

niu (36) mamy 1 g gazu, musimy dla m gramów tegoż samego gazu napisać równanie:

$$pv = mR \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) \quad (37),$$

przyczem R należy wyznaczyć dla jednego grama gazu. Jeśli uważanym gazem będzie powietrze, to musimy zmierzyć objętość i ciśnienie jednego grama powietrza przy temperaturze tającego lodu, wziąć iloczyn obu tych wielkości i pomnożyć go przez $\alpha = \frac{1}{273} = 0,003663$.

Stała R jest oczywiście znana z najdokładniejszych oznaczeń dla jednego grama wszystkich lepiej zbadanych gazów, a więc powietrza, wodoru, azotu i t. p., lecz jej wartość liczebna zależy oczywiście nie tylko od jednostek, w jakich mierzymy ciśnienie p_0 , objętość v_0 , i masę m , lecz i od rodzaju uważanego gazu, to znaczy, iż wartość stałej R jest dla każdego gazu, dla każdej pary inna, równanie więc charakterystyczne w tej jego postaci nie jest dość ogólne.

Lecz z prawa Avogadro'a wiemy, że rozmaite gazy, zarówno pierwiastki jak i ciała gazowe o złożonym składzie chemicznym, przedstawiają gęstość, proporcjonalną do ciężaru cząsteczkowego, co można wyrazić innemi słowy, że jednakowe objętości rozmaitych gazów (przy jednakowym ciśnieniu i jednakowej temperaturze) zawierają jednakową liczbę cząstek.

Chemicy nazywają **gram cząstką**, albo **cząstką gramową**, lub wreszcie **molem** liczbę gramów danego ciała, równą ciężarowi jego cząstki. A więc 2 gramy wodoru stanowią jeden mol wodoru, 18 gramów wody stanowi jeden mol wody, 32 gramy tlenu—jeden mol tlenu i t. p.

Łatwo spostrzedz, że objętość jednego mola gazu jest dla wszystkich gazów ilością stałą w wyniku prawa Avogadro'a, bylebyśmy ją mierzyli zawsze przy jednakowych warunkach ciśnienia i temperatury. I oczywiście naodwrot—ciśnienie, jakie należy wywrzeć na jeden mol jakiegokolwiek gazu przy temperaturze 0° C., aby ten gaz zajął objętość jednego litra, jest także ilością stałą. Ciśnienie to równa się, według najlepszych oznaczeń 22,412 atmosfer. To znaczy, że dwa gramy wodoru (1 mol wodoru) zajmują przy 0° C. objętość jednego litra pod ciśnieniem 22,412 atmosfer, czyli pod ciśnieniem słupa rtęci wysokiego na $22,412 \times 760$ milimetrów (posiadającego temperaturę 0° C., na poziomie morza, pod szerokością 45°). Podobnie 32 gramy tlenu (1 mol tlenu) w tych samych warunkach zajmuje objętość jednego litra i wszystkie inne gazy tak samo.

A więc iloczyn $p_0 v_0$ dla jednego mola jakiegokolwiek gazu jest ilością stałą i oczywiście równą 22,412 atmosfer litrowych ¹⁾.

Żałujemy teraz, że masa m w równaniu charakterystycznym (37) równa się jednemu molowi, i oznaczmy ją przez M , otrzymamy w tem założeniu:

$$pv = MR \left(\frac{1}{\alpha} + t \right).$$

Lecz $R = \alpha R$, zaś $MR = 22,412$, a więc:

$$pv = 22,412 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right).$$

Podstawiając zamiast $\alpha = \frac{1}{273}$ i zamiast $\left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$, równe

mu θ , otrzymujemy ostatecznie, po wykonaniu działania, równanie charakterystyczne dla wszystkich bez wyjątku gazów

$$pv = 0,08207 \theta \quad (38),$$

w którym można stałą ilość zaokrąglić do **0,0821**.

Wzór (38) streszcza więc w sobie trzy prawa przyrody: a mianowicie prawa Boyle'a (Mariotte'a), Charlesa (Gay-Lussaca) i Avogadro i zawiera tylko jeden stały współczynnik.

¹⁾ Wymiar tego iloczynu nie jest już wymiarem ciśnienia [$ml^{-1} t^{-2}$] lecz wymiarem ciśnienia \times objętość, to jest [$ml^{-1} t^{-2} \times ls$] = [$ml^2 t^{-2}$], t. j. wymiarem energii. Przy użyciu litrów i atmosfer jednostką w powyższym iloczynie jest tak zwana po niemiecku *Litratmosphäre*, co po polsku atmosferą litrową nazwaćby można. (Przyp. aut.).

Do wyliczenia stałej w równaniu charakterystycznym gazów służą pierwszorzędne pomiary takich obserwatorów jak Regnault, Jolly, Leduc i lord Rayleigh, które dla ważniejszych gazów podajemy w poniższej tablicy. Wszystkie dane odnoszą się do temperatury 0° C., i ciśnienia 760 mm rtęci u poziomym morza, pod szerokością 45°.

G a z	M (w gramach)	Gęstość (w gramach na 1 cm ³)	Ciśnienie p_0 (w atmosferach)
Wodór	2,016	0,0008988	22,43
Tlen	32,00	0,0014291	22,39
Azot	28,02	0,0012507	22,40
Tlennik azotu	30,01	0,00134265	22,35
Tlenek węgla	28,00	0,0012507	22,44
Tlenek azotu	44,02	0,0019706	22,34
Gaz błotny	16,04	0,00071464	22,44
Amoniak	17,07	0,0007621	22,39

W tablicy tej nie masz powietrza, gdyż atmosfera nasza, będąc mieszaniną, nie ma swego charakterystycznego mola. Jeżeli mol dla powietrza obliczyć przeciętnie z zawartości tlenu i azotu i wziąć liczby znalezione dla powietrza atmosferycznego, to znajdziemy $p_0 = 22,29$, a więc liczbę, wykraczającą swą małością z tablicy. Przyczyna tkwi tu w zanieczyszczeniu powietrza przez bardzo ciężki argon.

50) Jeżeli masa gazu w termometrze gazowym jest m gramów i jeśli ciężar cząstki gazu, użytego w termometrze, (mol) jest M , to wzór (38) przyjmie dla tej masy postać:

$$pv = 0,08207 \frac{m}{M} \theta \quad (39),$$

zupełnie równoznaczny z wzorem (37)

$$pv = mR\theta.$$

Widzimy stąd, że w celu oznaczenia temperatury za pomocą termometru gazowego, należy zmierzyć ciśnienie, p , objętość v , i masę gazu m , to jest aż trzy wielkości, a nadto gaz musi być idealnie czysty, aby M , wprowadzone do rachunku odpowiadało rzeczywistości. Droga więc jest i długa i mozolna. Starano się więc o takie prowadzenie doświadczeń z termometrem gazowym, aby przez odpowiednie urządzenie przyrządu ominąć wszelkie trudne oznaczenia, a mimo to mieć możność znalezienia

$$\theta = \left(\frac{1}{\alpha} + t \right).$$

Jakoż obmyślano nie jedną metodę, upraszczającą i ułatwiającą zadanie, przedewszystkiem zaś w większości postarano się o uniknięcie istotnie niełatwego oznaczenia masy gazu, m . Poniżej podajemy zasady używanych metod.

51) **Termometr o stałej objętości.** Zamknijmy w naczyniu, połączonem z manometrem, pewną ilość gazu. Otoczmy naczynie topniejącym lodem i doprowadźmy rtęć w manometrze do kreski a . Zmierzymy ciśnienie gazu p_0 , niechaj jego nieznana nam objętość będzie v_0 , temperaturę zaś topniejącego lodu oznaczmy przez $\theta_0 = \frac{1}{\alpha} + t_0$. Doprowadź-

my gaz do nowej, wyższej temperatury θ i dolejmy do manometru rtęci, aby dolny jej poziom stanął przy tej samej kresce a . Wtedy objętość gazu będzie taż sama v_0 . Zmierzymy nowe ciśnienie przy temperaturze θ i oznaczmy je przez p . W tych założeniach otrzymamy z równania charakterystycznego związek:

$$pv_0 = p_0 v_0 \frac{\theta}{\theta_0},$$

a stąd:

$$\theta - \theta_0 = t - t_0 = \frac{p - p_0}{p_0} \theta_0 = \frac{p - p_0}{p_0} \left(\frac{1}{\alpha} + t_0 \right) \quad (40).$$

Widzimy więc, że prowadząc w ten sposób obserwacje, omijamy mierzenie objętości i masy, poprzestając jedynie na mierzeniu ciśnienia gazu przy dwóch temperaturach: jednej znanej θ_0 i drugiej badanej, θ .

Tak w głównych zarysach przedstawia się zasada termometru o stałej objętości, który prof. Le Chatelier słusznie radzi nazywać **termometrem o zmiennem ciśnieniu**.

52) **Termometr o stałym ciśnieniu.** W zbiorniku zamykamy pewną ilość gazu m_0 i mierzymy jego ciśnienie p_0

przy temperaturze θ_0 . Ogrzewamy następnie gaz do badanej temperatury, pozwalając aby rozszerzający się gaz uchodził ze zbiornika, innymi słowy, aby i pierwotne ciśnienie p_0 i pierwotna objętość gazu v_0 , pozostały takie same, jakimi były przy temperaturze θ_0 . Oznaczmy nową temperaturę przez θ , a ilość gazu, pozostałego w zbiorniku, przez m . Na podstawie równania charakterystycznego mamy oczywiście:

$$p_0 v_0 \theta_0 m_0 = p_0 v_0 \theta m$$

czyli:

$$1 = \frac{m}{m_0} \cdot \frac{\theta}{\theta_0} = \frac{m}{m_0} \cdot \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha} + t_0}$$

z czego wyprowadzamy:

$$\theta - \theta_0 = t - t_0 = \frac{m_0 - m}{m_0} \left(\frac{1}{\alpha} + t_0 \right) \dots (41).$$

Tego rodzaju kombinację prof. Le-Chatelier radzi nazywać termometrem o masie zmiennej.

53) **Termometr o ciśnieniu i masie zmiennych.** Tego rodzaju kombinacja jest wtedy, gdy część gazu podczas ogrzewania uchodzi ze zbiornika, ale i ciśnienie w trakcie ogrzewania zmienia się także. W tym razie równanie charakterystyczne gazów doprowadza nas do związku:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{m \cdot \theta}{m_0 \cdot \theta_0} = \frac{m}{m_0} \cdot \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha} + t_0},$$

z czego obliczamy:

$$\theta - \theta_0 = t - t_0 = \frac{pm_0 - p_0m}{p_0m} \left(\frac{1}{\alpha} + t_0 \right) \dots (42).$$

54) W trzech poprzedzających metodach niezbędne są zawsze dwie obserwacje przy dwóch rozmaitych temperaturach θ_0 i θ . Edmund Becquerel obmyślił nową metodę, w której dokonywamy dwóch obserwacji przy tej samej temperaturze θ , lecz przy niejednakowych masach gazu w zbiorniku. Postępujemy więc, wedle Becquerela tak: mierzymy ciśnienie gazu p przy temperaturze badanej θ i przy masie gazu w zbiorniku m . Następnie przy tej samej temperaturze wtłaczamy masę gazu do tej samej objętości na inną m' i mierzymy nowe ciśnienie p' . To nam daje możliwość

napisania dwóch równań charakterystycznych dla tej samej temperatury $\theta = \left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$, a mianowicie:

$$pv = mR \left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$$

$$p'v = m'R \left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$$

skąd wyprowadzamy:

$$(p - p')v = (m - m')R \left(\frac{1}{\alpha} + t \right),$$

a więc:

$$t = -\frac{1}{\alpha} + \frac{p - p'}{m - m'} \cdot \frac{v}{R}.$$

Robiąc w naczyniu próżnię, co oczywiście sprowadza i p' i m' do zera, otrzymujemy:

$$t = -\frac{1}{\alpha} + \frac{p}{m} \cdot \frac{v}{R} \dots (43),$$

czyli:

$$\theta = \frac{p}{m} \cdot \frac{v}{R} \dots (44);$$

z wzorów (43) i (44) widzimy, że posługiwanie się tą metodą wymaga uprzednio oznaczenia v i R . Ed. Becquerel nadał swemu przyrządowi nazwę **objętościomierza** (voluménomètre).

55) Opisy powyższych trzech metod oznaczania temperatury zapomocą termometru gazowego mają charakter tylko przybliżony, czysto teoretyczny, gdyż po pierwsze, nie uwzględniają odchyłań gazów od praw Boyle'a i Gay Lussaca, po drugie, nie uwzględniają rozszerzalności naczyń, z których zrobione są zbiorniki termometrów, i nareszcie—po trzecie, nie biorą pod uwagę tej okoliczności, że, po prostu, nie mamy możliwości doprowadzenia całej ilości gazu do badanej temperatury, gdyż zawsze od zbiornika z gazem do manometru musi prowadzić kanał, z konieczności mający w swej części, dochodzącej do manometru temperaturę pokojową, a więc znacznie niższą od mierzonej.

Trzy te okoliczności zmuszają do bardzo subtelnej i szczegółowej analizy przyrządu, zarówno co do jego budowy, jak i co do wpływu odchyłania się gazów od praw Boyle'a i Charlesa.

(C. d. n.)

Różne sposoby mierzenia ilości powietrza,

zasysanego do cylindrów silników spalinowych, kompresorów i t. p.

Przy próbach z silnikami spalinowymi, znaczną trudność przedstawia określenie stosunku ilości powietrza do ilości paliwa, gdyż w tym celu należy zmierzyć ilość powietrza, zasysanego przez ruch tłoka w cylindrze silnika, oraz ilość paliwa.

Podczas gdy określenie ilości paliwa nie przedstawia najczęściej specjalnych trudności, pomiary ilości powietrza, w większości wypadków, nastroczają poważne trudności, z powodu znacznych ilości powietrza, które przez przyrząd, służący do mierzenia, muszą przepływać.

W celu obliczenia ilości przepływającego do cylindra powietrza, używane są następujące sposoby:

1) Dla niewielkich ilości powietrza (przy małych silnikach) wystarcza gazomierz suchy odpowiedniej wielkości, taki, jaki się używa do gazu świetlnego, dla większych ilości powietrza gazomierz potrzebny jest tak wielki, że stosowanie tegoż, z powodu zbyt wielkich kosztów, jest najczęściej niemożliwe. Przy pomiarach zapomocą gazomierza należy uważać, aby ciśnienie powietrza, przy przepływie przez gazomierz, było możliwie stałe; w tym celu stosuje się zwykle dość wielki zbiornik, złożony z dwu części, z których górna, zawieszona na linie i zrównoważona, uszczelnia się przez zawór wodny.

2) *Staby* podał sposób obliczania ilości powietrza, zużytego w cylindrze silnika spalinowego, z ilości tlenu, zawartego w spalinach i w opale; ilości powyższe określa się na

podstawie rozbioru chemicznego spalin i paliwa. Sposób ten jest jednak zbyt niedokładny, różnice tak obliczonego powietrza, w porównaniu do rzeczywiście zużytego, wynoszą do 10%, jeżeli spalanie odbywa się niekompletnie, co zawsze ma miejsce w mniejszym lub większym stopniu w każdym silniku.

3) Prosty sposób mierzenia ilości zużytego powietrza polega na tem, że silnik czerpie powietrze z przestrzeni zamkniętej (zbiornika) o znanej pojemności v ; jeżeli przed rozpoczęciem pomiaru ciśnienie w zbiorniku było p_1 , a temperatura (bezwzględna) T_1 , po upływie zaś czasu t , ciśnienie będzie p_2 i temperatura T_2 ,—to na podstawie znanej zależności termodynamiki:

$$pv = G \cdot R \cdot T$$

możemy napisać równania stanu gazu (powietrza) przed i po ukończeniu pomiaru:

$$p_1 v = G_1 \cdot R \cdot T_1 \quad \text{i} \quad p_2 v = G_2 \cdot R \cdot T_2.$$

Z powyższych równań określimy ilość (wagę) zużytego powietrza:

$$G = G_1 - G_2.$$

W praktyce wykonanie powyższego sposobu jest następujące: zbiornik o znacznej pojemności napełnia się sprężonym powietrzem o ciśnieniu p_1 , odczytywanie temperatury odbywa się zapomocą szeregu termometrów, umieszczonych w różnych miejscach zbiornika z powietrzem; z szeregu temperatur zaobserwowanych oblicza się T_1 jako średnią ary-