakichś drobniejszych utworów - elektronów. Prawidłowości, jakie znajdujemy między różnymi długościami fal, wysyłanych przez gaz, powinny rzucić światło na budowę atomu. Dlatego badanie tych prawidłowości ma duże znaczenie naukowe. Udało się to początki dla wodoru. Długość fal, wysyłanych przez niego wyraził Balmer, jako  $\lambda = A \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4}$ , gdzie stała  $A = 3647,2$ , zaś  $n = 3, 4, 5, \dots, 15$ . Rezultaty tego wzoru podajemy:

Linja	obliczone według wzoru	znalezione doświadczalnie.
$H_\alpha$ /n=3/	6564,96	6564,97
$H_\beta$ /n=4/	4862,93	4862,93
$H_\gamma$ /n=5/	4341,90	4342,00

Wzór Balmera, jak widać, jest nadzwyczaj ścisły.

U innych gazów nie udało się znaleźć tak ścisłych wzorów.

Kaiser, Runge i Ritz znaleźli doświadczalnie wzory dla potasowców

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{B}{n^2} + \frac{C}{n^4}.$$

A, B, C, są to pewne stałe, różne dla każdego potasowca, ale i między nimi istnieje pewien związek,

taki przytem, że linje przesuwają się prawidłowo gdy będziemy szli od Na do Cs.

Dla metaloidów wreszcie mamy wzór Deslandresa  $\frac{1}{\lambda} = A + Bm^2$ , gdzie A i B znów są pewne stałe, zależne od pierwiastka.

Wszystkie wzory powyższe, wyprowadzane empirycznie, nie wiele nam jeszcze mówią o budowie atomu, nie ulega jednak wątpliwości, iż są one ułamkami, nieznanymi nam dotychczas praw.

### WŁASNOŚCI CIECZY.

-----

Stan ciekły różni się od stanu gazowego, tym, iż cząsteczki trudno przesuwają się względem siebie. Ciecze nie posiadają własnego kształtu, określonej postaci, lecz wypełniają naczynie, w którym się znajdują. O ile znajdują się pod działaniem jakiejś siły, lecz pozostawione same sobie przybierają kształt kulisty. Od sąsiadującego gazu oddzielają się powierzchnią graniczną, powierzchnia ta ustawia się prostopadle do działania sił, dlatego też pod wpływem ciężkości jest pozioma.

Wszystkie ciecze parują, szybkość parowania i prędkość pary zależy od temperatury oraz od rodzaju cieczy. Na rys. 16 mamy przyrząd, który pozwala nam zbadać zjawiska parowania. Ciecz, np. woda, znaj-



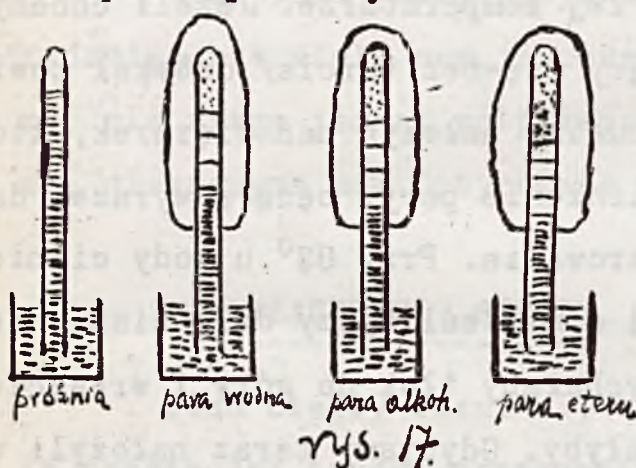


Rys. 16.

duje się w cylindrze, zamkniętym tłokiem, przez nakładanie ciężarków możemy wywierać na tłok dowolne ciśnienie. Przyrząd umieszczony jest w dużej kąpeli o stałej temperaturze. Jeżeli chcemy, aby tłok /poruszający się bez tarcia/ dotykał powierzchni cieczy, to musimy nałożyć nań ciężarek, któryby zrównoważył ciśnienie pary, będące wyrazem dążności cieczy do parowania. Przy  $83^{\circ}$  u wody ciśnienie to wynosiłoby  $\frac{1}{2}$  atm. Jeżelibyśmy dali ciśnienie mniejsze, para wypychałaby tłok do góry i wreszcie cała ciecz wyparowałaby. Gdybyśmy teraz nałożyli więcej ciężarków, niż  $\frac{1}{2}$  atm., to pod działaniem siły większej niż ciśnienie pary, tłok zacząłby poruszać się na dół, wreszcie cała para zamieniłaby się na ciecz. Z tego wynika, że prężność pary, stykającej się z cieczą, a więc t.zw. pary nasyconej jest wielkością ściśle określoną, nie zależy ani od objętości ani od ilości cieczy, a tylko od temperatury. Jeśli całą ilość cieczy zamienimy w parę i będziemy ją dalej rozprężali, to wtedy będziemy już mieli gaz, który stosuje się do prawa Boyle'a. Para nasycona oczywiście do prawa tego się nie stosuje. Również nie stosuje się ona do prawa Gay-Lussaca; za ogrzaniem

bowiem o  $1^{\circ}\text{C}$  prężność pary nasyconej wzrasta znacznie więcej niż o  $\alpha = \frac{1}{273}$ , ponieważ nowe cząsteczki przybywają.

Pomiar prężności pary można przeprowadzić dwoma metodami: statyczną, lub dynamiczną. Rys. 17 wyobraża sposób pierwszy.



Do rurek Toricellego, napełnionych rtęcią i otoczonych płaszczem o określonej temperaturze, wprowadzamy ciecz. Wypływa ona na wierzch rtęci, paruje,

z powodu ciśnienia wytworzonej pary poziom rtęci opada. Różnica poziomów rtęci tu i w haczyku próżnym jest miarą ciśnienia.

Pomiar prężności dynamiczny polega na określeniu ciśnienia, przy którym ciecz w danej temperaturze wrzeć zaczyna. Ciśnienie to również jest ciśnieniu pary nasyconej, ponieważ wrzenie następuje wtedy, gdy ciśnienie pary nasyconej staje się równym ciśnieniu zewnętrznemu. Najczęściej stosowany jest tu przyrząd Regnaulta - kociołek, połączony z pompą rozrzedzającą lub ściskającą powietrze nad daną cieczą.

Pomiary wykazały, że prężność pary nasyconej jest niemal zupełnie niezależną od obecności innego



gazu /prawo Daltona/.

Aby zamienić ciecz w parę musimy dostarczyć pewną ilość ciepła, którą nazywamy ciepłem utajonym parowania. Aby je obliczyć zastosujemy rozważania termodynamiczne. Do obliczeń brać będziemy mol substancji. Jeśli ciśnienie pary wynosi  $p$ , to według str. 54 praca na jej wytworzenie równa jest  $pv$ , gdy  $v$  jest objętość przez parę zajęta /i gdy objętość cieczy jako niewielką zaniedbamy/. Przy małych ciśnieniach możemy założyć, iż  $p$  podlega prawu Boyle'a i wtedy  $pv = RT$  i praca =  $RT$ .

Według zasadniczego równania  $U = A - Q$ ;

$A = RT$  ciepło dostarczone oznaczamy jako  $\lambda$  - ciepło cząsteczkowe utajone parowania  $U = RT - \lambda$  lub w formie różniczkowej  $\frac{dU}{dT} = R - \frac{d\lambda}{dT}$

Prawo Kirchhoffa /str. 73 / orzeka, że  $\frac{dU}{dT} = C_c - C_w$

gdzie w danym wypadku  $C_c$  jest ciepłem właściwym cząsteczkowym cieczy, a  $C_w$  - gazu w stałej objętości.

Stąd

$$C_c - C_w = R - \frac{d\lambda}{dT}$$

Lecz według str. 54  $R = C_p - C_v$ , czyli

Ostatecznie  $\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C_c$

Gdy zamiast wielkości cząsteczkowych weźmiemy wielkości gramowe, wtedy wprowadzając  $l$  zamiast  $\lambda$ ,  $c_c$  zamiast  $C_c$  i  $c_p$  zamiast  $C_p$  otrzymamy

$$\frac{dl}{dt} = c_p - c_c$$

Ponieważ  $c_p < c_c$ , więc  $\frac{dl}{dt} < 0$ , czyli za wzrostem temperatury, ciepło utajone parowania maleje.

Wywody te teoretyczne sprowadził Regnault praktycznie dla benzolu, znalazł on że  $l = 107.05 - 0.158t$ .

Ponieważ  $c_c = 0.436$ , zaś  $c_p = 0.292$ , więc teoretycznie wypada wielkość 0.144 dość zbliżona do 0.158 znalezionej doświadczalnie. U wody zgodność jest mniejsza, mianowicie: współczynnik zmniejszania się znaleziony teoretycznie wynosi -0.55, praktycznie -0.63.

Ażeby obliczyć ciepło cząsteczkowe parowania  $\checkmark$  musimy zastosować drugą zasadę termodynamiki w postaci wzoru na ciepło utajone przemiany:

$$-q = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) / v.$$

Jeżeli objętość cieczy =  $V_1$ , a pary -  $V$ , to  $A = p(V - V_1)$  stąd

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) / v = \frac{dp}{dT} \cdot (V - V_1) /$$

a że  $-q$  oznaczamy jako  $l$  - ciepło utajone parowania, więc

$$-q = T \frac{dp}{dT} (V - V_1) = l \quad /14/$$

$q$  jest tu wielkością negatywną, ponieważ przy parowaniu otoczenie ciepło traci,  $l$ , rozumiane jako ciepło parowania dodatnie, gdy je do cieczy parującej doprowadzamy ma znak odwrotny.



Jest to zasadnicze równanie parowania, t.zw. równanie Clausiusa-Clapeyrona.

Możemy to równanie sprawdzić doświadczalnie np. dla wody w  $100^{\circ}$ :

$p$  w  $99.5^{\circ} = 746,52$  mm, zaś w  $100.5^{\circ} = 773,69$   
stąd  $dp = 27.17$  mm =  $0,0357$  atm.

$V_1$  pary nasyconej w  $100^{\circ} = 1,674$  l, zaś wody  $0,001$  l,  
stąd  $v - v_1 = - 1,673$ .

$$T = 100 + 273 = 373$$

Stąd  $l = 373 \cdot 0,0357 \cdot 1,673 = 22,29$  litr. atm. =  $539,2$  c.

Doświadczalnie znaleziono  $l$  wody w  $100^{\circ}$   $538,7$  cal.,  
a więc błąd =  $0,1\%$ .

Równanie Clausiusa i Clapeyrona można uprościć biorąc pod uwagę, że  $V_1$  jest bardzo małe wobec  $V$  i że  $pv = RT$  czyli  $v = \frac{RT}{p}$ . Otrzymamy dla ilości molowych

$$\lambda = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \frac{RT}{p} = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{p}$$

Zważywszy, iż  $\frac{dp}{p} = d \ln p$ , napiszemy:

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

Ponieważ  $\lambda$  zależy od  $T$ , więc równania tego całkować nie możemy. Gdy jednak weźmiemy małe różnice temperatur, w których  $\lambda$  jest prawie constans, to zauważysz, że  $\int d \ln p = \ln p_2 - \ln p_1$ , znajdziemy bardzo prostą formę równania Clausiusa - Clapeyrona:

$$\lambda = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad /14^a/$$

Już Van Helmont odróżniał pary od gazów na zasadzie tego, że pary dają się skroplić, gazy zaś tej własności nie posiadają. Z biegiem czasu jednak niektóre ciała, uważane dawniej za gazy, uległy skropleniu. Faradayowi np. udało się skroplić amonjak przez ściskanie i oziębianie-. Używał do tego zgiętej, zatopionej na obu końcach rury, jeden koniec zanurzał w łaźni wodnej, drugi w lodzie /rys. 18/. Do rurki przed zatopieniem wprowadzał roztwór  $Ag /NH_3/3Cl$  .(Przy ogrzewaniu wywiązywał się amonjak, powstawało wysokie ciśnienie, pod którym  $NH_3$  skraplał się w drugim zimnym końcu rurki. W podobny sposób skroplił Faraday  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ .



rys. 18

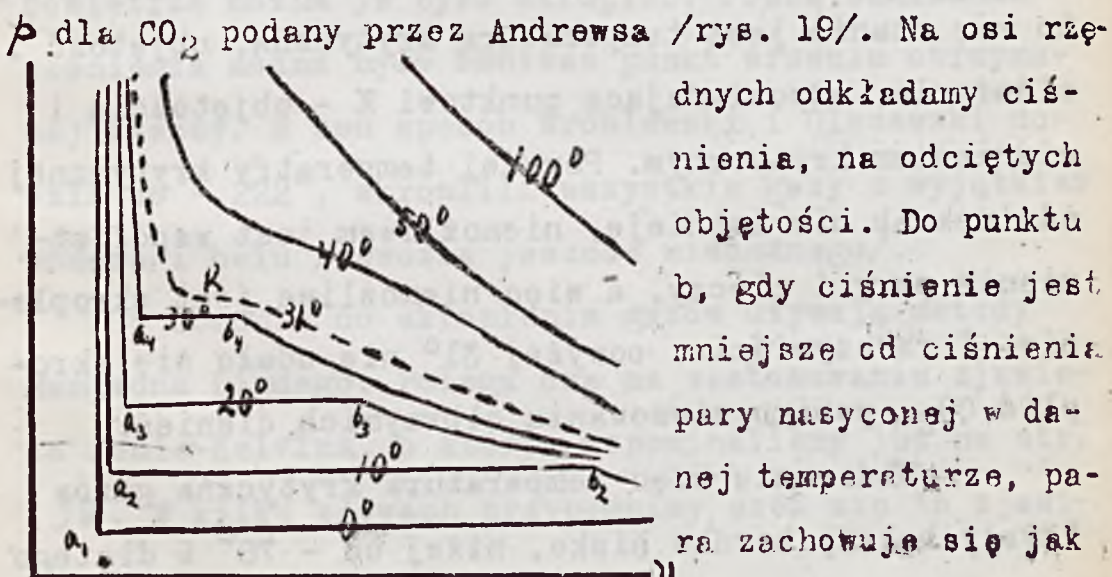
przed zatopieniem wprowadzał roztwór  $Ag /NH_3/3Cl$  .(Przy ogrzewaniu wywiązywał się amonjak, powstawało wysokie ciśnienie, pod którym  $NH_3$  skraplał się w drugim zimnym końcu rurki. W podobny sposób skroplił Faraday  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ .

Thilorier skroplił  $CO_2$ , przez gwałtowne parowanie ciecz ta silnie się oziębia i zestala się. Przez zmieszanie stałego  $CO_2$  z eterem otrzymujemy mieszaninę o  $-78^\circ$  t.zw. mieszaninę Thilorier'a.

Prace te usunęły z chemji różnicę między pojęciami para i gaz, rozumianą w ten sposób, jak to podał Van Helmont, i gazy zaczęto również uważać za ciała, które skroplić się dadzą. Pozostało tylko kilka gazów a mianowicie t.zw. gazy trwałe:  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $He$  - których skroplić nie było można.



Natterer próbował je skroplić w temperaturze -  $78^{\circ}$  pod ciśnieniem do 3600 atm., nie otrzymał jednak wyniku dodatniego. Dopiero zwrócenie uwagi na zjawiska t.zw. krytyczne i zbadanie ich przez Cagnard de Latoura i Andrews<sup>1</sup> wskazało przyczynę zachowania się gazów trwałych. Ogrzewajmy, mianowicie, w naczyniu zamkniętym np. wodę. Ciśnienie pary nasyconej będzie wciąż wzrastało ze wzrostem temperatury. Para będzie się stawała coraz gęstsza, natomiast ciecz wskutek ogrzania - coraz rzadsza. Różnica między gęstościami cieczy i pary wciąż będzie malała. W pewnej temperaturze gęstości się wyrównają - ciecz stanie się identyczna ze swą parą - menisk dzielący je, zniknie. Temperaturę przy której to się stanie nazywamy krytyczną, ciśnienie - ciśnieniem krytycznym. Temperatura krytyczna  $H_2O$  wynosi  $364^{\circ}$ , dla  $CO_2$   $31^{\circ}$ . Stosunki te doskonale ilustruje wykres izoterm  $p$  dla  $CO_2$  podany przez Andrewsa /rys. 19/. Na osi rzędnych odkładamy ciśnienia, na odciętych objętości. Do punktu b, gdy ciśnienie jest mniejsze od ciśnienia pary nasyconej w danej temperaturze, para zachowuje się jak



rys. 19.

gaz- stosuje się do prawa Boyle'a. Wyrażone to jest za pomocą odcinka hyperboli równobocznej. W b para zaczyna się skraplać pod ciśnieniem stałym pary nasyconej, objętość się zmniejsza w miarę skraplania, ciśnienie pozostaje to samo, dopóki cała ilość pary się nie skropi, otrzymujemy na rysunku prostą ba. W punkcie a, odpowiadającym objętości właściwej /odwrotność gęstości/ cieczy w danej temperaturze mamy już czystą ciecz. Przez dalsze jej ściskanie objętość zmienia się bardzo nieznacznie, ponieważ ciecze są bardzo mało ściśliwe /współczynnik ściśliwości rtęci wynosi 0,0000039, wody 0,000046, eteru - 0,000186/. Na rysunku obserwujemy linię prawie pionową. Im dla wyższych temperatur będziemy brali izotermy, tym mniejsze będą objętości właściwe pary i tym większe - cieczy, tym krótsze proste ab. Wreszcie w pewnej temperaturze punkty a i b się zleją. Temperatura, w której to się stanie jest temperaturą krytyczną, objętość i ciśnienie, odpowiadające punktowi K - objętością i ciśnieniem krytycznym. Powyżej temperatury krytycznej odcinek ab nie istnieje, niemożliwym jest współistnienie pary i cieczy, a więc niemożliwe jest skroplenie. I rzeczywiście, powyżej  $31^{\circ}$  nie udało się skroplić  $\text{CO}_2$ , pomimo stosowania olbrzymich ciśnień.

Widocznie więc temperatura krytyczna gazów trwałych leży bardzo nisko, niżej od  $-78^{\circ}$  i dlatego



Nattererowi nie udało się ich skroplić. Starano się więc gazy bardzo silnie oziębiać. W tym celu Cailletet ścisnął gazy do 300 atm. i poddawał je nagłemu rozprężeniu. Wskutek adiabatyicznego rozprężenia gazy bardzo silnie się oziębiały, /według równania Poissona str. 55 /; udało się w ten sposób otrzymać mgłę  $O_2$ ,  $N_2$ .

Skroplenia większych ilości gazów dokonali dopiero Wróblewski i Olszewski przez stopniowe oziębianie - t.zw. metodą kaskad.

Etylen, skroplony pod wysokim ciśnieniem przy stosowaniu mieszanin oziębiających, poddawano bardzo szybkiemu wrzeniu pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego. Wskutek tego temperatura ciekłego etylenu opadała poniżej -  $141^{\circ}$  t.j. temperatury krytycznej powietrza. Chłodząc i ścisnąjąc w tej temperaturze powietrze można je było skroplić. Przez obniżanie ciśnienia można było obniżać punkt wrzenia otrzymanej cieczy. W ten sposób Wróblewski i Olszewski doszli do -  $222^{\circ}$ , skroplili wszystkie gazy z wyjątkiem wodoru i helu /wówczas jeszcze nieznanego/.

Obecnie do skroplenia gazów używają metody Hampsona Lindego. Polega ona na zastosowaniu zjawiska Jonle-Kelwina, o którym wspominaliśmy już na str. 90. W kilku słowach przypomnimy, czem się to zjawi-

sko tłomaczy. Jeśli praca włożona w gaz przepychany wynosi  $p_1 v_1$ , a praca wydana przez gaz rozprężający się  $p_2 v_2$  to zysk pracy  $A = p_2 v_2 - p_1 v_1$ . U gazów doskonałych  $p_1 v_1 = p_2 v_2$  stąd  $A = 0$ . Jednakowoż u gazów rzeczywistych doświadczenia Amagata wskazały, że  $p_2 v_2 > p_1 v_1$ , stąd pochodzi pewien zysk pracy - gaz pracuje, a więc musi się oziębiać. Dla wodoru według prac Amagata  $p_1 v_1 > p_2 v_2$ , stąd pewna strata pracy, której skutkiem będzie wydzielenie się ciepła - wodór przy doświadczeniu Jonle-Kelvina daje efekt dodatni, ogrzewa się. Podobnie zachowują się neon i hel. W temperaturach bardzo niskich gazy te zachowują się jak wszystkie inne t.j. oziębiają się przy doświadczeniu. Temperatury, w których obserwujemy zmianę kierunku zjawiska Jonla i Kelvina, w której zatem wodór ani nie ogrzewa się, ani nie oziębia nazywamy temperaturą inwersji.

Kinetycznie tłom<sup>a</sup>czymy sobie efekt Jonle-Kelvina tym, iż cząsteczki przyciągają się i że przy rozprężaniu musimy włożyć pewną pracę na przewyciężenie tego przyciągania. Teoretyczne rozważania oparte na równaniu Van der Vaalsa prowadzą do wzoru:

$$C_p / T_1 - T_2 / = / \frac{2a}{RT_1} - b / p_1 + p_2 /.$$

który przytaczamy, ażeby wskazać w jakiej mierze różnicowanie to i w tego rodzaju zjawiskach, oddaje nam



usługi.

We wzorze tym  $a$  i  $b$  są to stałe z równania Van der Waalsa,  $R$  - stała gazowa,  $C_p$  - ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem,  $p_1$  - ciśnienie przepychające gaz,  $p_2$  - ciśnienie gazu przepchniętego,  $T_1$  temperatura gazu doprowadzonego, zaś  $T_2$  gazu uchodzącego.

Z wzoru tego obliczyć można temperaturę inwersji, zakładając  $T_2 - T_1 = 0$ , dla wodoru znaleziono  $- 80^\circ$  obliczono  $\div - 73^\circ$

Przechodzimy obecnie do maszyny Hampson-Lindego. Mamy w niej bardzo długą węzownicę, do której gaz wchodzi pod ciśnieniem 200 atm., a z której wypływa do naczynia, komunikującego się z otoczeniem, gdzie panuje ciśnienie atmosferyczne. Gaz rozprężając się oziębia się. Oziębiony gaz opływa węzownicę chłodząc ją od zewnątrz, wskutek czego następna porcja gazu, wychodząca z węzownicy, jest już chłodniejsza. Z kolei ona znów opływa węzownicę, znów obniża jej temperaturę i t.d., aż wreszcie zostanie osiągnięta temperatura skroplenia. Wodór, hel, neon należy, oczywiście, najpierw oziębic poniżej temperatury inwersji, aby je móc tą metodą skroplić. Skroplone gazy przechowuje się w naczyniu Dewara o podwójnych ścianach, z pomiędzy których wypompowano powietrze, naczynie takie nadzwyczaj źle przewodzi ciepło. Dewar skroplił wodór /temp. inwersji -  $80^\circ$ /

w 1898 r., zaś kilka lat temu Kammerlingh Onnes - hel, dla którego temperatura inwersji wynosi - 240°, a temperatura krytyczna - 267.8°. Obecnie wszystkie znane nam gazy są już skroplone.

Ciągłość, którą zauważyliśmy przy przemianie pary na ciecz może nam nasunąć przypuszczenie, iż istnieje pewna ogólna prawidłowość, której oba te stany podpadają. Równanie Van der Waalsa /str. 78/ uwzględnia objętość, jak zobaczymy, cząsteczek i przy ciągnięciu między cząsteczkami; z góry można było przypuszczać, <sup>że</sup> będzie się <sup>ono</sup> stosowało i do cieczy, w których te dwie wielkości odgrywają wielką rolę. O ile prawo Van der Waalsa oddaje stosunki u gazów, dowodzą obliczenia Baynesa, który porównywał wartości  $p_v$  dla etylenu, /ciśnienie przez zmniejszenie objętości/ obliczone z znalezionymi doświadczalnie przez Amagata i znalazł zgodność dostateczną. Tabela poniższa wyniki te podaje:

$p$	$p_v$	$p_v$
atm.	dośw:	obliczone według równania.
31.58	914	895
45.8	781	782
84.16	399	392
94.53	413	413
133.26	520	520
398.71	1248	1254



Prace Andrevs'a nad izotermami dla  $\text{CO}_2$ , do których wkrótce przejdziemy, dowodzą, że zgodność podobną znajdziemy stosując prawo Van der Waalsa do cieczy. Zanim jednak do omówienia tego zastosowania przejdziemy, musimy choć kilka słów poświęcić omówieniu teorii kinetycznej cieczy wogóle.

Zjawiska parowania cieczy i wzmożenie tego parowania przy ogrzaniu zmuszają nas do założenia, iż cząsteczki cieczy, podobnie jak i cząsteczki gazowe, znajdują się w nieustannym ruchu prostoliniowym. Jednak droga swobodna ich jest o wiele mniejsza, a przyciąganie wzajemne cząsteczek występuje o wiele silniej. Wewnątrz cieczy działanie, wywierane przez sąsiednie cząsteczki jest równomierne ze wszystkich stron i dlatego siły przyciągające równoważą się. Natomiast na powierzchni działają na cząsteczkę tylko te cząsteczki *cieczy*, które ją otaczają od dołu - działa tylko połowa tych sił przyciągających, które wewnątrz by działały. Skutkiem tego jest pewna wypadkowa, starająca się <sup>całk</sup> cząstkę wciągnąć do środka, powierzchnia cieczy ulega pewnemu ciągnięciu, które ją napina jak błonę - zjawisko to zwiemy napięciem powierzchniowym *cieczy*. Aby wyparować, t.j. dostać się na powierzchnię cieczy, musi cząsteczka owe siły przyciągające przewyciężyć, na wykonanie tej pracy musi ciecz otrzy-

Lampel

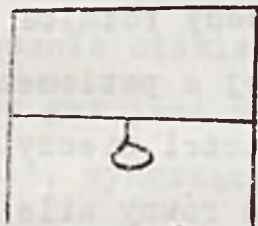
mać ciepło lub pobrać energję z otoczenia; musimy zewnątrz ciepło doprowadzić, by ciecż odparować, albo jeśli wymiana ciepła z otoczeniem jest wykluczo-  
na, ciecż oziębi się, parują bowiem cząsteczki, mają-  
ce największą energję kinetyczną; średnia energja ki-  
netyczna cząsteczek pozostałych, będąca miarą tempe-  
ratury, zmniejsza się.

Skraplanie będzie procesem odwrotnym, t.zn. cząste-  
czki pary będą się dostawały do ciecży i w niej po-  
zostaną. One przyniosą ze sobą pewien zasób energji  
i dlatego ciecż przy skraplaniu się w niej pary o-  
grzeje się. Stan równowagi nasycenia nastąpi wówczas  
gdy ilość cząsteczek wydostających się w jednostkę  
czasu z ciecży będzie równa ilości wracających do  
niej.

Aby wydobyć cząsteczkę na powierzchnię cie-  
czy musimy zużyć połowę tej pracy, którą musielibyś-  
my zużyć na całkowite jej wydobyć t.j. na wyparo-  
wanie. Jeśli  $\mathcal{L}$  = pracy, potrzebnej na wyparowanie,  
B - ciśnienie wewnętrzne, v - objętość bardzo cien-  
kiej warstwy wydostanej na wewnątrz, to  $Bv = \frac{\mathcal{L}}{2}$ .  
Z tego w przybliżeniu obliczyć możemy ciśnienie we-  
wewnętrzne B w ciecży, np. dla eteru  $\mathcal{L} = 89.5$  cal.  
 $v = 1.42$  cm<sup>3</sup>, B = 1080 atm.  
dla wody  $\mathcal{L} = 580$  cal.,  $v = 1,002$  cm<sup>3</sup>, B = 12.000 atm  
Ponieważ na wydobyć cząsteczek na powierzchnię



musimy zużyć pracę, powierzchnia cieczy ma pewien zasób energii potencjalnej, układ stara się jej pozbyć i dlatego ciecz dąży do osiągnięcia najmniejszego stosunku powierzchni do objętości, co jak wiadomo, otrzymujemy przy kuli. Energia powierzchniowa jest tym większa im większa powierzchnia, iloraz z tej energii przez powierzchnię nazywamy napięciem powierzchniowym, Jest to siła, działająca na jednostkę długości. Ciecz pozostawiona sama sobie /np. kropla/ przyjmie kształt kulisty. Napięcie powierzchniowe daje się zmierzyć za pomocą bardzo prostego urządzenia. /rys. 20/. Między ramką A,B,C,D a drucikiem ab wytwarzamy powierzchnię cieczy w postaci błony. Na druciku zawieszamy ciężarek q. Gdy błona się nie rozciąga, ani kurczy, ciężarek jest w równowadze z napięciem powierzchniowym. Jeśli długość drucika  $l$  napięcie  $\sigma$ , to  $q = \sigma l$  lub  $\sigma = \frac{q}{l}$ .



rys. 20

Zamiast tego sposobu doświadczenia niewygodnego, używamy innego, opartego na zjawiskach włoskowatości. Przyciąganie istnieje i między cząsteczkami

ciał różnych, może być nawet większe /np. między cząsteczkami szkła i wody/ niż między cząsteczkami cieczy, mamy wtedy przyleganie.

Gdy na szkło rozlejemy wodę, rozlewa się ona

po powierzchni, gdy jednak na szkło wylejemy rtęć, to tworzą się krople kuliste, rtęć stara się jaknajmniej stykać ze szkłem, przyciąganie między cząsteczkami rtęci jest większe niż między nimi a szkłem. Rtęć jest cieczą nie zwilżającą, woda zwilżającą.

Woda stara się zwiększyć powierzchnię zetknięcia ze szkłem kątem powierzchni swobodnej, ponieważ na niej jest mniejsze napięcie niż na powierzchni swobodnej; u rtęci jest nieco inaczej. W obu przypadkach jest dążenie do osiągnięcia minimum energii powierzchniowej. Woda zwilżając szkło daje kąt zetknięcia się prawie równy  $180^{\circ}$ , rtęć  $0^{\circ}$ .

W zależności od tego będzie zachowanie się wobec rurek włoskowatych. U cieczy zwilżających praca przylegania jest dodatnia, ciecz się podniesie przewyżczając swój ciężar, u niezwilżających odwrotnie, w rurce włoskowatej ciecz opadnie. W każdym razie czy u rtęci czy u wody różnica między poziomem cieczy w rurce włoskowatej a poziomem w naczyniu będzie taka, iż ciężar objętości cieczy podniesionej, lub zepchniętej winien być równy sile działającej. Jeśli uwzględnimy, że siła ta równa się  $\gamma \cos \theta$  gdzie  $\gamma$  jest to napięcie powierzchniowe, a  $l$  długość linii zetknięcia, dalej promień rurki włoskowatej oznaczymy  $r$ , jej przekrój  $\pi r^2$ , jeśli zaś ciecz o ciężarze gatunkowym  $\rho$  =  $dg$  /  $d$  gęstość / podniesie się  $v$



w rurce na wysokość  $z$ , to ciężar tego słupa wynosi

$q = \pi r^2 z d g$ . z drugiej stron przyleganie

działa na obwodzie  $2\pi r$ . stąd  $l = 2\pi r$  i  $\gamma \cos \vartheta \cdot 2\pi r =$

$\pi r^2 z d g$ . Ponieważ  $\cos \vartheta = 1$  dla cieczy zwilżającej,

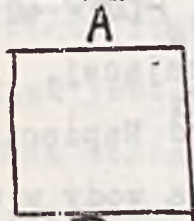
więc możemy obliczyć  $\gamma = \frac{\pi r^2 z d g}{2\pi r} = \frac{r z d g}{2}$  Napięcie

zależy od temperatury. Tak na przykład dla wody w  $0^\circ$  wynosi ono  $78 \text{ dyn/cm}^2$ , w  $20^\circ$  -  $75 \text{ dyn/cm}^2$ , w  $100^\circ$  -

- 59.

Zrozumiemy obecnie, co oznaczają stałe  $a$  i  $b$  w równaniu Van der Waalsa. Objasnialiśmy już je, jako wynik uwzględnienia przyciągania wzajemnego między cząsteczkami gazu i objętości tych cząsteczek. Przyciąganie zależy od ilości cząsteczek przyciągających i przyciąganych, a więc jest proporcjonalne do kwadratu z gęstości gazu, ewentualnie odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu z objętości. W gazach, jako hamujące ruch prostoliniowy cząsteczek, wpływa na zmniejszenie ciśnienia i dlatego ciśnienie  $p$  okazywane przez gaz jest mniejsze niż rzeczywiste tego gazu ciśnienie, wynoszące  $p + \frac{a}{v^2}$ . Co do objętości zajmowanej przez cząsteczki, a właściwie co do sfery działań cząsteczek, to u cieczy objętość ma decydujące znaczenie, ponieważ, jak to już było zaznaczone w rozważaniach Loschmidta, ciecz uważamy za ściśle ułożoną gromadę cząsteczek. U gazów natomiast wobec wielkiej objętości międzycząsteczkowej, objętość ta ma mniejsze znaczenie. Wpływ jej jest oczywista tym

większy, im bardziej gaz jest ściśnięty. Jeżeli weźmiemy pod uwagę cząsteczkę poruszającą się pomiędzy ścianami A i B w kostce / rysunek 21 / i jeżeli odleg-



rys. 21

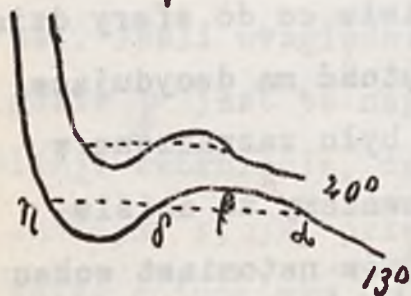
łość A i B jest 10 razy większa niż średnica cząsteczki, to droga, jaką cząsteczka między uderzeniem o ścianę A i B nie jest równa odległości

A od B, lecz  $9/10$  tej odległości. W równaniu gazowym uwzględnić należy nie objętości całkowite gazu, lecz objętość między cząsteczkami.

Widzimy więc, że do poprawek w równaniu Van der Waalsa dochodzimy na podstawie pewnych rozważań, opartych na teorii kinetycznej i na wyobrażeniach o budowie materji. A że wyniki otrzymane na podstawie tak otrzymanego równania są, jak to zaraz zobaczymy, zgodne z rzeczywistością, więc mamy jeszcze jeden dowód słuszności teorii kinetycznej.

Andrews obliczył doświadczalnie a i b z równania Van der Waalsa dla bezwodnika węglowego i otrzymał

$$p = \frac{0.00874}{v^2} \quad / \quad / v = 0.0029 \quad / = 1.00646 \frac{273+t}{t}$$



rys. 22

Narysował następnie izotermy dla różnych temperatur i porównał je z diagramem, podanym na rys. 19. Przyjrzyjmy się takiej izotermie /rys.22/. Części jej



od góry do  $\eta$  z jednej - i od dołu do  $\alpha$  z drugiej strony zupełnie są zgodne z przebiegiem rzeczywistej izotermy.

Natomiast zamiast części od  $\eta$  do  $\alpha$  otrzymujemy praktycznie linię prostą. Znamy jednak pary przechłodzone, które pozwalają zrealizować część  $\alpha\beta$ , oraz ciecze przegrzane, które wyrażają część  $\eta\delta$ .

Praktycznie nie da się zrealizować i jest nie do pomyslenia część  $\delta\beta$ , bo tu za wzrostem ciśnienia rosłaby objętość.

Im temperatura jest wyższa, tym bardziej izoterma praktyczna zbliża się do izotermy teoretycznej według równania Van der Waalsa wykreślonej. Możemy więc powiedzieć, że naogół izotermy teoretyczne są zbliżone do praktycznych, a więc, że równanie Van der Waalsa z dość znacznym przybliżeniem wyraża stosunki, zachodzące zarówno w gazach jak i w stanie ciekłym. Warunkiem jednak niezbędnym jest, aby para skroplona nie polimeryzowała, to jest aby cząsteczki cieczy i gazu były jednakowe -

wtedy równanie Van der Waalsa nie stosuje się do obydwu stanów ciała ciekłego i gazowego.

Równanie Van der Waalsa nie jest ogólne dla wszystkich ciał - każdy gaz ma swoje a i b. Pod tym względem o wiele wygodniejsze jest równanie zasadnicze  $p v = RT$ , które nie zależy od rodzaju gazu. Ale i równanie Van der Waalsa da się uogólnić, o ile wprowadzimy miary objętości, ciśnienia i temperatury nie obrane dowolnie i przypadkowo, jak np. litr, atmosfera, lecz miary dla danego gazu charakterystyczne, mianowicie, ułamki jego wartości krytycznych.

Rozwińmy równanie Van der Waalsa

$$p \left( v - \frac{a}{v} \right) = RT,$$

$$p v^2 + a / v - b / = RTv^2$$

$$p v^3 + a v - p v^2 b - ab - RTv^2 = 0$$

$$\text{dzieląc przez } p : v^3 + \frac{a}{p} v - v^2 b - \frac{ab}{p} = 0$$

Po uporządkowaniu otrzymamy

$$v^3 - b v^2 + \frac{RT}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

Jest to równanie 3-go stopnia, które musi mieć

3 pierwiastki - albo wszystkie rzeczywiste albo 1 rzeczywisty i dwa urojone. Z tego wynika, że da się rozłożyć na trzy czynniki  $(v-x_1)(v-x_2)(v-x_3) = 0$ .



W temperaturze krytycznej jednemu ciśnieniu t. zw. krytycznemu odpowiada jedna tylko objętość krytyczna. Z tego widzimy, że w tym punkcie równanie ma jeden tylko pierwiastek, a właściwie trzy identyczne. Oznaczając go przez  $\varphi_0$ , mamy:

$$(v - \varphi_0)^3 = 0 = v^3 - 3v^2\varphi_0 + 3v\varphi_0^2 - \varphi_0^3$$

Porównajmy współczynniki ostatniego równania ze współczynnikami ogólnego równania Van der Waals'a, wstawiając na  $T$  i  $p$ , odpowiednie wartości krytyczne  $v_0$  i  $\pi_0$ . Okaze się, iż:

$$\text{I } 3\varphi_0 = b + \frac{Rv_0}{\pi_0}; \quad \text{II } 3\varphi_0^2 = \frac{a}{\pi_0}; \quad \text{III } \varphi_0^3 = \frac{ab}{\pi_0}$$

Z tego widzimy przedewszystkiem, iż łatwo obliczyć dane krytyczne jakiegoś gazu mając znalezione doświadczalnie  $a$  i  $b$ , bowiem

Z równania II mamy już teraz  $3 \cdot 9b^2 = \frac{a}{\pi_0}$ , skąd  $\pi_0 = \frac{a}{27b^2}$ . Łatwo też obliczyć, iż  $v_0 = \frac{8a}{27Rb}$

Odwrotnie możemy obliczyć  $a, b, R$  z danych krytycznych:  $b = \frac{4a}{3}$ ;  $a = 3\pi_0\varphi_0^2$ ;  $R = \frac{8}{3} \frac{\varphi_0\pi_0}{v_0}$

Wróćmy obecnie do tego, cośmy powiedzieli na wstępie: oznaczajmy objętość, ciśnienie i temperaturę danego gazu, jako ułamki jego dat krytycznych, a więc  $\bar{\pi} = \frac{\pi}{\pi_0}$

$\varphi = \frac{v}{\varphi_0}$ ;  $\bar{v} = \frac{v}{v_0}$ . Wszystkie trzy wielkości  $\bar{\pi}, \varphi, \bar{v}$  będą więc już teraz wielkościami oderwanymi, niezależnymi od

wyboru naszych jednostek. Równanie  $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = R\mathcal{T}$  wyrazi się wtedy:  $(\bar{\pi}\bar{\pi}_0 + \frac{3\pi_0\varphi_0^2}{\varphi^2\varphi_0^2})(\varphi\varphi_0 - \frac{4}{3}) = \frac{8}{3} \frac{\varphi_0\pi_0}{v_0} \bar{v}v_0$ , co da

$$\frac{1}{3}\pi_0\varphi_0(\bar{\pi} + \frac{3}{\varphi^2})(3\varphi - 1) = \frac{8}{3}\bar{v}\bar{\pi}_0$$

Ostatecznie:  $(\bar{\pi} + \frac{3}{\varphi^2})(3\varphi - 1) = 8\bar{v}$  (15)

Jest to t. zw. równanie zredukowane Van der Waalsa, najzupełniej ogólne dla wszystkich gazów, podobne

pod tym względem do równania zasadniczego gazów doskonałych, ale dokładniejsze od niego. Równanie to powinno oddawać zachowanie się wszelkich zarówno gazów jak i cieczy, powinno nam pozwalać na obliczenie wszystkich danych dla danego ciała : jego temperatury wrzenia, objętości właściwej i t.d. Niestety jednak nie jest ono tak uniwersalnem, ponieważ większość cieczy zachowuje się nieprawidłowo, ciecz bywa często spolimergzowana i t.d. Dlatego też wyniki, otrzymane na zasadzie tego równania są niezawsze zgodne z doświadczeniem, ale nieścisłości są niewielkie u ciał co do budowy chemicznej pokrewnych. Jako przykłady zastosowania tego równania :

	Teoretycznie	Doświadczalnie
CO <sub>2</sub>	$\rho_0$ 32,5°C	30,9°C
	$\pi_0$ 61 atm.	70 atm.
	$\varphi_0$ 0,0069	0,0066
etylen	$\rho_0$ 262°T / -11°C/	282°T /+ 9°C
	$\pi_0$ 50,5 atm.	51 atm.
	$\varphi_0$ 0,0072	0,0060

Wnioskiem ze zredukowanego równania jest, że przy jednakowych ułamkach temperatury krytycznej objętości właściwe cieczy powinny być jednakowymi ułamkami objętości krytycznej, tak samo objętość pary



nasyconej.

Weźmy jako przykład heksan w temp. 82°  
/temp. krytyczna 235 /

$$v_{\text{heks}} = \frac{273 + 82}{273 + 235} = \frac{355}{608} = 0,7$$

Fluorobenzol, ciało przez Jounga obrane za wzór  
na w temperaturze wynoszącej 0,7 jego tem. krytycz-  
nej objętość właściwą cieczy 0,396; przy nasyconej  
44.-

Gdybyśmy stosując te wielkości obliczyli z dat  
krytycznych heksanu, to otrzymalibyśmy, biorąc pod  
uwagę, że gęstość krytyczna /odwrotność objętości/  
heksanu = 0,2343

$$\frac{0,2343}{0,369} = 0,592 \text{ i } \frac{0,2343}{4} = 0,0053$$

Doświadczenie dało

$$0,599 \text{ i } 0,005.$$

Na zasadzie równania zredukowanego moglibyśmy  
obliczać cały szereg różnych własności par i cieczy  
tak na przykład objętość, prężności pary nasyconej każ-  
dej cieczy, znając tę wartość dla substancji nor-  
malnych w różnych temperaturach, niestety, jak już  
zauważyliśmy, równanie to nie jest ściśle, przyczyny nieściśłości  
nie zawsze są wyjaśnione.

O ile idzie o gęstości cieczy lub pary, to pożytecznym okazuje się empiryczne prawo Matthiasa i Cailleteta, według którego suma gęstości cieczy i pary nasyconej jest funkcją liniową temperatury i zmniejsza się przy ogrzewaniu. Przez ekstrapolację z materiału doświadczalnego można obliczyć objętości krytyczne.

Wreszcie zestawiając równanie Van der Waalsa z równaniem zasadniczym  $pv = RT$ , widzimy, że gdyby to ostatnie obowiązywało i w stanie krytycznym, to

$$\rho_0 = \frac{Rv_0}{\pi_0}, \text{ podczas gdy według Van der Waalsa}$$

$\rho = \frac{3}{8} \frac{Rv_0}{\pi_0}$ . Z powyższego wynika, iż gęstość wyrachowana według równania zasadniczego dla stanu krytycznego powinna być  $8/3$  razy większa od rzeczywistej i to niezależnie od badanego ciała.-

Doświadczenie wykazuje, iż taki stały stosunek istnieje w rzeczywistości, ale wynosi nie  $8/3$ , lecz 3,7.

### WŁASNOŚCI CIAŁ STAŁYCH.

---

Podział ciał na ciekłe i stałe jest tak samo względny, jak podział na ciecze i gazy. Możemy bowiem ciała stałe bezkształtne uważać za ciecze o bardzo wielkiem tarciu wewnętrznem. W miarę wzrostu tempera-



ratury tarcie owo maleje i ciało staje się miękkie, następnie lekkie, a wreszcie coraz bardziej ciekłe. Dlatego też przy topnieniu ciał bezkształtnych, jak szkło, nie dostrzegamy wyraźnej granicy między stanem ciekłym a stałym - niema tu określonej temperatury topliwości.

Właściwszy jest podział ciał na izotropowe, w których własności są we wszystkich kierunkach jednokowe i anizotropowe, gdzie własności te zależą od kierunku, w którym je badamy. U ciał anizotropowych występuje określona temperatura topliwości - punkt w którym forma anizo - przechodzi w izotropową.

Nazewnątrz anizotropowość wyraża się budową krystaliczną. Dane ciało nie może występować w postaci form krystalicznych różnych, ale wszystkie te formy związane są podstawowym prawem Steno stałości kątów, t.j., że kąty, które płaszczyzny odpowiednie kryształu ze sobą tworzą są jednakowe zawsze dla danego ciała.

Rzadkie stosunkowo są zjawiska polimorficzne, gdy jedno ciało tworzy dwie lub kilka form o różnych kształtach. Formą geometryczną będziemy nazywali formę, którą otrzymamy, gdy wszystkie płaszczyzny różnych kryształów tak będziemy przesuwali równolegle aż się jednakowo ułożą. Jest to więc forma idealną kryształu.

Drugie prawo zasadnicze krystalografii, jest to prawo wymierności ~~parametrów~~. Jeśli, mianowicie, obierzemy wewnątrz kryształu trzy osie, to każda płaszczyzna kryształu odcina na tych osiach odcinki. Przypuśćmy, że płaszczyzna  $P_I$  odcięła odcinki  $OA$ ,  $OB$ ,  $OC$ , a płaszczyzna jakaś inna  $OA_1$ ,  $OB_1$ ,  $OC_1$ .

Wtedy musi być 
$$\frac{OA}{OA_1} : \frac{OB}{OB_1} \quad \text{i} \quad \frac{OC}{OC_1} = m : n : p,$$

gdzie  $m$ ,  $n$ ,  $p$  są liczbami wymiernymi i niewielkimi. Ale  $m$ ,  $n$ ,  $p$  mogą się stawać = - bo płaszczyzna może się stać równoległa do jednej lub nawet do dwóch osi. Stosunek  $m$ ,  $n$ ,  $p$  zwany stosunkiem zasadniczym możemy też podzieliwszy  $m$  przedstawić, jako  $1$  :

$$\frac{n}{m} ; \frac{p}{m}$$
 . Zwykle też bywa on tak przedstawiany.

/p.Witkowski "Zasady fizyki " Tom II cz.IV str.348 i dalej/.

Trzecie prawo krystalografii zwiemy prawem symetrii, głosi ono, że stopień symetrii kryształu nie zmienia się, gdy występują nowe płaszczyzny /kombinacje/. Symetria może być trojaka: może być centrum, prosta lub płaszczyzna symetrii. Centrum symetrii jest to taki punkt, że każda prosta przezeń przechodząca spotyka na ścianach kryształu punkty wównożarne to jest jednakowo od centrum oddalone.



Oś symetrii jest to prosta, dokoła której obróciwszy kryształ o kąt  $360/n$  otrzymamy formę identyczną z poprzednią. Od  $n$  zależy, czy stanie się to przy obrocie 2, 3, 4 razy - wtedy oś będzie dwu, trój, czterokrotna. Płaszczyzna symetrii wreszcie dzieli cały kryształ na dwie części, będące do siebie w tym stosunku jak obraz i przedmiot.

Na podstawie prawa wymierności parametrów i prawa symetrii możemy wyprowadzić wszystkie możliwe znane nam dziś 32 klasy kryształów - 6 układów Geometryczne rozważania, oparte na prawach krystalograficznych wykluczają możliwość większej ilości form. Znamy następujące układy :

- I. regularny lub prawidłowy  
najpełniejsza forma posiada: 9 płaszczyzn sym., 4 osi 3 krot., 3 osi 4 krot., 6-2 krot. centrum sym.
- II. heksagonalny lub sześcioboczny  
najpełn. postać 7 płaszczyzn sym. I oś 6 krot. 6 osi 2 krot. Centrum
- III. tetragonalny lub kwadratowy  
5 pł. symetrii, I oś 4 krot., 4 osi 2 krotne centrum
- IV. rombowy  
3 pł. 3 osi 2 krotne Centrum

V. monokliniczny lub jednośkośny

I pł. I oś 2 krotn. Centrum

VI. asymetryczny - trójskośny

Tylko centrum.

Zachowanie się kryształu zależy od układu do którego należy. W układzie regularnym wszystkie trzy kierunki są identyczne. Układy heksagonalny i kwadratowy mają jeden kierunek równoległy do osi  $6^{\circ}$  lub  $4^{\circ}$  krotnej / t.zw. osi głównej/, różny, zaś w kierunkach do tej osi prostopadłych identyczne, wreszcie we wszystkich następnych układach wszystkie trzy kierunki są różne. Jeśli wyobrazimy sobie kulę wyciętą z kryształu regularnego, to przy ogrzewaniu ona zostanie kulą. Taką kulę z kryształu tetra lub heksagonalnego zamieni się w elipsoide obrotową, której oś obrotu będzie równoległa do osi głównej kryształu.

Wreszcie w rombowym, jedno i trójskośnym kula przy ogrzaniu przeszłaby w elipsoide trójosiową. Tak samo zachowałby się kryształ przy przewodzeniu ciepła prądu i t.p. Promień światła przechodząc przez kryształ regularny nie rozszczepi się, bo szybkość rozchodzenia się światła jest tu we wszystkich kierunkach jednakowy.

W układzie tetra i heksagonalnym promień idący równoległe do osi głównej się nie rozszczepi, ale



idący prostopadle do niej ulegnie rozszczepieniu, bo kierunki prostopadle do jego drogi nie są identyczne /oś główna różni się od osi bocznej /.-

W trzech ostatnich układach szybkości rozchodzenia się światła w różnych kierunkach będą zawsze niejednakowe i dlatego promień, jakkolwiek przejdzie ulegnie rozszczepieniu.

Ciała stałe również parują. To parowanie można objaśnić za pomocą teorii kinetycznej budowy ciał stałych, według której cząsteczki ciał stałych nie mogą się dowolnie przesuwać wobec siebie, ale wykonywują ruchy drgające dokoła punktu swego położenia. Gdy drgania staną się tak silne, że cząsteczki nie wracają na swe miejsca - otrzymujemy ruch prostoliniowy - ciało stałe przechodzi w ciecz. Ale mogą się zdarzyć takie wypadki, że cząsteczka nabiera wielkiej szybkości i oderwawszy się od cząsteczek ją otaczających podąży prostolinijnie na zasadzie bezwładności - będzie to cząsteczka pary, powstałej z ciała stałego. Gdy odrywanie się będzie gwałtowne i to nie tylko na powierzchni, ale i wewnątrz ciała stałego, wtedy będziemy mieli do czynienia z wrzeniem ciała stałego - z sublimacją. Możemy więc do zjawisk sublimacji zastosować równanie Clausiusz - Clapcyrona /str. 121/.

Chemja fizyczna ark. 5

L. Ang...

Do ciał, które parują widocznie już w temperaturze zwykłej zaliczamy np. kamforę i naftalinę. łatwo sublimuje jod.

Przy topnieniu, t.j. przejściu<sup>z</sup> anizotropowego w stan izotropowy mamy stosunki analogiczne do parowania cieczy. I tutaj musi być dostarczona pewna ilość ciepła, t.zw. ciepło utajone topnienia, którego wartość zależy od temperatury topliwości. Obniżenie zaś lub podwyższenie temperatury topliwości zależy od ciśnienia, od tego czy  $\frac{dp}{dv}$  jest  $> 0$  czy  $< 0$ , t.j. czy ciało *stałe ma większą objętość* czy też mniejszą od cieczy z niego powstałej.

Ogólny wzór dla ciepła utajonego wyraziliśmy na str. 120  $-q = T \frac{dA}{dT}$

oznaczając ciepło utajone /liczone dodatnio, gdy je do ciała stałego doprowadzamy/ topnienia, jako r znajdziemy :

$$-q = r = T \frac{dA}{dT}$$

Jeśli objętość cieczy oznaczymy  $v$ , a ciała stałego  $v_1$ , to przy ciśnieniu  $p$  praca wykonana na zwiększenie objętości ciała topniejącego wynosi

$$A = p / v - v_1 /$$

stąd  $\frac{dA}{dT} = \frac{dp}{dT} / v - v_1 /$ , podstawiając tę wartość

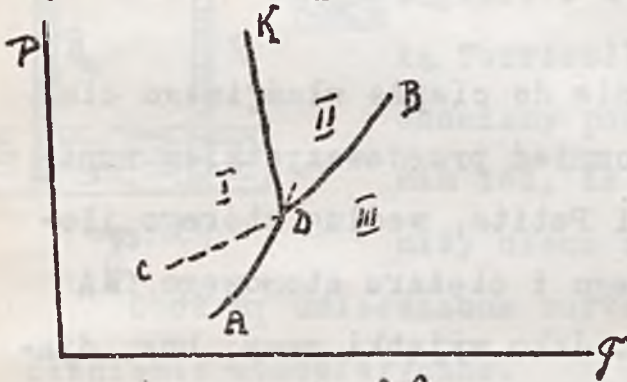
w równanie na r znajdziemy

$$r = T / v - v_1 / \frac{dp}{dT}$$



o różnych ciśnieniach par nad nimi, to odmiana trwałą w danej temperaturze będzie ta, której ciśnienie par jest mniejsze ; równowaga między temi układami jest możliwa tylko wtedy, gdy ciśnienia par staną się sobie równe.-

Stosunki, panujące u cieczy i ciał stałych możemy zobrazować graficznie. Na wykresie /rys.26/ krzywa



rys. 26

wa CDB wykazuje zależność między temperaturą ciśnieniem i jakością fazy /stanu skupienia ciał/, przyczem część CD jest podana dla cieczy przechłodzonych.

Przedłużenie krzywej AD nie da się zrealizować. Krzywa AD wskazuje ciśnienie par nad ciałem stałym. Punkt przecięcia krzywych D odpowiada temperaturze topliwości pod ciśnieniem równym ciśnieniu pary. Jeżeli jednak ciśnienie zewnętrzne jest inne, to i punkt D ulegnie przecunięciu - różne punkty topliwości w różnych ciśnieniach utworzą krzywą DK. Tak np. dla wody pod ciśnieniem pary nasyconej wody odpowiadającym w temperaturze topliwości  $0^{\circ}$ , temperatura topliwości wynosi  $0,0074^{\circ}$ .  $0^{\circ}$  jest to temperatura topliwości lodu przy ciśnieniu atmosferycznem.

Krzywe dzielą całe pole wykresu na 3 części - pole I ciał stałych, II - cieczy, III - par, B odpowiada temperaturze krytycznej. Punkty na krzywych zwiemy podwójnemi, gdyż odpowiadają one współistnieniu dwóch stanów skupienia cieczy i pary /CB/ ciała stałego i pary AD, cieczy i ciała stałego KD. Punkt D, odpowiadający współistnieniu 3-ch faz, zwiemy potrójnym.

Przechodząc obecnie do ciepła właściwego ciał stałych, musimy przypomnieć przede wszystkim empiryczne prawo Dulonga i Petita, według którego iloczyn z ciepła właściwego i ciężaru atomowego  $C \times A$  jest mniej więcej 6,4. Jako wyjątki mamy: bor, djament, krzem i beryl.

Lecz i dla tych ciał prace Webera wykazały większą zgodność z prawem w wyższych temperaturach.-

A więc :

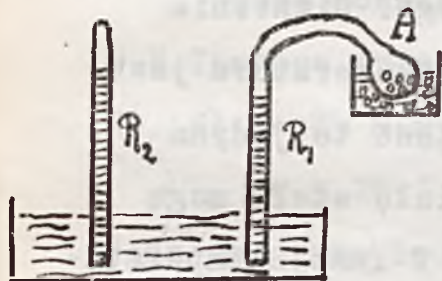
Bor	Djament	Krzem	Beryl
26,6° - 2,6	10,7° - 1,25	21° - 4,8	0° - 3,4
233° - 4,04	985° - 5,5	232° - 5,75	100° - 4,2
żar czerwony - 5,5			300° - 5,3
			500° - 5,6

Porównywując ciepło właściwe ciał stałych w stałej objętości, nie zaś pod stałym ciśnieniem (Cx obliczyć można znając Cp i współczynnik ściśliwości), Otrzymamy zgodność nieco większą, wyjątki



jednak objaśnimy, jak mierzyć ciśnienie par ciał stałych.

Używamy tu metody takiej, jak przy cieczach, mianowicie metody statycznej.



rys. 24.

Naczynie A /rys.24/ zanurzone w kąpieli o 0°, połączone jest z rurką Torricellego R<sub>1</sub>. Gdy z naczynia usuniemy powietrze i umieścimy w nim lód, to ciśnienie par lodu obniży nieco ciśnienie barometryczne.

Obok R<sub>1</sub> umieszczona rurka R<sub>2</sub> pozwala odczytać ciśnienie atmosferyczne.

Różnice wysokości R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> wskażą ciśnienie par lodu.

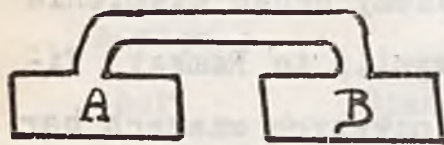
Z drugiej znów strony możemy badać ciśnienie par cieczy przechłodzonych. Czynili to Ramsay Fischer dla benzolu i wody, a w nowszych czasach bardzo dokładne badania przeprowadził Ferche. Poniższa tabelka zestawia ciśnienia par benzolu stałego i przechłodzonego w różnych temperaturach. Ciśnienia podane są w mm. rtęci :

temperatura	forma stała	ciecz przechłodz.
0°	24,6	26,6
1°	26,3	28,1
2°	28,17	29,65

4°	32,34	33,06
5°	34,64	34,93
5,58°	36,06	36,06

Z tego widzimy, iż w temperaturze poniżej temperatury topliwości ciśnienie par stałego benzolu jest mniejsze niż ciśnienie ciekłego. Ciśnienia stają się równe w 5.58°, która to temperatura jest temperaturą topliwości benzolu ; jest to jedyna temperatura, przy której ciecz i ciało stałe mogą istnieć obok siebie w równowadze. W innej temperaturze ciało stałe przejdzie w ciecz lub odwrotnie, ponieważ ciśnienia ich par nie są równe. Można to wykazać w przyrządzie, którego zasadę mamy na rysunku 25. W naczyniu A jest ciecz, w B. ciało stałe.

Gdyby ciśnienia par w A i B były nierówne, to para przechodziłaby tam, gdzie ciśnienie będzie mniejsze i w ostatecznym rezultacie cała ilość cieczy lub ciała stałego przejdzie z A do B lub odwrotnie.



rys 25.

Równowaga możliwa jest tylko wtedy, gdy ciśnienia w A i B są jednakowe.-

Przyrząd powyższy możemy zastosować do całego szeregu zjawisk i wyciągnąć przytem bardzo ważny i ogólny wniosek. Ilekroć mamy dwa jakiegó układy, które wzajemnie jeden w drugi przechodzić mogą



Obliczywszy z tego równania  $\frac{dT}{dp} = \frac{T/v - v_1}{r}$

możemy, znając  $v$ ,  $v_1$ ,  $T$  i  $r$  obliczyć podwyższenie lub obniżenie temperatury topliwości za wzrostem ciśnienia.

Prace doświadczalne Tammana, Johnstona, Adamsa i V. Tomsona sprawdziły ten wzór doświadczalnie.

Np. dla wody mamy :

$r = 79,3$  cal na gram. Przy topnieniu jednego grama lodu zmniejsza się objętość o  $0,09 \text{ cm.}^3 = 0,00009$  litra. Ponieważ jest tu  $v_1 > v$ , więc musimy oznaczyć  $v - v_1 = -0,00009$  litra.-

$$\text{Stąd } \frac{dT}{dp} = \frac{273,1 \text{ atm.} - 0,00009 \text{ litr.}}{79,3 \text{ cal.}}$$

a że  $1 \text{ litr atmosfery} = 24,19 \text{ cal.}$ , więc

$$\frac{dT}{dp} = \frac{273,1 \cdot 0,00009 \times 24,19 \text{ cal.}}{79,3 \text{ cal.}}$$

$$= 0,0076.$$

Gdy ciśnienie się zwiększa o 1 atm. temperatura topnienia obniża się o 0,0076, a lód można stępić przez samo ciśnienie.

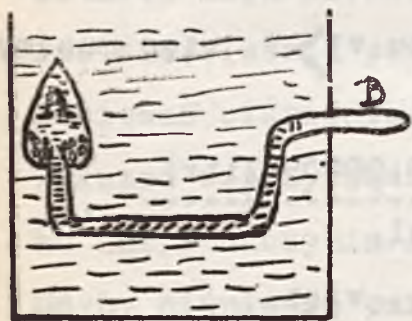
Doświadczalne dane, znalezione przez wyżej wymienionych badaczy okazały się z tą liczbą zgodne.

Rzadkie stosunkowo są przypadki, gdzie ciecz zajmuje mniejszą objętość niż ciało stałe, z metali

tylko ołów i bizmut zachowują się tak jak lód.

Dla ołowiu zwiększenie ciśnienia o 1000 atmosfer powinno obniżyć temperaturę topliwości o  $8,32^{\circ}$  / znaleziono  $8,03$  stopnie /, dla bizmutu -  $3,56^{\circ}$  / znaleziono  $3,55^{\circ}$  /.

Ciekawe prace doświadczalne wykonał de Visser mierząc w tak zw. manokrietrze /rys.23/ ciśnienie potrzebne do podniesienia temperatury topliwości



rys 23.

/ewentualnie obniżenia/ o pewną wysokość ; postępował więc odwrotnie niż inni badacze, którzy szukali zmian temperatury przy danym ciśnieniu. W naczyniu A umieszczoną zostaje substancja. Rurka z rtęcią łączy je z manometrem B. Przy topnieniu obserwujemy ciśnienie w manometrze B.

Całe naczynie umieszczone jest w kąpieli. Zależnie od temperatury tej kąpieli wytworzy się to właśnie w B ciśnienie, pod którym ciało w temperaturze tej topnieje. Tak np. Visser znalazł  $dT = 0,0242^{\circ}/atm.$  , podczas gdy teoretycznie obliczono  $0,02435$ .

Na zasadzie prężności par cieczy i ciała stałego będziemy mogli sądzić o równowadze tych dwóch faz oraz podać bliższe określenie punktu topliwości. Poprzednio



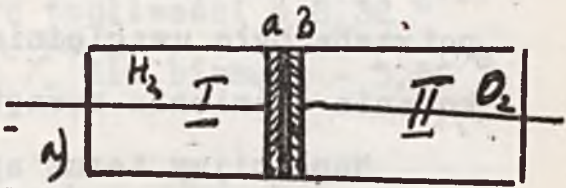
jąca tlenu, naczynie B u dołu pokryte jest błoną przepuszczalną, odwrotnie, dla tlenu, nieprzepuszczającą wodoru. Naczynia A ma się przesuwac zupełnie bez tarcia, cały aparat umieszczony jest w vacuum, aby nie potrzeba było uwzględniać przy *ruchach* pracy na pokonanie ciśnienia zewnętrznego.

Napełnijmy teraz aparat mieszaniną tlenu i wodoru, cząstki wodoru przenikać będą przez błonę górną i rozprężając się podniosą dno naczynia B, cząstki tlenu przenikną przez błonę dolną. Po upływie pewnego czasu wszystkie cząstki wodoru wyjdą do naczynia B, cały tlen do naczynia A - naczynia zupełnie się rozsuna, a co za tem idzie i mieszanina całkowicie się rozdzieli /rys.27-b/. Żadna praca, z wyjątkiem b. małej nieuwzględnionej pracy na podniesienie przeciw ciężkości naczynia B, nie została tu wykonana. Gazy bowiem zachowały swe ciśnienie, bo każdy z nich ma też samą objętość co i poprzednio. Takie rozdzielanie zupełnie nie przeczy II zasadzie, bo każdy gaz przy tym procesie samorzutnym nie zmniejszył swej objętości, a więc nie zyskał energii swobodnej.

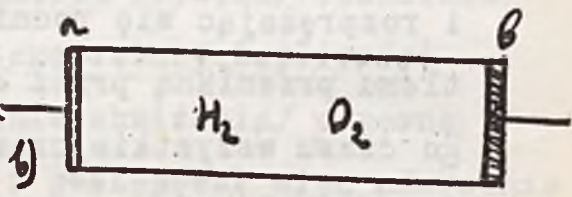
Możemy jednak obliczyć pracę na rozdzielanie potrzebną i w tym przypadku. Gdy po rozdzielaniu objętość każdego ze składników będzie mniejsza od objętości całej mieszaniny, a więc kiedy po rozdzielaniu ciśnienie każdego składnika będzie większe,

niż ciśnienie jego cząstkowe w pierwotnej mieszaninie. Musimy tylko użyć do tego przemiany odwracalnej. Przemianę taką łatwo sobie wyobrazić, stosując błony półprzepuszczalne.

Wyobraźmy sobie cylinder zamknięty /rys.28-a/, w



którym niech będą dwa tłoki z błon półorzepuszczalnych. Niech te tłoki się stykają, przyczem tłok b przepuszcza tlen, zaś tłok a wodór. Jeśli teraz na-



rys. 28

pełnimy część cylindra I wodorem, a część II tlenem i zastawę, która tłoki w danym miejscu utrzymywał usuniemy, to nastąpi zmieszanie się gazów. Cząsteczki wodoru przepuszczane przez tłok, a, będą cisnąć na tłok b, zaś cząstki tlenu, przepuszczane przez tłok b będą cisnąć na a. Skutkiem tych ciśnień tłoki się rozsuną, gazy zajmą przestrzeń między tłokami, mieszają się. Proces ten odbędzie się samorzutnie, ponieważ objętości gazów zwiększają się, a więc energia swobodna maleje.

W ostatecznym wyniku przemiany otrzymalibyśmy połączenie takie, jak na rys. 28 /b/. Moglibyśmy obecnie tę przemianę odwrócić, ściskając tłoki. Ponieważ w danym wypadku każdy z gazów po rozdzieleniu będzie zaj-



składników danej mieszaniny lub roztworu nie następują żadne zmiany chemiczne.

Rozpoczniemy od mieszanin gazowych oraz od roztworów gazów w cieczach.

## I. MIESZANINY GAZÓW.

---

U gazów własności mieszaniny są tylko sumą własności poszczególnych składników, szczególnie gdy obydwie gazy są zbliżone do idealnych.

Ciśnienie więc podlegać będzie prawu Boyle'a, co w zastosowaniu do mieszanin da prawo Dalton'a, że ciśnienie ogólne mieszaniny równe jest sumie ciśnień cząstkowych.

Ciśnienie cząstkowe jest to takie ciśnienie, jakie by miał gaz, gdyby sam daną objętość zajmował.

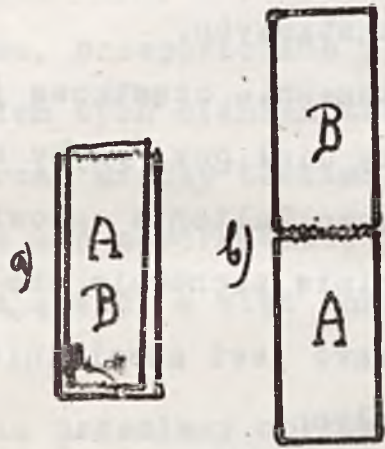
Prawo Dalton'a głosi więc, że gaz każdy w mieszaninie zachowuje się tak, jak gdyby był sam.

Prawo jest absolutnie ścisłe tylko dla gazów doskonałych.

I tutaj również energia gazu nie zależy od objętości. Dwa gazy zetknięte ze sobą mieszają się samorzutnie, ale w myśl drugiej zasady termodynamiki nie mogą się rozdzielić samorzutnie.

Rozdzielenie gazów możliwe jest za pomocą błon półprzepuszczalnych, to jest takich, które cząsteczki jednego gazu przepuszczają, a innego nie. Używanie takich błon w rozważaniach teoretycznych miałyby tylko wtedy znaczenie, gdybyśmy je zrealizować umieli. Gdybyśmy tego nie potrafili, to używanie pojęcia nieistniejącego nie miałyby racji bytu w nauce ścisłej i doświadczalnej, jak chemia fizyczna. Dlatego też z góry musimy zaznaczyć, że błona półprzepuszczalna nie jest żadną fikcją i że da się urzeczywistnić.

Stosując błony półprzepuszczalne możemy sobie według Habera pomyśleć następujące urządzenie: /rys. 27a/ : Do naczynia A ściśle dopasowane jest naczynie B o zupełnie równej objętości, lecz umieszczone otwo-



rys 27

rem na dół. Naczynie A od góry niech będzie zamknięte błoną przepuszczającą tylko wodór, nie przepuszcza-



wymienione pozostaną jednak wyjątkami.

Dla połączeń obowiązuje prawo Neumana i Koppa, iż ciepło cząsteczkowe związku równe jest sumie ciepł atomowych jego składników.

Objaśnienie prawa Dulonga i Petita na podstawie teorii kinetycznej ciał stałych podał Boltzman.

Energja atomu ciała stałego, jako energja ruchu drgającego /atomy oscylują koło położenia równowagi / składa się z energji kinetycznej i potencjalnej- których suma jest stała. Wielkość energji potencjalnej, zarówno jak kinetycznej zależy od wychylenia atomu, dla ogółu atomów można założyć, że energja potencjalna równa jest kinetycznej. Jeśli wyobrazimy sobie ciało stałe w równowadze z jakimś gazem jednoatomowym, przeciętnie, to energja kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek gazu musi być równa energji kinetycznej ruchu drgającego atomów ciała stałego, energja kinetyczna atomów gazu =  $\frac{3}{2} R$ , a że energja potencjalna równa jest kinetycznej, więc całkowita energja atomów ciała stałego wynosi  $2 \times \frac{3}{2} = 3R$ , czyli koło 6 cali.

W bardzo niskich temperaturach, jak wykazał Nernst, ciepło atomowe zmniejsza się tak np. dla miedzi w  $185^{\circ}$  wynosi 3,38, w  $- 239,6^{\circ}$  - 0,533 cali, w  $- 249,5^{\circ}$  zaledwie 0,233 cali, widocznie więc za

zbliżaniem się do absolutnego zera ciepło atomowe również do zera dąży.

Podobnie jak u gazów, objaśnić to można za pomocą teorii kwantów. Atom drgający pobierać może energję zzewnątrz tylko w pewnych kwantach równych iloczynowi z pewnej stałej uniwersalnej  $h$  i ilości drgań na sekundę  $\nu$ , charakterystycznej dla jednego atomu; jeżeli energia atomu wskutek uderzeń zewnątrz miałaby się zwiększyć o ilość mniejszą od takiego kwantum, nie zwiększy się wcale.

Tym się tłumaczy powolny wzrost ciepła właściwego w miarę podwyższania temperatury.

Einstein podaje wzory, które pozwalają, ciepło właściwe ciał stałych obliczać; znamy bowiem metody oznaczania  $\nu$  - częstości drgań.

### MIESZANINY i ROZTWORY.

Dotychczas rozpatrywaliśmy jedynie ciała czyste, obecnie zajmiemy się mieszaninami i roztworami. Będziemy więc mieli mieszaniny gazów, cieczy, ciał stałych, będziemy też mówili o roztworach gazów i ciał stałych w cieczach, cieczy w ciałach stałych i t.p.

Zakładamy jednak zawsze, że przy mieszaniu się



mował objętość mniejszą niż w mieszaninie więc musimy pracę dostarczyć. Tę pracę potrafimy obliczyć, o ile cały przebieg był prowadzony odwracalnie. Jeśli objętość gazu w części I naczynia oznaczymy  $v_1$ , a w części II  $v_2$ , to gaz I rozszerzając się z  $v_1$  do  $v_1 + v_2$  wykona pracę  $A_1 = n_1 RT \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$

podobnie gaz drugi  $A_2 = n_2 RT \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$

Cała praca, którą przy zmieszaniu gazów możemy otrzymać ewent. jaką dla rozdzielenia ich musimy dostarczyć wynosi

$$A = A_1 + A_2 = n_1 R T \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 R T \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} = R T (n_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2})$$

Stosując równanie Helmholtza /str. 71/

$$A - u = T \frac{dA}{dT} \quad \text{mamy przy } u = 0 \text{ /energia gazów nie zależy od objętości/}$$
$$\frac{dA}{A} = \frac{dT}{T}$$

Całkując to, według wzoru całki logarytmicznej znajdziemy  $\ln A = \ln T + \text{const}$

$$\ln A = \ln T + \ln \text{const}$$

inaczej

$$\ln A = \ln cT$$

$$A = cT$$

Doszliśmy więc na drodze rozważań termodynamicznych do wniosku, że praca przy mieszaniu jest wprost proporcjonalna do temperatury. Wniosek ten, jak łatwo zauważyć jest zawarty i w naszej, powyżej, inną drogą wyprowadzonej, formule dla  $A$ .

Obecnie musimy się jeszcze zastanowić nad praktycznym urzeczywistnieniem błon półprzepuszczalnych, o czym mówiliśmy już we wstępie do niniejszych rozważań. Taką błoną półprzepuszczalną jest np. pallad, który łatwo przepuszcza wodór, a nie przepuszcza innych gazów. Przyrząd na rys. 29 również jest rodzajem błony półprzepuszczalnej. Lejek A pokryty jest wilgotnym pęcherzem. Amoniak przechodzi przez niego do wody, przez co ciśnienie, uwidocznione na manometrze się zwiększa.



rys 29.

Ciekawy też jest sposób Boltzmana, gdzie mamy mieszaninę  $N_2 + HCl$  nad kwasem solnym w roztworze wodnym.  $HCl$  będzie ze swoim roztworem w równowadze, gdy zwiększymy ciśnienie  $HCl$  przechodzić będzie do roztworu, natomiast azot się pozostanie. Możemy go usunąć, a wtedy po zmniejszeniu ciśnienia  $HCl$  znowu wyparuje. W ostatecznym wyniku będziemy mieli rozdzielanie gazów.

-----

Jako roztwory płynów i ciał stałych w gazach możemy właściwie uważać pary nasycone tych ciał, prawa tych par są nam już znane.

Co się tyczy rozpuszczalności gazów w cieczach, to dla różnych ciał granice są dość znaczne.



nr. 2901

