

Działanie odtleniające wodoru na tlenki metali zależy w znacznym stopniu od natury tych tlenków (ich ciepła powstawania). Tak np. tlenki metali szlachetnych, srebra i złota, odtleniają się już w temperaturze pokojowej, tlenki metali półszlachetnych podczas ogrzewania, np. tlenek miedzi w temperaturze 125°, tlenek ołowiu w 190°. Tlenki zaś metali nieszlachetnych albo odtleniają się w atmosferze wodoru bardzo trudno (np. tlenki chromu i manganu), albo też wcale się nie odtleniają, jak np. tlenki glinu, magnezu, cyrkonu, toru i innych.

ZASTOSOWANIA WODORU.

Do końca XIX-go wieku wodór nie odgrywał w przemyśle chemicznym prawie żadnej roli. Obecnie wielkie ilości wodoru zużywane są przeważnie przez syntezę techniczną amoniaku z pierwiastków oraz przez przemysł tłuszczowy podczas zestalania olejów roślinnych. Wobec tego wypracowano metody techniczne otrzymywania wodoru na wielką skalę. W tym celu stosuje się:

- 1) elektrolityczny rozkład wody, zawierającej 20 — 25% ługu sodowego,
- 2) rozkład wody zapomocą węgla, wytwarzając t. zw. »gaz wodny« oraz
- 3) rozkład wody zapomocą żelaza.

O metodach tych pomówimy obszerniej na innem miejscu.

5. FIZYCZNE ZACHOWANIE SIĘ GAZÓW.

PRAWA BOYLE'A I GAY-LUSSACA.

ZJAWISKA KRYTYCZNE.

Na przykładzie tlenu i wodoru zapoznaliśmy się z dwoma typowymi przedstawicielami pierwiastków gazowych. Poznaliśmy prostsze sposoby manipulowania temi substancjami, sposoby ich zbierania, przechowywania oraz przeprowadzania z jednego naczynia do drugiego, wreszcie poznaliśmy niektóre ich własności charakterystyczne.

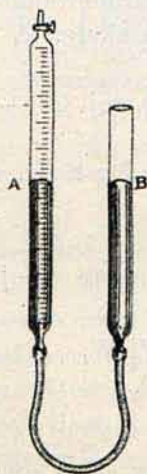
Zanim przejdziemy do pogłębienia tych wiadomości, zwłaszcza zanim będziemy mogli przejść do omówienia związków chemicznych pierwiastków gazowych, musimy odbyć wycieczkę w dziedzinę fizyki gazów, w celu przypomnienia praw ogólnych, regulujących zachowanie się gazów względem ciśnienia

oraz temperatury. Wprawdzie prawa te winny być wszystkim dobrze znane, nie zawadzi jednak krótkie ich powtórzenie i streszczenie.

PRAWO BOYLE'A I MARIOTTE'A.

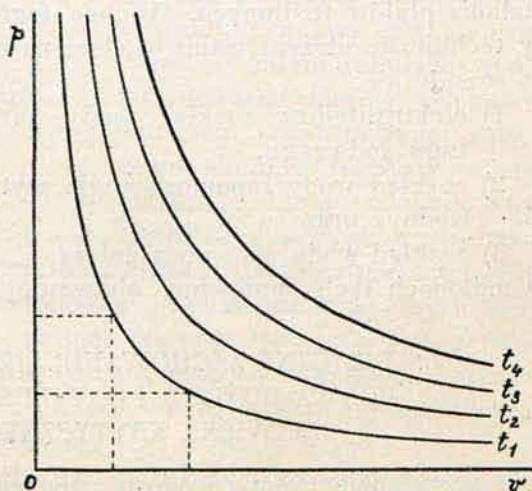
W r. 1662 chemik angielski Robert Boyle stwierdził doświadczalnie, że objętość gazów zmienia się w stałej temperaturze odwrotnie proporcjonalnie do wywieranego na nie ciśnienia. Niezależnie od Boyle'a prawo to odkrył ponownie w r. 1676 fizyk francuski Mariotte. Stąd to powstała nazwa »prawo Boyle'a-Mariotte'a«.

Slusznosc tego prawa spróbujmy zademonstrować doświadczalnie. W tym celu bierzemy dwie rurki szklane napełnione rtęcią, połączone węzłem kauczukowym, z których jedna jest otwarta, druga natomiast zamknięta kranikiem szklanym (rys. 50).



Rys. 50.

Stwierdzenie doświadczalne prawa Boyle'a-Mariotte'a.



Rys. 51.

Zależność ciśnienia od objętości gazu (prawo Boyle'a-Mariotte'a).

Zapomocą tego przyrządu oznaczamy naprzód wielkość ciśnienia atmosferycznego ($p=76$ cm Hg), a następnie zamykamy w rurce A pewną objętość powietrza (np. $v=40$ cm³). Zwiększamy następnie tę objętość powietrza do 50, 60 i 70 cm³, odczytując za każdym razem ciśnienie jakie ono wywiera, czyli jego prężność. Tą drogą otrzymano np. następujące dane:

v	$= 40 \text{ cm}^3$	50	60	70
p	$= 76 \text{ cm}$	58,3	48,5	41,6
$p v$	$= 3040$	2915	2910	2912

Z zestawienia wyników tych pomiarów widać, że istotnie iloczyn ciśnienia przez objętość jest, praktycznie rzeczy biorąc, wielkością stałą. Gdybyśmy pomiary nasze wykonali z większą ścisłością, przekonalibyśmy się, że iloczyn ciśnienia przez objętość byłby jeszcze bardziej stały.

Algebraicznie prawo Boyle'a wyraża się wzorem:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1}, \text{ czyli } p_1 v_1 = p_2 v_2,$$

lub ogólniej wzorem

$$p v = \text{const.} = c,$$

to znaczy, że iloczyn z ciśnienia przez objętość jest dla danej ilości gazu wielkością stałą w stałej temperaturze.

Zależność ta wyraża się graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych pod postacią krzywych, przedstawiających hiperbole równoboczne, gdy objętości v odkładać na osi odciętych, ciśnienia p na osi rzędnych (rys. 51).

Jak większość praw przyrodzonych, tak samo i prawo Boyle'a jest prawem przybliżonym, granicznym, do którego stosują się ściśle tylko gazy trwałe, w dodatku w pewnych tylko granicach temperatur i ciśnień.

PRAWO GAY-LUSSACA.

Objętość gazów zależy w wysokim stopniu nie tylko od ciśnienia, lecz również i od temperatury. Wzrasta ona wraz z temperaturą i to w stopniu jednakowym dla wszystkich gazów. Dwaj fizycy francuscy, Charles w r. 1787, a następnie Gay-Lussac w r. 1802 pierwsi stwierdzili pomiarowo, że wszystkie gazy rozszerzają się pod stałym ciśnieniem w sposób jednakowy, a mianowicie w ten sposób, iż skutkiem ogrzania o 1° , objętość ich wzrasta o $\frac{1}{273}$ objętości zajmowanej w temperaturze topniejącego lodu.

☒ W celu zademonstrowania prawa Gay-Lussaca posługujemy się wąską rurką o 2 mm średnicy, przymocowaną do skali porcelanowej, podzielonej na milimetry (rys. 52). Rurkę tę napełniamy przed doświadczeniem wysuszonym powietrzem

i wprowadzamy do jej wnętrza kroplę rtęci. Tę kroplę rtęci ustawiamy w ten sposób, aby zamykała ona objętość, odpowiadającą 273 mm naszej skali wówczas, gdy rurka jest zanurzona w mieszaninie lodu z wodą (0°). Następnie ogrzewamy powoli rurkę w cylindrze, napełnionym wodą, odmierzamy od czasu do czasu objętości powietrza, odczytujemy temperatury i tworzymy z otrzymanych liczb tabliczkę, podobnie jak to uczyniliśmy w poprzednim doświadczeniu. ☒

Algebraicznie prawidłowość tę wyrażamy wzorem:

$$v_t = v_o + v_o \frac{t}{273}$$

$$\text{czyli } v_t = v_o \left(1 + \frac{t}{273}\right) = \frac{v_o}{273} (273 + t).$$

A że dla jednej i tej samej ilości gazu, v_o jest wielkością stałą, więc równanie powyższe można napisać w sposób następujący:

$$v_t = k (t + 273),$$

licząc zaś temperaturę nie od temperatury topnienia lodu, lecz od punktu leżącego o 273° poniżej zwykłego zera, czyli zakładając $t + 273 = T$, będziemy mieli:

$$v_t = kT.$$

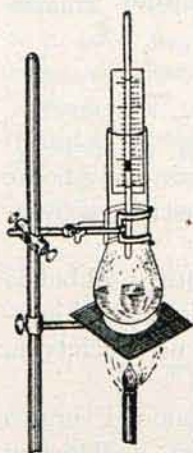
Owo $T = t + 273$ zwiemy zazwyczaj temperaturą bezwzględną. Uwzględniając to, możemy wyrazić prawo Gay-Lussaca w sposób następujący: objętość gazów wzrasta wprost proporcjonalnie do ich temperatury bezwzględnej.

Podobnie jak objętość, tak samo i prężność gazów w stałej objętości wzrasta wskutek ogrzania o 1° o $\frac{1}{273}$ swej pierwotnej wartości w temperaturze topniejącego lodu. Zależność prężności od temperatury wyraża się zatem analogicznymi równaniami:

$$p_t = p_o \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$\text{lub ogólniej } p_t = kT,$$

czyli prężność gazów wzrasta wprost proporcjonalnie do ich temperatury bezwzględnej. Przy-



Rys. 52.

Stwierdzenie doświadczalne prawa Gay-Lussaca.

tem współczynnik proporcjonalności k jest tenże sam zarówno dla rozszerzalności gazów, jak i dla ich zdolności rozprężania.

Graficznie prawo Gay-Lussaca wyrazi się w prostokątnym układzie współrzędnych, których odcięte odpowiadają temperaturom, rzędne zaś objętościom, pod postacią linii prostej, przecinającej oś odciętych pod kątem 45° w punkcie odpowiadającym temperaturze -273° , czyli w punkcie, odpowiadającym bezwzględnemu zeru skali termometrycznej.

☒ Z tego, co powiedziano wyżej, wynika, że objętość gazu zależy i od ciśnienia i od temperatury. Przypuśćmy, że badany gaz zajmuje pod ciśnieniem normalnym (1 atmosfery) i w temperaturze topnienia lodu (273° bezwzględ.) objętość v_0 . Wówczas możemy obliczyć jego objętość v pod ciśnieniem p atmosfer i w temperaturze T° bezwzględnych na zasadzie wyżej wyluszczonych praw Boyle'a i Gay-Lussaca.

Mianowicie
$$v = \frac{v_0}{273} \cdot \frac{T}{p}.$$

Uważając ułamek $\frac{v_0}{273}$ za stałą i oznaczając go literą R , można wyrazić zespół prawa Boyle'a oraz prawa Gay-Lussaca w jednym równaniu ogólnem

$$pv = RT,$$

orzekającem, że dla tejże samej ilości jakiegokolwiek gazu, iloczyn z ciśnienia przez objętość jest wielkością wprost proporcjonalną do temperatury bezwzględnej. Równanie to wyraża nam zatem całokształt zachowania się gazów względem zmian ciśnienia oraz zmian temperatury i dla tego też zwie się równaniem stanu substancji gazowych.

ODSTĘPSTWA OD PRAW GAZOWYCH. RÓWNANIE VAN DER WAALSA.

Zaznaczyliśmy poprzednio, że prawo Boyle'a stosuje się tylko w przybliżeniu do gazów realnych. To samo da się powiedzieć również i o prawie Gay-Lussaca. Zatem i równanie stanu

$$pv = RT$$

wyraża tylko w sposób przybliżony całokształt zachowania się substancji gazowych względem zmian ciśnienia oraz zmian temperatury. Wyraża ono mianowicie rzeczywiste zachowanie się gazów w sposób dosyć ścisły, zbliżony do prawdy tylko

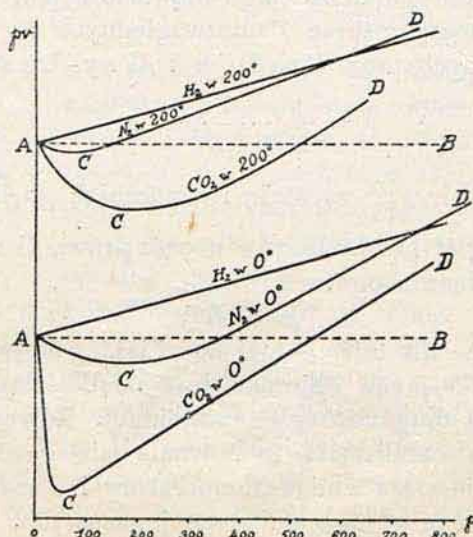
pod niewielkimi ciśnieniami oraz w temperaturach dostatecznie wysokich.

Badania fizyka francuskiego Amagata wykazały mianowicie, że w zwykłej temperaturze większość gazów jest początkowo bardziej ściśliwa aniżeli tego wymaga prawo Boyle'a, pod wielkimi zaś ciśnieniami okazuje się mniej ściśliwa.

W myśl równania stanu

$$pv = RT$$

iloczyn pv powinienby być zupełnie niezależny od wielkości ciśnienia. Graficznie niezależność ta powinna się wyrazić w ten sposób, iż odpowiadająca iloczynowi pv linja winnaby przebiegać równolegle do osi ciśnień (rys. 53, linja AB).



Rys. 53.

Zależność iloczynu pv od ciśnienia
podług pomiarów Amagata.

Rzeczywistość stwierdza co innego. Realne krzywe ściśliwości przebiegają naprzód w dół (AC), przechodzą przez minimum, a następnie pod znacznymi ciśnieniami stale wzrastają (CD). Iloczyn pv jest przeto funkcją ciśnienia. Zależność jego od ciśnienia w drugiej części krzywej, mianowicie dla CD , wyraża się algebraicznie równaniem linii prostej

$$pv = a + bp,$$

a po przekształceniu równaniem

$$p(v - b) = a.$$

To znaczy, że nie cała objętość gazu stosuje się ściśle do prawa Boyle'a, lecz tylko pewna jej część, a mianowicie objętość pozostająca po odjęciu objętości najmniejszej b , t. j. takiej, jaką dana masa gazu zajęłaby pod ciśnieniem nieskończenie wielkiem.

To osobliwe zachowanie się gazów realnych można było zgóry przewidzieć, albowiem pozorna objętość, jaką dana masa gazowa zajmuje, składa się w rzeczywistości z dwóch różnych części, a mianowicie z części b , czyli istotnej objętości zajmowanej przez drobiny gazu oraz z części $(v - b)$, będącej pustą przestrzenią pomiędzy drobinami, która to tylko może ulegać zmianom podczas zmian ciśnienia.

Uwzględniając to, winniśmy nadać równaniu stanu postać

$$p(v - b) = RT.$$

Równanie to odtwarza jednakże tylko przebieg drugiej części krzywych ściśliwości (CD), nie zając nam sprawy z przebiegu pierwszej ich części (AC).

Ta pierwsza część krzywych ściśliwości wskazuje, że gazy realne zachowują się tak, jak gdyby oprócz ciśnienia zewnętrznego, mierzonego zapomocą manometru, działało na nie jeszcze inne, im samym właściwe ciśnienie wewnętrzne, pochodzące z wzajemnego przyciągania cząsteczek gazu. To ciśnienie wewnętrzne p' , dodające się do ciśnienia zewnętrznego, zależy od objętości gazu i wzrasta bardzo szybko w miarę jej zmniejszania. W większości przypadków wystarcza przyjąć, że ciśnienie wewnętrzne jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu objętości. Zamiast ciśnienia zewnętrznego p , należy przeto w równaniu gazowem wstawić sumę obu ciśnień, mianowicie

$$(p + p') = (p + \frac{a}{v^2}),$$

gdzie a oznacza pewną stałą, mianowicie ciśnienie wewnętrzne w objętości równej jednostce.

Fizyk holenderski van der Waals wprowadził do równania stanu gazowego obydwie te poprawki: poprawkę na objętość właściwą cząsteczek gazowych ($-b$) oraz poprawkę na siły wzajemnego przyciągania cząsteczek, powodującą owo ciśnienie wewnętrzne $p' = (+\frac{a}{v^2})$ i w ten sposób otrzymał ostatecznie następujący wzór równania stanu:

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

W tej postaci równanie to, zwane równaniem van der Waalsa, odtwarza dosyć ściśle całokształt zachowania się gazów realnych względem zmian ciśnienia oraz zmian temperatury.

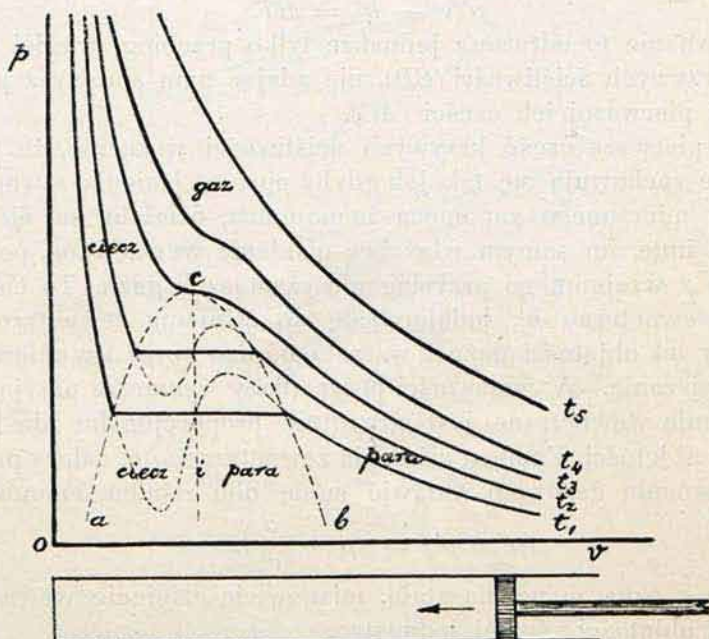
ZJAWISKA KRYTYCZNE.

Omówione poprzednio równanie stanu van der Waalsa

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

posiada tę wyższość nad zwykłym równaniem stanu

$$pv = RT,$$



Rys. 54.

Zależność objętości gazów nietrwałych od ciśnienia.
 t_1 i t_2 temperatury niższe od krytycznej; t_3 temperatura krytyczna; t_4 temperatura wyższa od krytycznej.

że wyraża ono nie tylko zachowanie się gazów trwałych względem zmian ciśnienia i temperatury, lecz również odtwarza zachowanie się par cieczy oraz zjawiska skraplania się tych par.

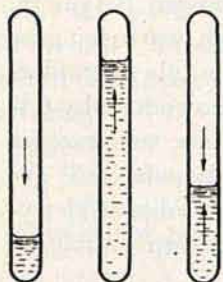
Jeśli bowiem będziemy ściskali jakikolwiek gaz w dostatecznie niskiej temperaturze, to w miarę zmniejszania się objętości, prężność jego będzie wzrastała zgodnie z prawem Boyle'a. Jednakże wzrastać ona będzie tylko do pewnej wartości granicznej. Z chwilą jej osiągnięcia, gaz poczyni się skraplać, a dalsze zmniejszanie jego objętości będzie powodowało tylko zwiększanie się ilości cieczy skroplonej, bez zwiększenia ciśnienia pary nasyconej. Dopiero z chwilą, gdy cała ilość gazu zamieni się na ciecz, dalsze zmniejszanie jej objętości wywoła bardzo szybki wzrost ciśnienia, ciecze bowiem są naogół bardzo mało ściśliwe.

Gdybyśmy proces ściskania gazu wykonywali w temperaturze nieco wyższej, to zauważylibyśmy, że gaz poczyniłby się skraplać dopiero po osiągnięciu nieco większego ciśnienia — zatem w mniejszej objętości. Nadto proces skraplania zakończyłby się wcześniej, t. j. przy osiągnięciu większej objętości.

Mimowoli nastrecza się przeto pytanie, czy każdy gaz daje się skroplić w każdej dowolnej temperaturze, czy też istnieje pewien kres temperatury, powyżej której żadne ciśnienie nie jest w stanie dokonać skroplenia gazów. Pytanie to rozstrzygnął na drodze doświadczalnej Cagniard de la Tour już w r. 1822, odkrywając t. zw. »zjawiska krytyczne«. Jednakże dopiero rozważania teoretyczne chemika rosyjskiego Mendelejewa oraz doświadczałne badania angielskiego fizyka Andrews'a, wykonane w roku 1869-ym nad dwutlenkiem węgla, wyjaśniły całkowicie tę sprawę, stwierdzając istnienie dla każdej cieczy pewnej najwyższej temperatury jej wrzenia, zwanej bezwzględną temperaturą wrzenia, albo (częściej) temperaturą krytyczną (t_k). Jest to ta temperatura, powyżej której dany gaz nie daje się więcej skroplić. Andrews wyjaśnił zarazem konieczność występowania tej temperatury krytycznej, drogą doświadczalnego zbadania zmian, jakim ulega gęstość cieczy i par wraz ze wzrostem temperatury oraz ciśnienia.

Jak wiadomo, ciecze są bardzo mało ściśliwe, natomiast wraz ze wzrostem temperatury wzrasta dosyć szybko ich objętość, czyli maleje ich gęstość. Gazy zaś, a zatem i pary, są bardzo ściśliwe, wskutek czego, w miarę wzrostu ciśnienia, gęstość ich wzrasta bardzo szybko. Jeśli przeto nagrzewać w zamkniętym naczyniu ciecz, wypełniającą to naczynie tylko czę-

ściowo, jak to przedstawiono na rys. 55, to będziemy obserwowali podczas ogrzewania dwa przeciwne sobie procesy. Z jednej



Rys. 55.

Zjawiska występujące podczas ogrzewania cieczy w zalutowanej rurce: I. punkt rosy, II. punkt wrzenia, III. zjawisko krytyczne.

strony zauważymy wzmożone parowanie cieczy oraz wywołane tem parowaniem szybkie wzrastanie gęstości pary i ubywanie ilości cieczy, z drugiej zaś strony zauważymy jednocześnie zwiększanie się objętości cieczy skutkiem jej rozszerzania się.

Jeśli przeto ilość cieczy zawarta w naczyniu będzie stosunkowo nieznaczna, będzie miał przewagę pierwszy z tych procesów, a mianowicie w miarę wzrostu temperatury objętość cieczy będzie się stale zmniejszała, aż wkońcu ciecz zniknie zupełnie, a naczynie wypełni się całkowicie parą. Przy postępowaniu odwrotnym, t. j. przy ochładzaniu przegrzanej zawartości

naczynia, z chwilą osiągnięcia pewnej temperatury, gaz poczyni się skraplać. Będzie to temperatura skraplania się pary pod własnem jej ciśnieniem, czyli t. zw. punkt rosy. Zjawisko to daje się wygodnie demonstrować na skroplonym dwutlenku węgla.

Gdybyśmy wzięli teraz inną rurkę szklaną, wypełnioną w pewnej części tymże samym dwutlenkiem węgla tylko w stopniu znacznie większym i podnosili powoli jej temperaturę, ogrzewając ją ciepłem naszych rąk, to tym razem objętość cieczy nie tylko nie zmniejszałaby się, lecz wzrastałaby stale. Wreszcie w pewnym momencie gaz znikłby całkowicie, a rurka wypełniłaby się całkowicie ciekłym dwutlenkiem węgla. Jeśli teraz rurkę tę będziemy powoli ochładzali, to w pewnym momencie poczną się pokazywać pęcherzyki gazu. Moment ten będzie odpowiadał t. zw. punktowi wrzenia, czyli temperaturze wrzenia dwutlenku węgla pod ciśnieniem własnej pary, wytwarzającej się w rurce.

A teraz weźmy trzecią rurkę, której stopień napełnienia będzie pośredni między napełnieniami obu poprzednich, w której ciecz będzie zajmowała mniej więcej $\frac{1}{3}$ część objętości całej rurki. Ogrzewając zwolna tę rurkę zauważymy, że położenie menisku cieczy nie będzie się przesunęło ani ku górze,

ani ku dołowi. Z chwilą wszakże osiągnięcia pewnej stałej temperatury ($31,35^{\circ}$) menisk cieczy zniknie nagle i zawartość rurki stanie się jednorodna. Ochładzając następnie tak przegrzaną rurkę zauważymy naprzód wystąpienie zjawiska »opallescencji«, czyli zauważymy, że zawartość rurki stanie się w pewnym momencie niebieskawa, następnie mleczno-biała, a wreszcie wystąpi w sposób nagły zjawisko skraplania się gazu i menisk ukaże się odrazu w pierwotnym swem położeniu.

To właśnie zjawisko przedstawia zjawisko krytyczne, czyli proces skraplania się gazu w jego temperaturze krytycznej, pod ciśnieniem krytycznem oraz przy krytycznej gęstości danej substancji.

Andrews oznaczył doświadczalnie gęstości ciekłego dwutlenku węgla oraz współistniejącej z nim pary w różnych temperaturach i otrzymał następujące dane liczbowe.

DWUTLENEK WĘGLA.

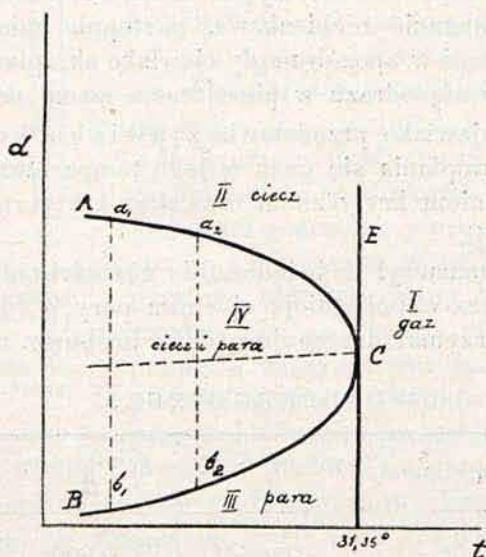
temperatura	gęstość cieczy d_{cz}	gęstość pary d_{pr}
0°	0,914	0,096
10°	0,856	0,133
20°	0,766	0,190
25°	0,703	0,240
30°	0,598	0,334
$31,35^{\circ}$	0,465	0,465

Jeśli dane te przedstawić graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych, którego odcięte przedstawiają temperatury, rzędne zaś gęstości, to otrzymamy następujący wykres (rys. 56, str. 132).

Krzywa ACB będzie przedstawiała niejako topografię równowag fazy ciekłej dwutlenku węgla z jego fazą gazową w układzie: temperatura — gęstość. Część krzywej AC będzie odpowiadała punktom wrzenia ciekłego dwutlenku węgla, — krzywa zaś CB będzie odpowiadała punktom skroplenia pary, czyli punktom rosy. Oba te odcinki łączą się ze sobą w punkcie C , odpowiadającym temperaturze krytycznej.

Krzywa ACB oraz prosta EC , styczna do niej w punkcie kry-

tycznym C i równoległa do osi rzędnych, dzieli całą płaszczyznę na cztery pola, z których każde odpowiada występowaniu pewnych faz. Pole I na prawo od linii EC wyznacza zakres istnienia gazowego dwutlenku węgla w stanie gazu trwałego.



Rys. 56.

Zależność gęstości ciekłego dwutlenku węgla i jego pary nasyconej od temperatury.

Powyżej temperatury $31,35^\circ$ żadne, największe nawet ciśnienie nie zdoła zamienić gazowego dwutlenku węgla w ciecz. Pole II, ograniczone krzywą AC oraz kawałkiem stycznej CE , wyznacza zakres istnienia samego tylko ciekłego dwutlenku węgla, pole III zaś ograniczone krzywą BC i dolnym odcinkiem prostej EC — zakres istnienia samej tylko pary dwutlenku węgla. Wewnętrzne pole IV, ograniczone krzywą ACB wyznacza zakres współistnienia ciekłego dwutlenku węgla i jego pary.

W diagramacie stanu dwutlenku węgla, wyznaczonym również przez Andrews'a dla spólrzędnych p i v odnajdujemy podobieństwo do tej krzywej ACB w krzywej acb (rys. 54), ograniczającej pole występowania cieczy wraz z parą. Wierzchołek tej krzywej c — odpowiada punktowi krytycznemu i jednocześnie wyznacza na wykresie wielkości ciśnienia krytycznego oraz objętości krytycznej.

Analizując równanie van der Waalsa, można dowieść, że odtwarza ono z dostatecznem przybliżeniem nie tylko przebieg izoterm gazów doskonałych, ale również i przebieg izoterm pary i pozwala zarazem wyznaczyć położenie punktu krytycznego.

Temperatury, ciśnienia oraz objętości krytyczne przedstawiają ilościowe cechy materji, cechy niemniej dla niej charakterystyczne, jak i jej temperatury wrzenia oraz jej temperatury topnienia. Niestety dokładne oznaczenie tych danych krytycznych przedstawia tak wielkie trudności techniczne, iż dotychczas zostało dokonane zaledwie dla nielicznych substancyj.

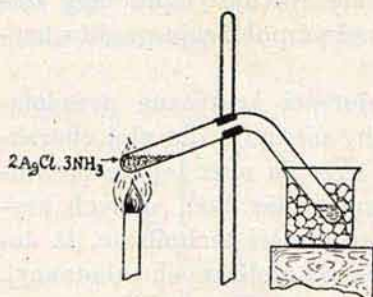
6. HISTORIA SKROPLENIA GAZÓW TRWAŁYCH.

Prawa regulujące zachowanie się substancyj gazowych względem zmian ciśnienia oraz zmian temperatury, zarówno jak i występowanie t. zw. zjawisk krytycznych, omówiliśmy nieco obszerniej, raz ze względu na doniosłość, jaką prawa te posiadają dla głębszego zrozumienia istoty i właściwości stanu gazowego, a następnie dlatego, że tylko ich znajomość pozwala nam należycie zrozumieć kwestję skroplenia t. zw. gazów trwałych.

Ostateczne rozwiązanie tego zagadnienia zostało dokonane w latach 1883 — 1888 w Krakowie przez dwóch polskich uczonych: profesora fizyki Zygmunta Wróblewskiego oraz profesora chemji Karola Olszewskiego. Obok odkryć astronomicznych Kopernika oraz odkrycia substancyj radioaktywnych przez panią Marję Skłodowską-Curie, skroplenie gazów trwałych stanowi niewątpliwie jedną z największych zdobyczy myśli polskiej w dziedzinie nauk przyrodniczych. Zapoznajmy się przeto w krótkości z historją tego odkrycia.

Pierwsze dorywcze próby, podejmowane w celu skroplenia gazów, sięgają początków XIX wieku. Dopiero jednakże fizyk angielski M. Faraday rozpoczął w r. 1823 systematyczne badania nad skropleniem gazów. Posługiwał się on w tym celu metodą nader prostą, jednakże dosyć skuteczną, polegającą na wywiazrywaniu badanego gazu w zatopionej i kolankowo zgiętej rurce szklanej (rys. 57, str. 134). Jeden koniec tej rurki, zawierający substancję stałą wydzielającą gaz — nagrzewano, drugi natomiast oziębiano zapomocą mieszaniny lodu z solą,

lub innej mieszaniny oziębiającej. Wytwarzające się w pierwszej części rurki wielkie masy gazu wywierają znaczne ciśnienie, pod którym gaz skrapla się w części oziębianej.



Rys. 57.

Skraplanie amonjaku metoda Faraday'a.

W celu np. skroplenia amonjaku, ogrzewał Faraday w omówionej wyżej rurce stałe połączenie chlorku srebra z amonjakiem ($2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$). Połączenie to rozkłada się w nieco wyższych temperaturach na chlorek srebra oraz na gazowy amonjak. Ten ostatni skrapla się pod zwiększonym ciśnieniem w chłodzonej części rurki.

W podobny sposób udało się Faraday'owi skroplić szereg innych gazów, a mianowicie: chlor, dwutlenek siarki, siarkowodór, dwutlenek węgla, cyjan, amonjak, podtlenek azotu oraz chlorowodór.

Drugą serję badań wykonał Faraday w r. 1845, używając tym razem jako środka oziębiającego stałego dwutlenku węgla, otrzymywanego w większych ilościach przy pomocy przyrządów, zbudowanych w r. 1834 przez Thiloriera w Paryżu.

Stosując mieszaninę stałego dwutlenku węgla z eterem, t. zw. mieszaninę Thiloriera, Faraday przy użyciu pompy powietrznej osiągnął temperatury dochodzące aż do -110° . Podając badane gazy przy pomocy pompy ciśnieniom, dochodzącym do 50 atm. i oziębiając je mieszaniną Thiloriera aż do -110° , zdołał on doprowadzić do stanu ciekłego jeszcze sześć innych gazów. Jednakże ze znanych naówczas gazów nie okazywały nawet i w tych warunkach żadnego śladu skroplenia następujące: wodór, tlen, azot, tlenek azotu, tlenek węgla i metan. Usiłowania innych badaczy, jak Natterera w r. 1845, Berthelota w r. 1850 oraz Andrews'a w r. 1861, ażeby skroplić niektóre z tych gazów przez zastosowanie bardzo wysokich ciśnień, dochodzących do 3600 atmosfer, przy równoczesnem ich oziębieniu do -110° , nie odniosły również skutku. Z tego też względu pomienione gazy nazwano gazami trwałemi lub doskonałemi.

Badania Faraday'a pozostały na długo niedoścignione.

Znakomity ten badacz zrozumiał trafnie przyczynę ujemnych wyników, które otrzymał, próbując skroplić gazy trwałe. Przypuszczał on mianowicie, że dla każdego gazu istnieje t. zw. stan Cagniarda de la Toura, scharakteryzowany przez pewną temperaturę, powyżej której dany gaz »prawdopodobnie pod żadnem ciśnieniem nie da się zamienić na ciecz«.

Temperatura ta jest to omówiona przez nas uprzednio temperatura krytyczna cieczy. Znaczenie tej temperatury krytycznej dla sprawy skroplenia gazów wyświetliły należycie dopiero prace doświadczalne Andrews'a, wykonane w r. 1869 nad zachowaniem się dwutlenku węgla oraz innych gazów w niskich temperaturach oraz pod wysokimi ciśnieniami.

Dalsze prace doświadczalne, które wywarły wielki wpływ na rozwój badań nad skropleniem gazów, wykonał L. Caillietet w Paryżu w latach 1877—1882. W pierwszych swych doświadczeniach starał się on otrzymać temperaturę dostatecznie niską dla skroplenia tlenu i tlenku węgla przez rozprężanie gazu ściśniętego do 300 atmosfer, w przyrządzie zbudowanym przez niego w tym celu; użycie środków oziębiających odgrywało przytem rolę całkiem podrzędną. Doświadczenia te dały wynik dodatni o tyle, że przy nagłym rozprężaniu gazów ściśniętych ukazywała się mgła, dowodząca chwilowego ich skroplenia. Caillietet pierwszy przeto skroplił tlen, lecz tylko w stanie »dynamicznym« — przejściowym, nie mógł go jednak otrzymać w stanie trwałej cieczy.

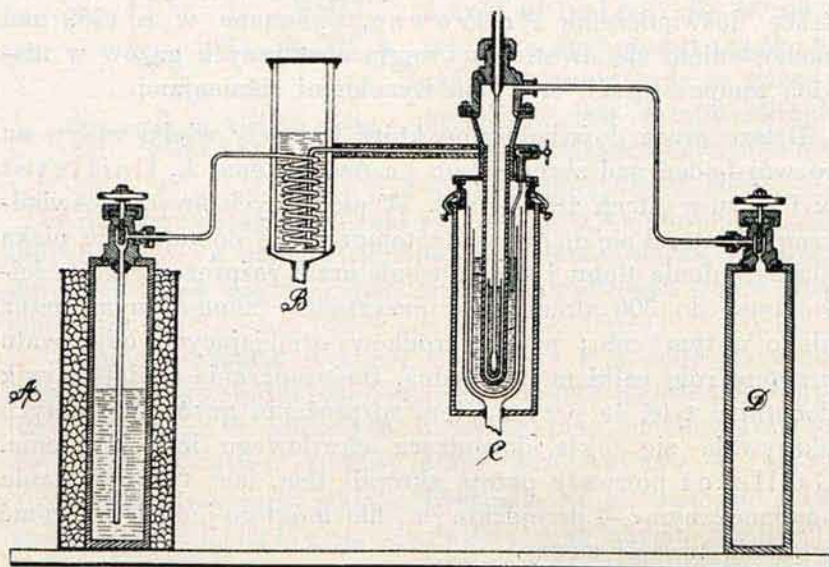
Trwałe skroplenie gazów tych zostało dokonane dopiero w Krakowie w r. 1883 przez prof. Wróblewskiego oraz Olszewskiego.

Pierwsze wspólne doświadczenia Wróblewskiego i Olszewskiego były wykonane przy pomocy pompy kompresyjnej Caillieteta oraz przy zastosowaniu etylenu, wrzącego w próżni, jako środka ziębiającego, wskutek czego osiągnięto temperaturę — 140° . W ten sposób udało się im otrzymać w stanie trwałego skroplenia tlen, azot i tlenek węgla oraz oznaczyć temperatury wrzenia tych substancyj.

Dalsze badania prowadzili obaj uczeni od r. 1884 niezależnie od siebie, prof. Wróblewski w zakładzie fizycznym, prof. Olszewski w zakładzie chemicznym, a po nagłej śmierci prof. Wróblewskiego w r. 1888, sam prof. Olszewski.

W tym celu prof. Olszewski skonstruował następujący prosty przyrząd, którego schematyczny przekrój przedstawia rysunek 58.

Przyrząd ten składał się ze stalowej flaszki *A*, zawierającej ciekły etylen, z wężownicy mosiężnej *B*, przechodzącej przez mieszaninę oziębiającą stałego dwutlenku węgla z eterem oraz z naczynia *C*, w którym dokonywało się skraplanie gazu doprowadzonego z butli *D*, w której był on poprzednio ściśnięty do 100 atmosfer. Ciekły etylen, ochłodzony mieszaniną dwu-



Rys. 58.

Przyrząd Olszewskiego do skraplania gazów trwałych.

tlenku węgla z eterem do temperatury -80° , doprowadzano przez rozprężenie do wrzenia w płaszczu okalającym rurkę przyrządu skraplającego. Wskutek tego rurka ta ochładzała się do temperatury -140° . Wtedy dopuszczano do rurki przyrządu Cailleteta gaz z kompresora. Pod wpływem niskiej temperatury wrzącego etylenu, poddany nadto znacznemu ciśnieniu, gaz ten ulegał skropleniu.

Z chwilą dokonania skroplenienia tlenu i azotu oraz skroplenienia powietrza atmosferycznego, Olszewski i Wróblewski zastosowali ciekłe powietrze jako środek ziębiący, dzięki czemu osiągnęli oni temperaturę -180° , a poddając ciekłe

powietrze szybkiemu parowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem nawet temperaturę -198° . Rozprężając wodór ściśnięty do 190 atmosfer i ochłodzony do temperatury -198° , stwierdzili oni po raz pierwszy jego skroplenie się w stanie dynamicznym. Ostatecznego skroplenia wodoru w stanie cieczy trwałej dokonał dopiero Dewar w r. 1898, a niebawem po nim również i prof. Olszewski. Ciekły wodór wrzał pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze $-252,79^{\circ}$ i został zastosowany jako środek ziębiący do otrzymania jeszcze niższych temperatur.

Metoda Faradaya, polegająca na silnem oziębianiu gazów, znajdujących się pod znacznem ciśnieniem, dała znakomite wyniki, doprowadziła bowiem do skroplenia w stanie statycznym wszystkich gazów z wyjątkiem wodoru i helu. Wodór dał się skroplić jedynie tylko w stanie dynamicznym przez ekspansję z pod wysokiego ciśnienia.

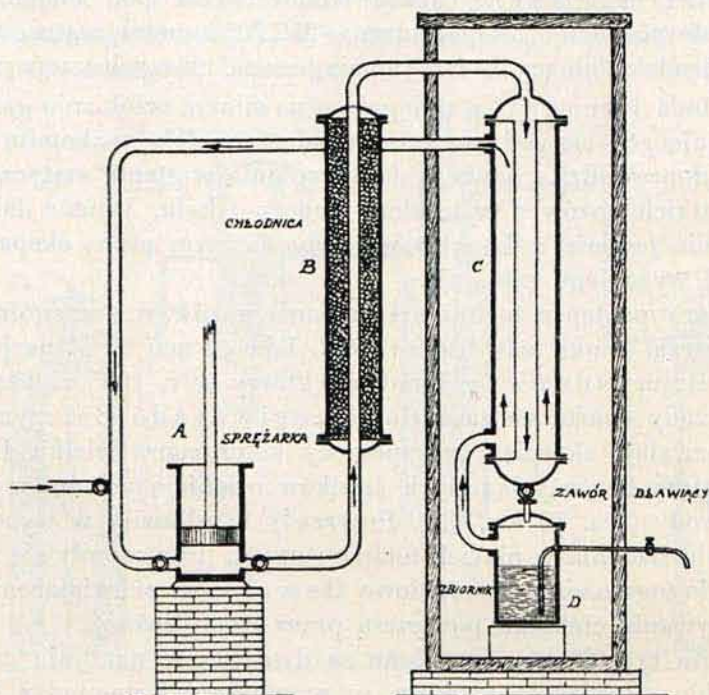
Dalszy postęp w technice skraplania gazów, w szczególności powietrza, nauka zawdzięcza prof. Lindemu z Monachjum oraz Hampsonowi z Londynu, którzy w r. 1895 zbudowali przyrządy oparte na zasadzie przeciwpądów. Przyrządy te pozwalają skraplać przy pomocy kompresora wielkie ilości powietrza, bez użycia innych środków oziębiających prócz zimnej wody (rys. 59, str. 138). Przyrządy te ułatwiły w wysokim stopniu badania w niskich temperaturach. Przyczyniły się również do tego naczynia próżniowe Dewara, umożliwiające przechowywanie ciekłego powietrza przez czas dłuższy.

⊗ Na rys. 60 przedstawione są dwusienne naczynia dewarowskie. Powietrze, zawarte w przestrzeni *b* pomiędzy ścianami takiego naczynia, wypompowano starannie przed zalutowaniem końca *a*. W ten sposób pomiędzy ścianami naczynia dewarowskiego otrzymano próżnię, która jest złym przewodnikiem ciepła. Dzięki temu w podobnych naczyniach można przechowywać przez czas dłuższy, zarówno ciecze zimne, jak i gorące (termosy). ⊗

Na wzór przyrządu Hampsona prof. Olszewski zbudował w r. 1900 aparat do skraplania wodoru, oparty na zasadzie przeciwpądu, a w kilka lat później aparat ten udoskonalił i uprościł, próbując zapomocą niego skroplić hel. Ograniczoność środków nie pozwoliła mu jednak tego dokonać. Dopiero Kamerlingh Onnes dokonał w r. 1908 skroplenia tego ostatniego gazu doskonałego, wrzącego w temperaturze $-268,82^{\circ}$,

czyli w temperaturze, leżącej zaledwie o $4,18^{\circ}$ powyżej zera bezwzględnego i zestalającego się w temperaturze $-272,1^{\circ}$, czyli około $0,9^{\circ}$ temperatury bezwzględnej.

W uzupełnieniu powyższego przytoczono poniżej zestawienie charakterystycznych temperatur niektórych ważniejszych gazów; znaczną część tych oznaczeń wykonał prof. Olszewski.



Rys. 59.

Maszyna Hampsona do skraplania wielkich ilości powietrza.

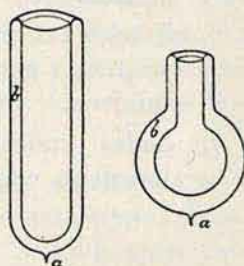
STAŁE GAZOWE.

	Temperatura krytyczna t_k	Temperatura wrzenia t_w	Temperatura topnienia t_t
wodór	$-239,9^{\circ}$	$-252,79^{\circ}$	$-257,14^{\circ}$
azot	$-147,13^{\circ}$	$-195,67^{\circ}$	$-210,52^{\circ}$
tlen	$-118,82^{\circ}$	$-183,0^{\circ}$	$-218,4^{\circ}$
powietrze	-140°	$-191,4^{\circ}$	—
argon	$-122,44^{\circ}$	$-185,84^{\circ}$	$-189,6^{\circ}$
tlenek węgla	$-139,5^{\circ}$	$-190,0^{\circ}$	-207°
hel	$-267,9^{\circ}$	$-268,82^{\circ}$	$-272,1^{\circ}$

Badania nad skraplaniem gazów posiadają z dwóch względów zasadnicze znaczenie naukowe. Z jednej strony wykazały one, że wszystkie bez wyjątku gazy dają się przeprowadzić w stan ciekły, zarówno jak i w stan stały, że przeto każdy gatunek materji może występować we wszystkich trzech stanach skupienia. Z drugiej strony rozszerzyły one granicę skali termometrycznej, dającą się osiągnąć doświadczalnie, aż w bezpośrednie pobliże zera bezwzględego, stwierdzając jego realność, istnienie jego bowiem wyprowadzone było przedtem na zasadzie rozumowań i ekstrapolacji czysto teoretycznych, zaczerpniętych z termodynamiki.

Wreszcie na zakończenie tych wywodów o skraplaniu gazów, omówimy kilka przykładów działania niskiej temperatury ciekłego powietrza na różne substancje.

- ⊗ 1. Zanurzamy probówkę z rtęcią do naczynia, zawierającego ciekłe powietrze. Po pewnym czasie przewracamy probówkę. Rtęć się nie wylewa. Po rozbiciu probówki otrzymujemy kawałek rtęci stałej, który możemy spłaszczyć uderzając go młotkiem.
2. W podobny sposób możemy się przekonać, że alkohol, eter i inne ciecze organiczne zestalają się w temperaturze ciekłego powietrza.
3. Do naczynia z ciekłym powietrzem zanurzamy piłkę gumową, po ochłodzeniu rzucamy ją na podłogę, rozpada się ona i kruszy. Rurka gumowa, ochłodzona w ciekłym powietrzu, twardnieje, po ogrzaniu odzyskuje jednak pierwotną elastyczność.
4. Woda w probówce, zanurzonej w ciekłym powietrzu, zamarza nader szybko. Podczas zamarzania daje się słyszeć trzask, wywoływany zapewne przez miażdżenie kryształów lodu pod ciśnieniem.
5. Pomimo niskiej temperatury w skroplonym powietrzu palenie nietylko odbywa się w dalszym ciągu, ale nawet wzmacnia się. Łatwo się o tem przekonać, zanurzając do ciekłego powietrza tlejącą drzazgę drzewną albo papieros, rozpalają się one i gwałtownie spalają. Pochodzi to



Rys. 60.

Naczynie Dewara do przechowywania skroplonych gazów.

- stąd, że ze skroplonego powietrza ulatnia się przeważnie azot, pozostawiając w stanie ciekłym powietrze, bogate w tlen.
6. Z tego też powodu kłaczek waty, napojony ciekłym powietrzem gwałtownie się spala po zapaleniu go w jednym miejscu.
 7. Sadza, zmieszana z ciekłym powietrzem, wybucha od mocnego uderzenia młotkiem na kowadelku. *

VII. ZWIĄZKI TLENU Z WODOREM.

STOSUNKI STECHJOMETRYCZNE.

HIPOTEZA ATOMOWA.

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW.

1. WODA, JEJ WŁASNOŚCI I SKŁAD CHEMICZNY.

Wodór spalając się w czystym tlenie, lub powietrzu atmosferycznym, łączy się z tlenem, tworząc jako produkt wodę.

Poszczególne własności fizyczne wody omówiliśmy już poprzednio przy różnych okazjach. Zróbmy przeto teraz krótkie ich zestawienie. Gęstość wody wynosi 1,0 w temperaturze 4° . Jest to jej gęstość największa. Temperatura krzepnięcia $t_t = 0^{\circ}$, temperatura wrzenia pod ciśnieniem normalnym $t_w = 100^{\circ}$, temperatura krytyczna $t_k = 374^{\circ}$, ciśnienie krytyczne $p_k = 217$ atmosfer, gęstość krytyczna $d_k = 0,329$.

Ciepło właściwe wody przyjęto jako równe jedności. Jest ono jedno z największych. Ciepło topnienia lodu wynosi 79,67 Kal/kg, a ciepło parowania wody w temperaturze 100° wynosi 539,2 Kal/kg. Oba te ciepła są największe ze wszystkich dotychczas znanych wartości liczbowych ciepła parowania i topnienia. Podobnie i stała dielektryczna jest jedna z największych; jest ona 80,72 razy większa od stałej dielektrycznej powietrza.

Pod względem całego szeregu własności fizycznych woda zajmuje zatem wyjątkowe stanowisko wśród wszystkich innych związków chemicznych.