

temperatury, jak i od ciśnienia. Wszystkie niemal substancje zwiększają swą objętość wraz ze wzrostem temperatury, a zmniejszają wraz ze wzrostem ciśnienia. Rozszerzalność oraz ściśliwość substancji stałych i ciekłych jest naogół nieznaczna, natomiast substancji gazowych bardzo duża.

Z pośród substancji ciekłych woda zachowuje się pod względem zmian temperatury w sposób całkiem swoisty. Mianowicie podczas nagrzewania od temperatury  $0^{\circ}$  do  $4^{\circ}$  kurczy się ona, a przy dalszym wzroście temperatury powyżej  $4^{\circ}$  rozszerza. Zatem w temperaturze  $4^{\circ}$  woda okazuje maksimum gęstości, jak to widać z następujących danych liczbowych:

$t^{\circ}$		$d$
$0^{\circ}$	—	0,999868
$4^{\circ}$	—	1.00000
$10^{\circ}$	—	0,999727
$20^{\circ}$	—	0,998230

Okoliczność ta odgrywa pewną rolę w ukształtowaniu się niektórych zjawisk przyrodzonych, mianowicie sposobu zamarzania wód lądowych (słodkich). Dzięki temu bowiem, że maksimum gęstości wody leży w temperaturze  $4^{\circ}$ , zatem powyżej temperatury jej krzepnięcia, lód powstaje na powierzchni wód naturalnych, a nie na ich dnie. Temperatura głębszych warstw wody może spaść tylko do  $4^{\circ}$ . <sup>1)</sup>

## II. STANY SKUPIENIA MATERJI I ICH PRZEMIANY.

### 1. STANY SKUPIENIA MATERJI.

Z obserwacji życia codziennego wiadomo, że materje mogą występować w trzech różnych stanach skupienia, zwanych stanem stałym, ciekłym i gazowym.

Substancje stałe charakteryzuje określona, właściwa im postać zewnętrzna. Postać tę starają się one trwale za-

<sup>1)</sup> Wody oceaniczne zawierające przeciętnie około 3,43% soli rozpuszczonych zachowują się pod tym względem nieco inaczej. Ich temperatura zamarzania odpowiada bowiem  $-1,8^{\circ}$ , maksimum zaś gęstości przypada na  $-3,67^{\circ}$ , leży zatem poniżej temperatury zamarzania. W rezultacie skutek jest ten sam, lód tworzy się na powierzchni wód, lecz szybkość powstawania powłoki lodowej jest znacznie mniejsza.



chować wbrew działaniu sił zewnętrznych. Najczęściej postać ta przyjmuje kształt prawidłowych wielościanów, zwanych kryształami, czego przykładem może służyć sól kamienna, występująca w postaci prawidłowych sześciątów.

Wobec tego, że przeważna część substancyj stałych występuje w postaci krystalicznej, przyczem każdy gatunek materji występuje stale w tej samej lub w kilku nielicznych postaciach krystalicznych, przeto postać krystaliczna (podobnie jak gęstość) stanowi w pewnej mierze cechę gatunkową materji stałych, jednakże cechą jakościową a nie ilościową. Stan krystaliczny materji charakteryzuje nadto ta cecha, że część własności fizycznych jest charakteru wektorowego, czyli jest zależna od kierunku (stan anizotropowy),—wyjątek stanowią jedynie substancje krystalizujące w układzie regularnym,—a także to, że zmiana stanu skupienia przebiega w sposób nieciągły, skokowy.

Materje ciekłe różnią się od materji stałych przede wszystkim tem, iż nie posiadają trwałej postaci, przeciwnie przyjmują one z łatwością każdą dowolną postać, wyznaczoną im kształtami naczyń, które wypełniają. Ciecze posiadają jednak właściwą im objętość, którą starają się zachować. Naogół wszystkie ciecze są ruchliwe, istnieje jednak wielka różnaitość stopni owej ruchliwości, powodowana mniejszem lub większem tarcie m wewnętrznem ich cząsteczek, zwanem lepkością. Obok cieczy bardzo ruchliwych, takich jak np. woda i alkohol, znamy ciecze bardzo lepkie, jak np. smoła, a wreszcie ciecze sztywne w rodzaju paku, laku lub szkła. Tego rodzaju sztywne ciecze różnią się od właściwych materji stałych, krystalicznych, zupełnym brakiem orjentacji kierunkowej co do własności fizycznych i układu poszczególnych cząsteczek (stan izotropowy), nadto zmiana stanu skupienia przebiega w nich w sposób ciągły, a także nie okazują one trwałej sprężystości postaci i nie występują w postaci krystalicznej. Szkło np. poddane działaniu trwałych sił zewnętrznych (sile ciężenia) zmienia swą postać, podobnie jak воск, tylko znacznie powolniej. Sztywne ciecze, zwane również substancjami bezpostaciowemi, dają się z łatwością odróżnić od substancyj stałych, krystalicznych, zapomocą gładkiego ich złomu muszlowego, podczas gdy złom substancyj krystalicznych jest chropowaty.





Materje gazowe charakteryzuje dążność do nieograniczonego rozszerzania się, dzięki której wypełniają one szczelnie każdą dowolną przestrzeń. Przytem wywierają one na ścianki naczyń pewne ciśnienie, zwane prężnością, tem większe, im większa ilość gazu wypełnia tę samą przestrzeń, czego każdy doświadczył, napompowując gumowe węże kół rowerów lub samochodów.

## 2. ZJAWISKA TOPNIENIA I KRZEPNIĘCIA.

Własności materji zależą w pewnej mierze od środowiska, w którym się ona znajduje, w szczególności od pewnych czynników tego środowiska, zwłaszcza od jego temperatury oraz ciśnienia. Tak więc, pod wpływem wzrastającej temperatury wszystkie materje, zarówno stałe, ciekłe, jak i gazowe, zwiększają swą objętość, czyli zmniejszają swą gęstość. Ten wpływ temperatury na przestrzenność materji jest bardzo mały dla substancyj stałych, nieco większy dla cieczy, a bardzo wielki dla gazów.

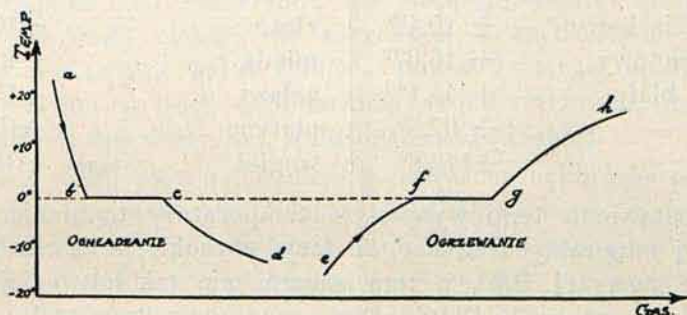
Zdolność materji do występowania w stanie stałym, ciekłym oraz gazowym, jest również w wysokim stopniu zależna od temperatury oraz od ciśnienia środowiska. Wiadomo każdemu, że woda występuje w otwartych naczyniach w postaci stałej tylko poniżej temperatury  $0^{\circ}$ , w postaci zaś ciekłej w granicach temperatur od  $0^{\circ}$  do  $100^{\circ}$ .

Jeśli wystawimy czystą wodę o temperaturze pokojowej na działanie mroźnego powietrza i będziemy śledzili zapomocą termometru zmiany jej temperatury w czasie, to zauważymy, że początkowo temperatura wody będzie dosyć szybko opadała aż do  $0^{\circ}$ . Z tą chwilą woda zacznie powoli krzepnąć, przyczem temperatura jej będzie się stale utrzymywała na poziomie  $0^{\circ}$  i dopiero po zamianie całej ilości wody ciekłej na lód, temperatura lodu zacznie w dalszym ciągu opadać, póki się nie zrówna z temperaturą otoczenia.

Jednocześnie, jeśli zamrożoną wodę czyli lód przeniesiemy do ciepłego pokoju, to zauważymy zjawisko odwrotne, początkowo temperatura lodu będzie szybko wzrastała aż do  $0^{\circ}$ . Osiągnawszy ją, lód pocznie topnieć, przyczem temperatura jego będzie się stale utrzymywała na wysokości  $0^{\circ}$ , póki cała ilość lodu nie zamieni się na ciekłą wodę. Dopiero od tej chwili

temperatura wody zacznie dalej wzrastać, póki nie osiągnie temperatury pokojowej.

Wyrażając graficznie zmiany temperatury wody, wystawionej na działanie mrozu, względnie zmiany temperatury lodu, wystawionego na działanie ciepłego powietrza pokojowego, otrzymamy następujące dwa wykresy (rys. 3).



Rys. 3.

Krzywa zamarzania wody (*abcd*) i krzywa topnienia lodu (*efgh*).

Z wykresów tych widać, że woda krzepnie czyli zamarza w stałej temperaturze  $0^{\circ}$ , a z drugiej strony lód topnieje w tejże samej stałej temperaturze  $0^{\circ}$ . Zatem temperatura krzepnięcia wody jest identyczna z temperaturą topnienia lodu.

Gdybyśmy wzięli wodę jakiegokolwiek pochodzenia, byleby tylko była ona chemicznie jednorodna czyli chemicznie czysta, to w otwartych naczyniach będzie ona zawsze krzepła i topniała w temperaturze  $0^{\circ}$ . Zatem temperatura  $0^{\circ}$  krzepnięcia wody przedstawia charakterystyczną cechę ilościową tej substancji.

Inne substancje chemicznie jednorodne zachowują się w podobny sposób, jak to można wykazać na przykładzie soli zwanej tiosiarczanem sodowym ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), której temperatura krzepnięcia i topnienia wynosi  $48,16^{\circ}$ . Temperatury topnienia znanych nam substancji chemicznie jednorodnych są zawarte w dosyć szerokich granicach skali termometrycznej od  $-272^{\circ}$  do  $+3500^{\circ}$ , jak to wykazuje poniższe zestawienie danych liczbowych.



TEMPERATURY TOPNIENIA. (*t<sub>i</sub>*).

hel	-272,1°	cyna	+231,84°
wodór	-257,14°	saletra chilijska	+308°
tlen	-218,4°	olów	+327,43°
azot	-210,52°	cynk	+419,4°
alkohol etylowy	-114,15°	sól kamienna	+800°
rteć	- 38,87°	srebro	+960,5°
kwas siarkowy	+ 10,49°	złoto	+1063°
kwas octowy	+ 16,67°	miedź	+1083°
fosfor biały	+ 44,1°	żelazo	+1524°
sód	+ 97,5°	platyna	+1764°
siarka	+112,8°	węgiel	ponad +3400°

Z zestawienia tego wynika, że temperatury topnienia substancyj mineralnych są naogół dosyć wysokie, leżą one przeważnie powyżej 500°, a tem samem nie tak łatwo dają się dokładnie oznaczyć. Dlatego też oznaczenie temperatur topnienia substancyj mineralnych bywa rzadko kiedy stosowane w praktyce, jako ich cecha rozpoznawcza. Natomiast w chemji organicznych związków, których temperatury topnienia leżą przeważnie poniżej 400°, oznaczanie tych temperatur bywa stale stosowane do celów zidentyfikowania danych substancyj oraz stwierdzenia ich jednorodności chemicznej.

Tylko substancje chemicznie jednorodne wykazują bowiem temperatury topnienia identyczne z temperaturami krzepnięcia. Dla roztworów i wogóle dla mieszanin temperatury te rozchodzą się, przyczem temperatura początkowego krzepnięcia leży stale powyżej temperatury początkowego topnienia, a różnice obu tych temperatur mogą dochodzić niekiedy do kilkuset stopni.

## 3. ZJAWISKA PRZECHŁODZENIA.

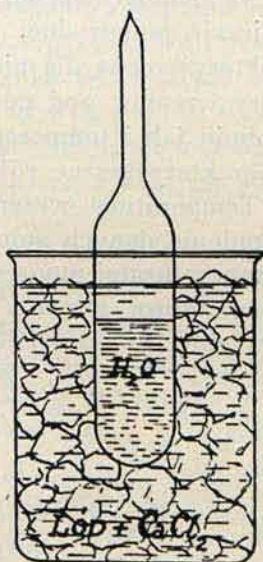
Topniejący lód może, jakeśmy widzieli, trwale istnieć wobec ciekłej wody tylko w temperaturze 0°. Jeśli temperaturę tę będziemy starali się obniżyć, czyli jeśli będziemy daną mieszaninę ciekło-stałą ochładzali, to woda pocznie się zestalać, i odwrotnie jeśli będziemy tę mieszaninę ogrzewali, to lód pocznie topnieć. Tylko w temperaturze 0° lód może trwale współistnieć z ciekłą wodą. Tego rodzaju stany zowiemy stanami równowagi fazowej. Przez fazy rozumiemy w da-

nym przypadku obie postacie wody, t. j. lód oraz ciekłą wodę, naogół zaś przez fazy rozumiemy substancje fizycznie jednorodne, które z danej mieszaniny dają się wydzielić zabiegami mechanicznymi.

Zatem w temperaturze  $0^{\circ}$  lód znajduje się w równowadze fazowej z ciekłą wodą. Temperatura takiego układu, znajdującego się w równowadze fazowej, nie może być zmieniona dopóty, dopóki cała masa lodu nie stopi się, względnie dopóki cała ilość wody ciekłej nie skrzepnie, — czyli, innymi słowy dopóki nie zniknie jedna z obu współistniejących faz. Zatem dana równowaga jest warunkowana współistnieniem obu wymienionych faz wody, t. j. lodu oraz wody ciekłej.

Ciekłą wodę można jednakże z łatwością ochłodzić poniżej  $0^{\circ}$ , jeśli tylko zachować pewne środki ostrożności, mające na celu zapobieżenie powstawaniu lodu. W szczelnie zamkniętych naczyniach, z których usunięto powietrze, daje się wodę ochłodzić do temperatury  $-5^{\circ}$ , nie zamarzając, przyczem może ona pozostawać dosyć długo w tym stanie przechłodzenia, nie zamieniając się samorzutnie na lód. Przy bardzo ostrożnem ochładzaniu można wodę przechłodzić do  $-10^{\circ}$ , a w pewnych razach nawet i do  $-25^{\circ}$ , lecz najłżejsze wstrząśnienie lub poruszenie tak silnie przechłodzonej cieczy, wywołuje w niej natychmiastową krystalizację samorzutną.

Podobnie jak wodę, można przechładzać również i inne substancje ciekłe, jak np. wspomniany już tiosiarczan sodowy. Sól ta, jak wiadomo, topi się i krzepnie w temperaturze  $48,16^{\circ}$ . Jeśli wszakże po uprzedniem stopieniu ostrożnie ją ochładzać, to można otrzymać ją w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej, przyczem daje się ona utrzymywać w tym stanie przechłodzenia całemi miesiącami i latami. Wprowadzenie jednak najmniejszego kryształka jej soli do przechłodzonego stopu wywołuje natychmiastową krystalizację całej masy ciekłej.



Rys. 4.

Przechładzanie wody.



Ciecze przechłodzone są przykładem stanów równowagi fazowej nietrwałej. Tego rodzaju stany występują dosyć często o czym należy pamiętać, wykonywując dokładne oznaczenia temperatur krzepnięcia badanych substancyj.

#### 4. ZJAWISKA WRZENIA.

Z obserwacji codziennej wiadomo każdemu, że jeśli ogrzewać wodę w otwartych naczyniach, temperatura jej wzrasta tylko do  $100^{\circ}$ . Z tą chwilą woda zaczyna wrzeć, t. j. zaczyna bałwanić się i pieniać, zamieniając się w sposób gwałtowny na parę. Dopóki cała ilość wody, znajdującej się w naczyniu, nie zamieni się na parę, dopóty temperatura jej będzie utrzymywała się stale na wysokości  $100^{\circ}$ .

Jakakolwiek weźmiemy wodę, byle tylko była ona chemicznie czysta, jednorodna, to podczas nagrzewania w otwartych naczyniach pod normalnem ciśnieniem barometrycznem, będzie ona zawsze wrzała w temperaturze  $100^{\circ}$ . Temperaturę tę zowiemy temperaturą wrzenia wody.

W podobny sposób zachowują się i inne substancje, chemicznie jednorodne. Każda z nich posiada pewną stałą, charakterystyczną dla niej temperaturę wrzenia. Zatem temperatury wrzenia, pod normalnem ciśnieniem barometrycznem, podobnie jak i temperatury topnienia, stanowią ilościowe cechy charakterystyczne różnych gatunków materji.

Temperatury wrzenia leżą przeważnie powyżej temperatur topnienia danych substancyj, przyczem różnice pomiędzy temi temperaturami mogą wynosić od kilku do kilkuset stopni. Np. temperatura wrzenia wodoru wynosi  $-252,79^{\circ}$ , temperatura krzepnięcia  $-257,14^{\circ}$ , czyli obie te temperatury różnią się zaledwie o  $4,35^{\circ}$ . Natomiast dla sodu metalicznego mamy  $t_w = 877,5^{\circ}$ ,  $t_t = 97,5^{\circ}$ , czyli różnica temperatur wynosi  $t_w - t_t = 780^{\circ}$ .

Poniżej podajemy zestawienie temperatur wrzenia niektórych substancyj pod normalnem ciśnieniem 760 mm.

TEMPERATURY WRZENIA ( $t_w$ )

hel	$-268,82^{\circ}$	brom	$+ 58,6^{\circ}$	siarka	$+ 444,55^{\circ}$
wodór	$-252,79^{\circ}$	alkohol	$+ 78,32^{\circ}$	sód	$+ 877,5^{\circ}$
azot	$-195,67^{\circ}$	etylowy		cynk	$+ 905,7^{\circ}$
tlen	$-183,0^{\circ}$	woda	$+ 100^{\circ}$	magnez	$+ 1120^{\circ}$
chlor	$- 34,5^{\circ}$	fosfór	$+ 280,5^{\circ}$	olów	$+ 1613^{\circ}$
		rtęć	$+ 357^{\circ}$		



Oznaczanie temperatur wrzenia bywa bardzo często stosowane przy badaniu substancji organicznych, zwłaszcza ciekłych, jako ważna cecha rozpoznawcza. Temperatury wrzenia substancji mineralnych leżą naogół zbyt wysoko, by je można było dogodnie oznaczać zapomocą zwykłych termometrów.

Z tego, co dotychczas powiedziano, wynika, że gęstość, temperatura topnienia oraz temperatura wrzenia stanowią ważne ilościowe cechy charakterystyczne substancji, zapomocą których można te substancje rozpoznawać oraz identyfikować.

Jeśli np. mamy jakąś ciecz bezbarwną, bezwoną, pozbawioną smaku, której gęstość  $d_4^0$  w temperaturze  $4^0$  oznaczyliśmy równą 1,0, temperaturę topnienia  $0^0$ , a temperaturę wrzenia  $100^0$ , to możemy stanowczo twierdzić, iż ciecz ta jest czystą wodą. Podobnie, jeśli będzie dana inna ciecz bezbarwna, przezroczysta, o ostrym zapachu i kwaśnym smaku, której  $d_{15^0} = 1,049$ ,  $t_f = 16,67^0$ , a  $t_w = 118,1^0$ , — to z równą stanowczością możemy twierdzić, iż ciecz ta jest czystym kwasem octowym. Niestety dokładne oznaczenia gęstości, temperatury krzepnięcia oraz temperatury wrzenia substancji mineralnych są naogół mozolne, wymagają kosztownych przyrządów i urządzeń, dlatego też stosuje się je dosyć rzadko w zwykłych badaniach substancji nieorganicznych. Celem wykrywania, oznaczania i identyfikowania tych związków posiłkują się chemicy przeważnie innemi jakościowemi ich cechami, o których później będzie mowa.

## 5. ZJAWISKA PAROWANIA I SUBLIMACJI. PRĘŻNOŚĆ PARY.

Woda paruje, czyli zamienia się w parę, nie tylko w temperaturze wrzenia, lecz również w każdej innej temperaturze, leżącej poniżej temperatury wrzenia. Tylko w temperaturze wrzenia proces parowania zachodzi gwałtownie i szybko, w temperaturach niższych zaś przebiega powoli i niewidocznie. Jeśli ogrzewać wodę w zamkniętych naczyniach, z których usunięto całkowicie powietrze atmosferyczne, można wywołać jej wrzenie zarówno w temperaturach leżących poniżej jak i powyżej  $100^0$ . Zauważymy przytem, że w miarę wzrastania temperatury wody, prężność jej pary, t.j. ciśnienie, jakie ta para wywiera na ścianki naczynia, będzie również wzrastało i to w tempie znacznie szybszem, niżby tego wymagała prosta proporcjonalność.



Podobnie jak woda, zachowują się i inne ciecze. Każda z nich może parować w każdej dowolnej temperaturze, przy czem prężność jej pary wzrasta znacznie szybciej aniżeli temperatura.

Prężności pary wodnej w różnych temperaturach ilustrują następujące dane liczbowe:



Rys. 5.  
Wrzenie wody  
w próżni.

#### PRĘŻNOŚĆ PARY WODNEJ

$t^{\circ}$	$p$ cm Hg	$t^{\circ}$	$p$ cm Hg
0°	0,4579	110°	107,46
10°	0,9209	120°	148,92
20°	1,7535	130°	202,63
50°	9,251	140°	271,07
70°	23,37	160°	463,6
100°	76,00	180°	752,1

#### PRĘŻNOŚĆ PARY WODNEJ W ATMOSFERACH.

$p$ atm.	$t^{\circ}$
1	100°
3	133,9°
5	152,2°
8	170,9°
10	180,6°

Widzimy więc, że w otwartych naczyniach woda poczyną wrzeć wówczas, gdy prężność jej pary staje się równą ciśnieniu atmosferycznemu, czyli ciśnieniu otaczającego ją powietrza. W zamkniętych zaś naczyniach woda może wrzeć zarówno w temperaturach leżących poniżej jak i powyżej 100°, w zależności od ciśnienia wewnątrz naczynia. Tak np. w kotle parowym, pracującym pod ciśnieniem 8 atm. wrze ona w temperaturze 170,9°. Wykreślając powyższe dane liczbowe w prostokątnym układzie współrzędnych, którego odcięte odpowiadają temperaturom, rzędne zaś prężnościom pary wodnej, otrzyma-



my diagramat, ilustrujący zależność funkcjonalną prężności pary wodnej od temperatury. Dla innych cieczy otrzymamy krzywe analogiczne, jednakże różne od krzywej prężności pary wodnej.

Podobnie jak ciecze, parują również ciała stałe, np. piżmo, jodoform. I one przeto okazują pewną prężność pary, zwaną prężnością sublimacji. Prężność sublimacji wzrasta wraz z temperaturą i to w tempie nieco szybszem aniżeli prężność pary tychże samych substancyj w stanie ciekłym.

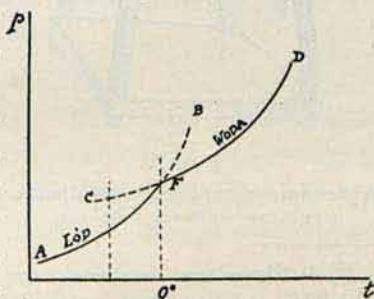
Tak np. lód i woda okazują w niskich temperaturach następujące prężności pary, wyrażone w milimetrach słupa rtęci:

#### PRĘŻNOŚĆ PARY.

l o d u		w o d y	
$t^0$	$p$ mm	$t^0$	$p$ mm
—19°	0,850	0°	4,579
—15°	1,238	5°	6,543
—10°	1,946	10°	9,209
— 5°	3,008	15°	12,788
— 0°	4,579	20°	17,535

Wykreślając dane prężności pary lodu i wody w prostokątnym układzie współrzędnych, otrzymamy diagramat (rys. 6), składający się z dwóch krzywych  $AB$  i  $CD$ , przecinających się w punkcie  $F$ , odpowiadającym temperaturze  $0^0$ , czyli temperaturze topnienia lodu.

Zatem w temperaturze topnienia lodu prężność sublimacji lodu jest równa prężności pary wody ciekłej. Poniżej tej temperatury prężność pary wody przechłodzonej jest większa od prężności pary lodu i dlatego też w obecności kryształów lodu woda nie daje się przechłodzić poniżej  $0^0$ . Para jej bowiem póty będzie się zestalała na lód, póki cała ilość ciekłej wody nie zniknie i prężność pary nie spadnie do poziomu odpowiadającego prężności sublimacji lodu.



Rys. 6.

Krzywe prężności pary lodu ( $AB$ ) i prężności pary wody ( $CD$ ).







⊗ Stosunek prężności pary obu faz dwutlenku węgla (stałej i ciekłej) w wypadku sublimowania ilustrują nam krzywe *AB* i *CD* na rys. 8. Widocznem jest, że prężność pary substancji stałej dosięga 1 atmosfery w punkcie *E*, odpowiadającym temperaturze sublimacji ( $t_s$ ). Punkt *F*, w którym krzywa prężności pary fazy stałej przecina krzywą prężności pary fazy ciekłej, odpowiada temperaturze topnienia ( $t_t$ ). Łatwo zauważyć, że w tym wypadku temperatura sublimacji ( $t_s$ ), jest niższa od temperatury topnienia ( $t_t$ ), podczas kiedy w wypadku ogólnym (np. dla wody) temperatura wrzenia jest wyższa od temperatury topnienia. ⊗

## 6. WPŁYW CIŚNIENIA NA TEMPERATURĘ TOPNIENIA SUBSTANCYJ STAŁYCH.

Nietylko temperatury wrzenia są zależne od ciśnienia zewnętrznego. Ciśnienie to wywiera również pewien wpływ i na temperaturę topnienia substancyj stałych, aczkolwiek naogół wpływ ten jest nieznaczny, a przytem może zachodzić w dwu przeciwnych sobie kierunkach. Mianowicie temperatury topnienia pewnych nielicznych substancyj stałych są obniżane przez wzrastające ciśnienie, podczas gdy temperatury topnienia przeważnej części substancyj stałych wzrastają wraz ze wzrastaniem ciśnienia.

Jako przykład pierwszej kategorii substancyj może służyć woda, dla której T a m m a n n obserwował następujący wpływ ciśnienia na jej temperaturę topnienia:

### W O D A

<i>p</i> w atmosferach	1	336	615	890	1155	1625	2200
$t_t$	0°	-2,5°	-5,0°	-7,5°	-10,0°	-15,0°	-22,1°

Jako przykład substancji drugiej kategorii przytoczymy biały fosfor, dla którego tenże T a m m a n n oznaczył następujące dane:

### F O S F Ó R

<i>p</i> w atmosferach	1	232	578	956	1431	1872	2166
$t_t$	43,93°	50,01°	59,85°	70,18°	81,79°	92,01°	100,55°

Jak widać z tych danych, wpływ ciśnienia na temperaturę topnienia jest względnie nieznaczny, a że w praktyce laboratoryjnej oznaczamy zazwyczaj temperatury topnienia w otwartych naczyn-



niach, czyli pod ciśnieniem atmosferycznym, które ulega bardzo małym zmianom, przeto też w tych warunkach wpływ ten można całkowicie pominąć.

Inaczej sprawa ta przedstawia się w odniesieniu do pewnych zjawisk przyrodzonych, zachodzących zarówno na powierzchni jak i we wnętrzu naszej kuli ziemskiej. I tak ślizganie się lodowców jest uwarunkowane między innemi tem, że dolne warstwy lodowca, stykające się ze skalistym podłożem, znajdują się pod wysokimi ciśnieniami, dochodzącemi do kilkudziesięciu atmosfer, skutkiem czego ulegają one częściowemu stapianiu, a powstająca przytem woda znakomicie zmniejsza tarcie lodowca o jego podłoże. To samo zjawisko obserwujemy podczas ślizgania się na łyżwach po powierzchni lodowej.

Z drugiej strony wiadomo, że we wnętrzu kuli ziemskiej panują bardzo wysokie ciśnienia. Posuwając się od powierzchni kuli ziemskiej ku jej środkowi zauważymy, że ciśnienie wzrasta o 250 atmosfer na każdy kilometr. Na głębokości 60 km, czyli na granicy twardej powłoki ziemskiej wynosi ono 15000 atm., a w samym środku powinno ono dochodzić do 3.000.000 atm.

Wobec tego, że substancje metaliczne, wypełniające środek kuli ziemskiej, zachowują się względem ciśnienia w podobny sposób jak fosfor, t. j. ich temperatury topnienia wzrastają wraz z wzrostem ciśnienia, — przeto możnaby oczekiwać, że pod wpływem ciśnień, dochodzących do milionów atmosfer, temperatury topnienia owych substancyj metalicznych będą tak dalece podwyższone, że metale te pozostaną stałemi, a nie płynnemi.

Następnie poznamy pewne właściwości stanu ciekłego (t. zw. zjawiska krytyczne), które każą nam wnioskować, że wobec bardzo wysokiej temperatury wnętrza kuli ziemskiej, ocenianej przez jednych uczonych na 20000°, przez innych na 100000°, wewnątrz to prawdopodobnie posiada konsystencję gazową, jednakże konsystencję gazów sztywniejszych od najtwardszej stali.

Wróćmy wszakże do kwestji wpływu ciśnienia na temperaturę topnienia substancyj stałych i spytajmy się, dlaczego wzrost ciśnienia obniża temperaturę topnienia lodu, a podwyższa temperaturę topnienia fosforu? Sprawa ta stoi w bezpośrednim związku ze zmianami objętości, towarzyszącemi procesowi top-



nienia obu tych substancji. Mianowicie woda, krzepnąc na lód zwiększa swoją objętość w stosunku 1:1,091, czyli przeszło o 9%, natomiast fosfor zwiększa swoją objętość podczas przejścia ze stanu stałego w stan ciekły w stosunku 1:1,0345 czyli prawie o 3,5%.

Jeśli przeto będziemy ściskali lód w temperaturze poniżej  $0^{\circ}$ , to przeciwstawiając się temu uciskowi, zatem starając się go zmniejszyć, lód będzie się kurczył, czyli będzie dążył do zamiany na wodę ciekłą, zajmującą w danych warunkach mniejszą objętość.

Podobnie będzie się zachowywał fosfor, poddany w stanie ciekłym wysokim ciśnieniom w temperaturach leżących powyżej jego temperatury topnienia. Przeciwstawiając się wywieranemu nań ciśnieniu, będzie on dążył do zajęcia możliwie najmniejszej objętości, będzie przeto zamieniał się na fosfor stały.

Pomienione zjawisko wpływu ciśnienia na temperaturę topnienia ilustruje w piękny sposób powszechne prawo przyrody, zwane prawem przeciwdziałania. Z doświadczenia codziennego wiadomo każdemu, że wszelkie działanie wywołuje przeciwdziałanie, wszelki ucisk wywołuje opór. Im silniej uderzyć pięścią w stół, tem silniej odczuje się przeciwdziałanie stołu, im silniej zacisnąć mutrę śruby łączącej dwa kawałki drzewa, tem silniej będą się one opierały temu uciskowi. Prawo przeciwdziałania jest tak ogólne, iż stosuje się nietylko do zjawisk zachodzących w przyrodzie martwej i żywej, ale również i do zjawisk natury psychicznej. Spotkamy się dalej niejednokrotnie z różnemi przejawami tego prawa przeciwdziałania.

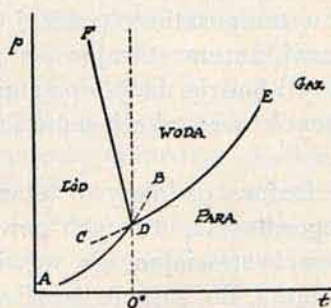
Tymczasem zaś, zapoznawszy się z wpływem ciśnienia na temperaturę topnienia, spróbujmy przedstawić ten wpływ graficznie, uzupełniając odpowiednio poprzednie nasze wykresy, wyrażające równowagę fazową, występującą między stanem stałym, ciekłym i gazowym.

Stosownie do tego otrzymamy dla wody i fosforu dwa różne wykresy, przedstawione na rysunku 9 i 10 (str. 30).

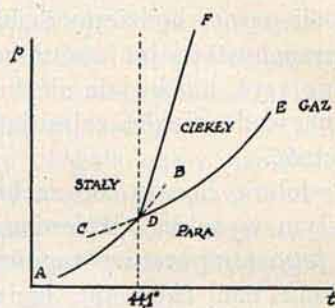
Na każdym z tych wykresów występują trzy krzywe  $ADB$ ,  $CDE$  oraz  $DF$ , przecinające się w jednym punkcie  $D$ , zwanym wskutek tego punktem potrójnym, a odpowiadającym temperaturze topnienia danej substancji pod ciśnieniem wy-



wieranem przez własną jej parę. Z pomienionych trzech krzywych, krzywa  $AD$  wyraża stany równowagi fazowej, zachodzące pomiędzy substancją stałą a jej parą, krzywa  $DE$  — stany równowagi fazowej pomiędzy substancją ciekłą a jej parą, wreszcie prosta  $DF$  — stany równowagi, czyli współistnienia



Rys. 9.



Rys. 10.

Wykres współistnienia faz wody w zależności od ciśnienia i temperatury

Wykres współistnienia faz fosforu w zależności od ciśnienia i temperatury.

fazy stałej z ciekłą, w nieobecności fazy gazowej. Stosownie do tego krzywą  $AD$  zowiemy krzywą sublimacji,  $DE$  — krzywą wrzenia, zaś  $DF$  — krzywą topnienia. Krzywe te ograniczają pola występowania poszczególnych faz w zależności od ciśnienia i temperatury, mianowicie  $AD$  i  $DF$  — pole występowania fazy stałej,  $FD$  i  $DE$  — pole występowania fazy ciekłej, wreszcie  $AD$  i  $DE$  — pole występowania fazy gazowej.

Całość tworzy niejako kartę fazo-topograficzną występowania poszczególnych faz danej substancji w zależności od ciśnienia oraz temperatury środowiska.

Chemja nowoczesna dąży do wykreślenia tego rodzaju kart fazo-topograficznych dla każdej ważniejszej substancji. Niestety konieczne do tego badania doświadczalne są bardzo uciążliwe, to też postępują one w tempie powolnym.

## 7. NAJPROSTSZE PROCESY CHEMICZNE.

### ZASADA ZACHOWANIA MATERJI.

Pod procesami chemicznymi rozumiemy takie zjawiska, w których zespoły własności trwałych materji, czyli zespoły jej cech gatunkowych, ulegają jednoczesnej, naglej zmianie skokowej. Otóż tego rodzaju nagle, skokowe zmiany własności materji zachodzą również i wówczas, gdy owa materja



zmienia swój stan skupienia. Gdy np. lód topnieje, zmienia się w sposób nagły jego twardość i sprężystość, jego gęstość, jego przewodnictwo elektryczne oraz ciepłne i t. d. Lód i ciepła woda przedstawiają zatem w rzeczywistości dwie różne odmiany tej samej materji, czemu dajemy wyraz w mowie potocznej, nazywając jedną z tych odmian lodem, drugą wodą. W stosunku do innych, mniej znanych i rozpowszechnionych materj, nie czynimy tego rodzaju rozróżnienia w mowie, uważając różne stany skupienia tych materj tylko za różne ich postacie.

Tem niemniej zupełnie słusznie możemy twierdzić, że zjawiska zmiany stanów skupienia materj, przedstawiają najprostsze procesy chemiczne, ponieważ podczas tych procesów dane odmiany, względnie dane postacie materji znikają w sposób nagły i zupełny, zamieniając się skokowo na inne odmiany materji, wykazujące inne zespoły własności charakterystycznych.

Znamienną właściwością tych procesów jest to, że są one całkowicie odwracalne. Mianowicie wodę można zamrozić na lód, otrzymany lód stopić z powrotem na wodę, wodę znów zamrozić i proces ten powtarzać nieskończoną ilość razy zarówno w jednym jak i w przeciwnym kierunku, a skutkiem wykonywania pomienionych procesów własności wody nie ulegną najmniejszej zmianie.

Lecz niedosyć tego, gdybyśmy ten proces zamrażania wody i topnienia lodu wykonywali w szczelnie zamkniętych naczyniach, w dodatku na czulej wadze, to przekonalibyśmy się, że mimo tych procesów ciężar wody, a zatem i jej masa nie uległyby najmniejszej zmianie.

Doświadczenia tego rodzaju wykonał po raz pierwszy na wielką skalę znany filozof francuski Voltaire w r. 1737. Mianowicie odważył on na wadze wielką ilość żelaza w stanie stopionym oraz po zestaleniu się i nie znalazł żadnej różnicy ciężaru; — stąd wyciągnął wniosek, że »ciepło przedstawia substancję nieważką«.

Zatem podczas procesów zmiany stanu skupienia materji, ilość materji nie ulega najmniejszej zmianie.

To samo stwierdzimy również podczas wszelkich innych, bardziej zawiłych procesów chemicznych, jeśli będziemy te procesy wykonywać w szczelnie zamkniętych naczyniach. Dla przekonania



się można wykonać na czulej wadze dwie reakcje, dwa procesy chemiczne, zachodzące pomiędzy roztworami, umieszczonymi w szczelnie zamkniętych naczyniach. ☒ Niechaj np. kolbka stojąca na jednej szalce wagi zawiera roztwór azotanu srebra, umieszczona zaś w niej probówka roztwór chlorku potasu. Podczas zmieszania obu tych roztworów powstaje wskutek »reakcji« biały osad chlorku srebra. W drugiej kolbce, stojącej na drugiej szalce wagi, niechaj się znajduje roztwór chlorku rtęciowego, probówka zaś umieszczona w niej niechaj zawiera roztwór jodku potasu. Po zmieszaniu obu tych roztworów zachodzi reakcja i powstaje czerwony osad jodku rtęciowego. O ile przed zmieszaniem roztworów obie szalki wagi znajdowały się w równowadze, to po zmieszaniu ich, wskutek zachodzących reakcyj równowaga ta nie zostaje zakłócona. ☒

Zatem podczas wszelkich procesów chemicznych ilość materji nie ulega najmniejszej zmianie. Materja jest przeto wieczna, niezniszczalna i niestwarzalna. Prawo to, znane powszechnie pod nazwą prawa zachowania materji, stanowi pierwsze, najważniejsze i najogólniejsze prawo przemian chemicznych.

Po raz pierwszy zostało ono wypowiedziane przez holenderskiego lekarza van Helmonta już w r. 1620, następnie przez Łomonosowa w r. 1760. Dopiero jednak znakomity chemik francuski Lavoisier, który prawo to odkrył niezależnie od poprzedników, uznał je w r. 1770 za naczelną zasadę chemji. Ścisłość tego prawa była następnie stwierdzona doświadczalnie przez J. Stasa w roku 1865 z dokładnością do  $\frac{1}{100\,000}$  ciężaru badanych substancyj, a następnie przez H. Landolta w latach 1890 — 1907 z dokładnością do  $\frac{1}{10\,000\,000}$  ciężaru substancyj reagujących.



Rys. 11.

Przyrząd  
Landolta  
do stwierdzenia  
zasady zachowa-  
nia materji.

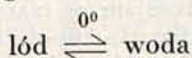
Landolt wykonywał swe pomiary na bardzo czułych wagach, w szczelnie zamkniętych, zatopionych naczyniach szklanych, względnie kwarcowych, kształtu odwróconej litery U i doszedł do wniosku, że ciężar badanych substancyj przed i po wykonaniu procesów chemicznych pozostał niezmienny w granicach czułości wagi, wynoszącej 0,03 miligramu.

Wobec tego prawo zachowania materji można uważać za najściślej stwierdzone prawo natury, miano-



wicie za prawo ściśle z dokładnością do  $\frac{1}{10\,000\,000}$  wielkości badanych, podczas gdy np. najdokładniejsze pomiary astronomiczne stwierdziły słuszność newtonowskiego prawa ciężenia zaledwie z dokładnością dochodzącą do  $\frac{1}{5000}$  wielkości mierzonych (stałej ciężenia).

Procesy przemiany stanów skupienia materji można wyrazić symbolicznie wzorami tego rodzaju



lub ogólniej równaniami



w których znak równości oznacza, że ilość materji biorącej udział w danym procesie pozostaje stałą, dodane zaś do tego znaku strzałki wyrażają, że dany proces jest odwracalny, t. j. może zachodzić zarówno w kierunku z prawa na lewo jak i w kierunku odwrotnym.

Zanim przejdziemy do omówienia bardziej złożonych procesów chemicznych we właściwym tego słowa znaczeniu, musimy rozpatrzyć nieco bliżej energetyczną stronę procesów przemiany materji.

#### UWAGI:

##### 1. ZASÓB MATERJI WE WSZECHŚWIECIE.

Od czasów Lavoisiera wiadomo, że podczas wszelkich zmian, jakim poddajemy ciała materjalne, zasób mas tych ciał nie ulega zmianom.

Wynika stąd samo przez się, że zasób materji ważkiej we wszechświecie jest stały i niezmienny. Jeśli tak, to samo przez się nasuwa się pytanie, jak wielki jest ten zasób?

Otóż według obliczeń astrofizyków masa naszego słońca  $= 2 \cdot 10^{33}$  gr, czyli  $2 \cdot 10^{27}$  tonn, masa zaś naszej ziemi  $= 6 \cdot 10^{27}$  gr, czyli  $6 \cdot 10^{21}$  tonn, czyli masa słońca jest 333.000 razy większa od masy ziemi. W naszym układzie planetarnym masa słońca dominuje tak bardzo, że suma mas wszystkich innych planet wynosi zaledwie  $\frac{1}{1000}$  masy słonecznej. O wielkości mas gwiazd, występujących we wszechświecie poza naszym układem planetarnym możemy sądzić tylko w grubym przybliżeniu. Z obserwacyj astronomicznych zdawałoby się wynikać, że liczba gwiazd stałych czyli słońc, znajdujących się we wszechświecie, jest ograniczona. Znany fizyk angielski Lord Kelvin oblicza ich liczbę w przybliżeniu na 100.000.000. Masy owych słońc, zwłaszcza nieco dokładniej poznanych, nie wiele się różnią od masy naszego słońca. Mając to na względzie można w przybliżeniu ocenić sumę wszystkich mas



słonecznych, znajdujących się w dostępnych dla naszego wzroku przestrzeniach kosmicznych na  $10^{42}$  gr, czyli  $10^{36}$  tonn.

## 2. ROZPRASZANIE MATERJI.

Aczkolwiek materja na ziemi absolutnie zginąć nie może, to jednak nie jest wykluczona możliwość, że może ona zginąć dla celów i dążeń ludzkich oraz dla potrzeb życia organicznego to znaczy, że może ona znaleźć się w takim ugrupowaniu, w takim stanie, w którym będzie dla nas zupełnie bezużyteczna.

Od niepamiętnych czasów człowiek szpera w wnętrznościach ziemi i zbiera metale. Corocznie wytapiamy z rud olbrzymie ilości żelaza, duże ilości miedzi, cynku, ołowiu i srebra. Ręka w rękę z czynnością gromadzenia idzie rozpraszanie, a przez to strata wartości tych mas metalowych. Całkowite żelazo wreszcie zamienia się na rdzę, a utworzony w ten sposób tlenek żelaza zostaje dla nas bezpośrednio stracony. Ilości złota i srebra zużywane corocznie w przemyśle na przedmioty ozdobne i na wszelkiego rodzaju pozłacania i posrebrzania, wynoszą tysiące kilogramów. Równie wielkie ilości tych metali zużywa i rozprasza przemysł fotograficzny.

W znacznie większym stopniu występuje ta rozpraszająca działalność ludzka względem węgla i soli kamiennej, z których pierwszy przez spalanie powraca do atmosfery, sól zaś po rozpuszczeniu w wodach wraca do mórz i oceanów.

Siarka z pokładów siarkowych lub z pirytów po przerobieniu na kwas siarkowy, w przeróżnych fabrykach ulega dalszym przemianom i rozpraszaniu. Spójrzmy na zjawiska, występujące na wielką skalę w przemyśle chemicznym, a spostrzeżemy, że morza i oceany stanowią niejako wielki ściek, w którym skupiają się części rozpuszczalne wszelkich produktów przemysłu chemicznego, które uprzednio z tak wielką pracą i trudem otrzymano.

Wskutek zwyrodnienia energii (jej rozpraszania), materja będąca jej podłożem traci swą wartość.

Równoległe z wydobywaniem i koncentracją żelaza z rud idzie rozpraszanie węgla. To co żelazo zyskało na wartości, w znacznie większym stopniu utracił węgiel.

Jedynie procesy na ziemi, które dostarczają nam wciąż nowych ilości wolnej energii chemicznej, mianowicie skupianie węgla w roślinach (proces asymilacji), krążenie wód atmosferycznych, oraz ruchy wiatrów zawdzięczamy świetlnemu i cieplnemu działaniu słońca.

## III. ENERGJA CHEMICZNA.

### 1. CIEPŁO WŁAŚCIWE.

Jeśli wprowadzić wodę lub jakąkolwiek inną substancję w zetknięcie ze źródłem ciepła o wyższej temperaturze, to