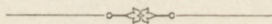


# Uwagi nad ciepłem właściwym przy stałej objętości mieszaniny cieczy i pary.

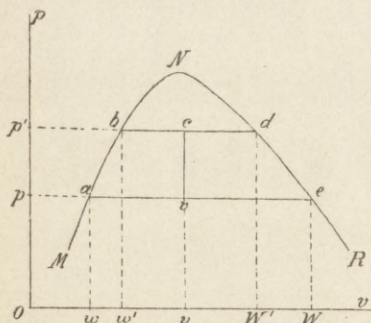
Przez

**K. Olearskiego.**  
(Z jedną ryciną).

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 4 lipca 1892.;  
referował członek Witkowski.



Gdy ogrzewamy ciecz wraz z parą, zachowując objętość stałą wtedy ilość ciepła potrzebną do ogrzania jednostki masy o  $1^{\circ}\text{C}$  można nazwać ciepłem właściwym mieszaniny przy stałej objętości. Ze względu na doniosłość tego ciepła właściwego w teorii maszyn parowych, Zeuner<sup>1)</sup> podał wzór przybliżony do jego obliczania, uzyskany w sposób dość zawiły.



Dwa wzory, różniące się kształtem można otrzymać w następujący sposób, który i z innych względów jest ciekawy: Rysunek przedstawia linię  $MNR$  dającą związek między objętościami cieczy i pary w stanie nasycenia a ciśnieniami (linię ortotermiczną),  $v$  jest objętością do której odnosi się ciepło właściwe  $c_v$ . Ciepło właściwe cieczy (pod ciśnieniem skroplenia) niech oznacza  $m$ ,  $m'$  ciepło wła-

<sup>1)</sup> Zeuner. Grundzüge der mech. Wärmetheorie (1877) pag. 346.

ściwe pary w stanie nasycenia.  $W$  i  $w$  objętości pary i cieczy pod ciśnieniem  $p$ ,  $W'$  i  $w'$  pod ciśnieniem  $p'$ . Napiszmy związek wyrażający zachowanie energii w odniesieniu do cyklu  $abcv$ . Niech  $A$  oznacza równoważnik kaloryczny jednostki pracy;  $L$  i  $L'$  ciepło lotności pod ciśnieniem  $p$  i  $p'$ .

Otrzymamy:

$$A \left\{ \int_w^{w'} pdw + p'(v-w') - p(v-w) \right\} = \int_T^{T'} (m-c) dT + L' \frac{v-w'}{W'-w'} - L \frac{v-w}{W-w}$$

albo, po łatwej zmianie i ze względu, że:  $L = A \cdot T \frac{dp}{dT} (W-w)$ , itd.,

$$A \left\{ (p' - p)v - \int_w^{w'} w \cdot \frac{dp}{dw} \cdot dw \right\} = \\ = \int_T^{T'} (m-c_v) dT + AT' \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T'} (v-w') - AT \frac{dp}{dT} (v-w).$$

Różniczkowanie tego równania względem  $T$  prowadzi do związku:

$$c_v = m + AT \frac{d^2 p}{dT^2} (v-w) - AT \frac{dp}{dT} \frac{dw}{dT} \quad (1)$$

Do tego samego związku doprowadziłyby zastosowanie zasady Carnota do uważanego cyklu.

Gdy ostatni wyraz w równaniu (1) opuścimy, dalej ze względu, że

$$T A \frac{d^2 p}{dT^2} = A \frac{d}{dT} \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) = \frac{d \left( \frac{\rho}{W} \right)}{dT}, \quad (\rho \text{ wewnętrzne ciepło lotn.})$$

otrzymamy związek przez Zeunera podany <sup>1)</sup>.

Zastosowanie zasady równoważności ciepła i pracy mechanicznej do cyklu  $cdev$  prowadzi do związku:

$$A \left\{ (p - p')v - \int_w^{w'} W \frac{dp}{dW} dW \right\} = \int_T^{T'} (c - m') dT + L' \frac{W' - v}{W' - u} - L \frac{W - v}{W - u},$$

różniczkowanie względem  $T$  dalej do:

$$c = m' - AT \frac{d^2 p}{dT^2} (W - v) - AT \frac{dp}{dT} \frac{dW}{dT}. \quad (2)$$

<sup>1)</sup> l. c. str. 348, równanie (267).

<sup>2)</sup> Z odjęcia równania (2) od (1) otrzymać można znany związek między  $m'$  i  $m$



Zeuner wnosił ze związku przez siebie otrzymanego, że  $c_v$  jest zawsze dodatni i większe od ciepła właściwego cieczy, objaśniając to uwagą, że ogrzewanie cieczy i pary przy stałej objętości połączone jest z ulatnianiem. Tymczasem, może nie zawsze, ostatni wyraz w równaniu (1) jest mały, gdyż  $\frac{dp}{dT}$  jest w ogóle znaczne, a  $\frac{dw}{dT}$  tem większe, im temperatura bliższa krytycznej; z drugiej zaś strony można sobie wyobrazić warunki, w których ogrzewanie cieczy i pary, przy stałej objętości całości, jest połączone ze skropleniem części pary. Wyrażenie (2) nie pozwala nawet utrzymywać z góry, że  $c_v$  jest zawsze ujemne i jaśniejsze jeszcze niż (1) okazuje, że wszystko zależy od względnych wielkości dodatnich i ujemnych wyrazów, których sumą jest  $c_v$ .

Dla wody obliczyłem z tablic Zeunera, opartych na pomiarach Regnaulta,  $c_v$  według wzoru (2).

Otrzymałem

$$\begin{array}{ll} \text{dla wody o } 195^\circ\text{C} & c_v = 1 \cdot 10 + 55 \cdot 8 v \\ \text{„ „ } 160^\circ\text{C} & c_v = 1 \cdot 09 + 33 \cdot 7 v \\ \text{„ „ } 100^\circ\text{C} & c_v = 1 \cdot 15 + 9 \cdot 76 v. \end{array}$$

Wartości  $\frac{dW}{dT}$  obliczałem przytem, biorąc różnice wartości  $W$  w podanych tablicach Zeunera dla temperatur: o  $5^\circ\text{C}$  wyższej i o  $5^\circ\text{C}$  niższej od uważanej temperatury i dzieląc tę różnicę przez 10, podobnie  $\frac{d^2p}{dT^2}$ ;  $v$  oznacza objętość kilograma mieszaniny cieczy i pary wyrażoną w metrach sześciennych. Dla niższych temperatur (nawet już dla  $100^\circ\text{C}$ ) wzór (2) nie może służyć do dokładnego obliczenia  $c_v$  z przyczyny, że wartości  $\frac{dW}{dT}$  i  $\frac{d^2p}{dT^2}$  trudno dla tych temperatur z dostateczną dokładnością znaleźć. W granicach temperatur pozwalających obliczyć  $c_v$  dla wody nie znajduje się wartości, które możnaby z pewnością uważać za mniejsze od  $m$ , t. j. ciepła właściwego wody przy tej samej temperaturze.

Dla acetonu przy  $130^\circ\text{C}$  wzór (2) daje:

$$c_v = 0 \cdot 65 + 24 \cdot 8 v.$$

Nie znam pomiaru ciepła właściwego acetonu o tak wysokiej temperaturze, wynika jednak z pomiarów dla niższych temperatur<sup>1)</sup> że ciepło to jest prawdopodobnie większe od 0·65.

<sup>1)</sup> Landolt Physik. Tab. z r. 1883 str. 184.

Wreszcie z pomiarów Andreeffa<sup>1)</sup> znaleźć można  $\frac{dw}{dt}$  dla kwasu węglowego i użyć wzoru (1) do obliczenia  $c_v$ . Wynika dla 0°C

$$c_v = m - 0.730 + AT \left( \frac{d^2 p}{dT^2} (v - w) \right)$$

co okazuje, że dla bardzo małych  $v - w$ ,  $c_v$  może być znacznie mniejsze od  $m$ .

Przy temperaturach bliskich krytycznej, może zatem ogrzewanie cieczy i pary przy stałej objętości być połączone ze skraplaniem pary.

Wyobraźmy sobie taką mieszaninę (w przeważnej części zawierającą ciecz) zamkniętą w naczyniu i ogrzewaną, dopóki para zupełnie się nie skropi. Pomiar ciepła dostarczonego mógłby, według powyższych wzorów, służyć do znalezienia  $m$  i  $m'$ .

Z zastosowania zasady zachowania energii i zasady Carnota do cyklu  $aNR$  można okazać związku między ciepłem lotności, temperaturą i ciśnieniem.

---

<sup>1)</sup> Andreeff. Ann. der Chem. u. Pharm. 110, 1859.