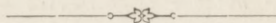


O rozprężaniu adiabatycznym w pobliżu stanu krytycznego.

Przez

Władysława Natansona.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. z d. 1. kwietnia 1895 r.



Clausius i Rankine już w roku 1850-ym rozpoczęli budowę teorii zjawisk adiabatycznych, jakie odbywać się mogą w układach, złożonych z cieczy, z pary lub z cieczy i z pary. Badaniom Cazina i Hirna zawdzięczamy doświadczone stwierdzenie niektórych wniosków, wynikających z tej teorii. Nakoniec Duhem¹⁾ i Raveau²⁾, w niedawno ogłoszonych, nader interesujących rozprawach, poprowadzili ją dalej, rozszerzając zakres rozumowania aż do wysokości temperatury krytycznej. Mamy zamiar dotknąć niektórych stron tego zagadnienia w rozprawie niniejszej i okazać zarazem, że prawa Termodynamiki pozwalają wyjaśnić zupełnie zjawiska, jakie spostrzegł Olszewski³⁾, rozprężając adiabatycznie wodór, oziębiony do temperatury -211°C ; że nadto upoważniają do dalszych oczekiwań, dotyczących się przebiegu zjawisk adiabatycznych w okolicach stanu krytycznego.

¹⁾ Duhem, *Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*; tom I, Nr. 5, str. 83—105. *Journal de Physique*. (3), tom I, str. 470.

²⁾ Raveau, *Journal de Physique* (3), tom I, str. 461.

³⁾ Olszewski, *Rozprawy W. M. P. Akad. Umiej.*, tom XXIII, str. 385. *Philosophical Magazine*, Febr. 1895, str. 202. Por. pracę „O temperaturze krytycznej wodoru“, *Rozprawy W. M. P. Akad. Umiej.*, tom XXVII, str. 374.

§. 1. Streśmy krótko zasady teorii, rozwiniętej przez wyżej przytoczonych badaczy. Wystawmy sobie układ, złożony z masy m cieczy i z masy M pary. Uważajmy każdą z tych mas za doskonale jednolitą, zaniebując tym sposobem właściwości, objawiające się w zjawiskach kapilarnych lub spokrewnionych z kapilarnymi. Oznaczmy temperaturę bezwzględną, która ma być jednakowa w układzie, przez T ; ciśnienie ogólnie przez p , ciśnienie zaś nasycenia przez P ; objętość jednostki masy oznaczmy przez w dla cieczy, przez W dla pary; entropią jednostki masy przez σ dla cieczy, przez Σ dla pary. Przez V i przez S oznaczmy objętość i entropią całkowitego układu, o masie $m + M$. Będziemy mieli równania następujące przemiany termodynamicznej elementarnej odwracalnej:

$$dV = (W - w) dM + \left(m \frac{dw}{dT} + M \frac{dW}{dT} \right) dT, \quad (1)$$

$$dQ = T(\Sigma - \sigma) dM + T \left(m \frac{d\sigma}{dT} + M \frac{d\Sigma}{dT} \right) dT, \quad (2)$$

gdzie dQ oznacza elementarną ilość ciepła, pochłoniętą przez układ podczas przemiany, operator zaś d/dT oznacza

$$\frac{d}{dT} = \frac{\partial}{\partial T} + \frac{dP}{dT} \frac{\partial}{\partial p}. \quad (3)$$

Oznaczmy przez L ciepło parowania, obliczone na jednostkę masy. Załóżmy dalej

$$T \frac{d\sigma}{dT} = \gamma; \quad T \frac{d\Sigma}{dT} = \Gamma; \quad (4)$$

γ będzie ciepłem właściwym cieczy w stanie nasycenia, Γ będzie ciepłem właściwym pary w stanie nasycenia. Wprowadzenie tych dwóch pojęć jest niezmierną zasługą Clausiusa i Rankine'a. Zamiast równania (2) możemy napisać następujące:

$$dQ = L dM + (m\gamma + M\Gamma) dT. \quad (5)$$

Wprowadźmy dalej wielkość A , przez którą rozumiemy:

$$A = \frac{(m + M) \gamma}{(m\gamma + M\Gamma)(W - w) - L \left(m \frac{dw}{dT} + M \frac{dW}{dT} \right)}. \quad (6)$$

Udowodnimy łatwo, że wielkość A jest zawsze dodatnia, jeśli przyjmiemy założenie p. Raveau, według którego ciepła właściwe w obję-

tości stałej pozostają skończone w punkcie krytycznym. Odsyłamy czytelnika w tym względzie do drugiej z pomiędzy powołanych prac p. Duhema.

Uważajmy teraz przemianę elementarną nie dowolną, lecz adiabatyczną; dla takiej przemiany mamy $dQ=0$, z równań (1), (5) i (6) znajdziemy przeto

$$(7) \quad \left(\frac{dM}{dV}\right)_s = A \frac{m\gamma + M\Gamma}{(m + M)\gamma}.$$

Wprowadźmy znak λ dla oznaczenia stosunku, który jest funkcją temperatury,

$$(8) \quad \frac{\gamma}{\gamma - \Gamma} = \lambda;$$

oznaczymy dalej przez l stosunek masy pary, obecnej w układzie, do łącznej masy układu:

$$(9) \quad l = \frac{M}{m + M}.$$

Będziemy nazywali l stopniem odparowania, różnicę zaś $1-l$ stopniem skroplenia. Uważajmy diagramat termodynamiczny, biorąc, jak zwykle, wartości V za odcięte, wartości p za rzędne. Poprowadźmy na diagramacie tym linie, które odpowiadałyby wartościom stosunku l stałym; linie takie będziemy nazywali izopsychrami. Izopsychra $l=0$ oraz izopsychra $l=1$ tworzą wspólnie znaną linią graniczną zupełnego skroplenia, względnie odparowania, którą (za p. Raveau) nazywać będziemy linią nasycenia. Przy pomocy wielkości l i λ piszemy zamiast (7)

$$(10) \quad \left(\frac{dM}{dV}\right)_s = A \left(1 - \frac{l}{\lambda}\right)$$

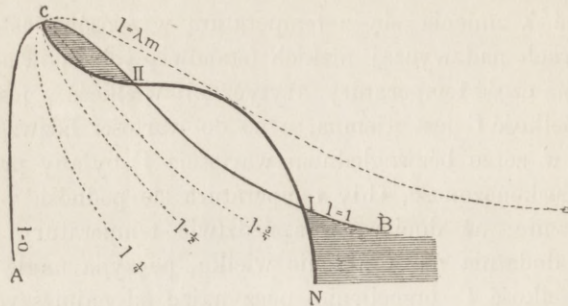
i z równania (10) wyprowadzamy wnioski następujące. W każdej temperaturze styczną do adiabaty jest izopsychra ta, dla której $l=\lambda$; mianowicie styczną w miejscu, które odpowiada danej temperaturze. Wszystkie izopsychry, znajdujące się na diagramacie termodynamicznym po stronie prawej względem izopsychry $l=\lambda$, przecinają się z adiabatami w miejscach, odpowiadających danej temperaturze; a mianowicie przecinają się tak, że, posuwając się po adiabatcie od miejsca przecięcia w kierunku objętości rosnących, schodzimy poniżej przeciętej izopsychry. Wszystkie izopsychry, znajdujące się na diagramacie po stronie lewej względem izopsychry $l=\lambda$, przecinają się z adiabatami w miejscach, odpowiadających danej temperaturze; a mianowicie prze-

cinają się tak, że, posuwając się po adiabatcie od miejsca przecięcia w kierunku objętości rosnących, pozostajemy powyżej przeciętej izopsychry. Innemi słowy: na prawo od izopsychry $l = \lambda$ mamy skraplanie się, na lewo zaś mamy odparowywanie, jako wynik rozprężania adiabatyicznego.

Wielkość λ zmienia się z temperaturą w sposób następujący. — W temperaturach nadzwyczaj niskich (stanowiących, powiedzmy, nadzwyczaj drobną część temperatury krytycznej) wielkość γ jest skończona i dodatnia, wielkość Γ jest ujemna, a co do wartości bezwzględnej bardzo znaczna; w zerze bezwzględnej wartością Γ byłaby prawdopodobnie ujemna nieskończoność. Gdy temperatura się podnosi, γ zmienia się nader nieznacznie, aż dopiero w sąsiedztwie temperatury krytycznej, w której jest dodatnia nieskończoność wielka, poczynają się szybko zwiększać. Wielkość Γ , przeciwnie, poczynając od najniższych temperatur zmniejsza się w wartości bezwzględnej i staje się zerem w pewnej temperaturze T^* , którą nazwiemy pierwszym punktem zwrotu; ponad tą temperaturą jest dodatnia, ale wciąż znacznie mniejsza od współczesnej wartości γ . Po nad temperaturą T^* wielkość Γ rośnie z początku, następnie przebywa największość, maleje i staje się równa zeru po raz wtóry w temperaturze T^{**} , którą nazwiemy drugim punktem zwrotu; powyżej jest znowu ujemna, w wartości bezwzględnej szybko się zwiększa i w temperaturze krytycznej staje się ujemną nieskończonością wielką. Jednakowoż (jak wykazał p. Raveau) jest rzeczą wysoce prawdopodobną, że stosunek γ/Γ osiąga wartość -1 w punkcie krytycznym. Stąd wynikałoby zatem, że stosunek λ w zerze bezwzględnej prawdopodobnie jest zerem, następnie rośnie aż do wartości jedności, którą osiąga w pierwszym punkcie zwrotu; dalej jest większy od jedności; w pewnej temperaturze, zawartej pomiędzy pierwszym a drugim punktem zwrotu, przebywa największość, którą oznaczymy przez λ_m ; dalej maleje i w temperaturze T^{**} staje się po raz wtóry równy jedności. Dalej jeszcze maleje i w punkcie krytycznym osiąga najprawdopodobniej wartość $\frac{1}{2}$. Narysujmy na diagramacie (Fig. 1), na którym AcB jest graniczną linią nasycenia, szereg izopsychr; narysujmy mianowicie nietylko te izopsychry, które odpowiadają wartościom l mniejszym od jedności ($l = \frac{1}{4}$, $l = \frac{1}{2}$, $l = \frac{3}{4}$) i które przeto wyrażają stany możliwe, lecz również izopsychry fikcyjne, dla których stopień odparowania l jest większy od jedności, które wyrażają przeto stany niemożliwe. Zbudujmy dalej linią (cN na diagramacie), która jest miejscem geometrycznym punktów styczności izopsychr z adiabatami i którą nazwiemy linią neutralną. Z twierdzeń poprzedzających wy-

nika, że linia neutralna przecina graniczną linię nasycenia w dwóch punktach zwrotu (I i II na rysunku) i że dotyka swą wypukłością

Figura 1.

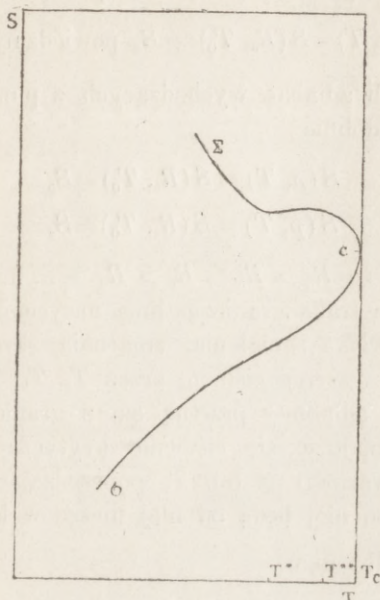


izopsychry fikcyjnej, dla której jest $l = \lambda_m$. Linia neutralna dzieli na dwie części cały obszar diagramatu, położony pod izotermą krytyczną. Na prawo od linii neutralnej wynikiem rozprężania adiabatycznego powinno być skraplanie się, na lewo — odparowywanie. Gdyby można było mówić o wartościach ujemnych dla masy cieczy, lub dla masy pary, zawartej w układzie, wówczas izopsychry $l > 1$ lub izopsychry $l < 0$ nie byłyby fikcyjne i skraplanie się lub odparowywanie, według powyższego prawa, towarzyszyłyby wszędzie rozprężaniu adiabatycznemu. W istocie rzeczy możliwość reakcyi ograniczona jest do dziedziny spólistnienia cieczy i pary, oddzielonej od reszty diagramatu linią nasycenia; skraplanie się zatem np. odbywa się w częściach tej dziedziny, które zacieniowano na rysunku. Linią neutralną (w dziedzinie spólistnienia cieczy i pary) poprowadził p. Raveau w powołanej pracy.

Na zasadzie równań (4) możemy utworzyć obraz zmian, którym ulega entropia jednostkowa cieczy lub pary, w stanie nasycenia, ze zmianą temperatury. Podobnie jak krzywe, wyrażające zależność objętości granicznej od ciśnienia nasycenia, dla cieczy i dla pary, schodzą się ze sobą w punkcie krytycznym i stanowią spólnie graniczną linię nasycenia na diagramacie (pV), podobnie schodzą się w punkcie krytycznym krzywe, wyrażające zależność entropii granicznej od temperatury, dla cieczy i dla pary, i stanowią spólnie linię graniczną na diagramacie (TS). Entropia graniczna cieczy σ rośnie wciąż z temperaturą; $d^2\sigma/dT^2$ jest zapewne ujemna przy niskich temperaturach, natomiast w sąsiedztwie temperatury krytycznej jest dodatnia i nader znaczna. Entropia graniczna pary Σ maleje szybko od nader znacznych wartości, jakie ma

w temperaturach niskich; w pierwszej temperaturze zwrotu T^* przebywa najmniejszość, rośnie stosunkowo powoli do drugiej temperatury

Figura 2.



zwrotu T^{**} , w której przebywa największość, następnie zaś szybko maleje aż do temperatury krytycznej, gdzie spotyka się z wartością graniczną ciekłej entropii. Przebieg tych zmian jest uwidoczniiony na rysunku 2-im.

§. 2. Przypuśćmy teraz, że mamy gaz w początkowej pewnej temperaturze T_0 , wyższej niż temperatura krytyczna; i że oziębiamy go za pomocą rozprężania adiabatycznego do temperatury krytycznej i niżej. Jakie zjawiska powinniśmy wówczas spostrzegać? Doświadczenia, wykonane przez prof. Olszewskiego nad wodorem, mogą nam tu służyć za przykład; lecz rozumowanie nasze będzie całkiem ogólne.

Jest rzeczą oczywistą, że, rozprężając gaz adiabatycznie, poruszamy się na diagramacie termodynamicznym wzdłuż linii adiabatycznych, w kierunku objętości rosnących; i że punkty wyjścia tych adiat leżą

wszystkie na izotermie T_0 . Przypuśćmy, że rozpoczynamy rozprężanie od ciśnień większych lub mniejszych, które z kolei oznaczamy przez R_a, R_b, R_c, R_d i t. d. Gaz w temperaturze T_0 i pod ciśnieniem R_a ma pewną (jednostkową) entropią, którą oznaczymy przez $S(R_a, T_0)$; zatem równaniem adiabaty, wychodzącej z punktu początkowego (R_a, T_0) , będzie:

$$(11) \quad S(p, T) = S(R_a, T_0) = S_a \text{ powiedzmy.}$$

Równania następnych adiabat, wychodzących z punktów początkowych następnych, będą podobnie

$$(12) \quad S(p, T) = S(R_b, T_0) = S_b$$

$$(13) \quad S(p, T) = S(R_c, T_0) = S_c$$

i t. d. Przypuśćmy, że $R_a > R_b > R_c > R_d > \dots$. Zapytujemy teraz, gdzie adiabaty nasze trafią graniczną linią nasycenia? gdzie zatem oczekiwać możemy zjawiska zamglenia, zmącenia, skroplenia? Oznaczmy przez Q_a, Q_b, Q_c, \dots szereg ciśnień, przez T_a, T_b, T_c, \dots szereg temperatur, w których adiabaty przetną się z graniczną linią nasycenia. W tych szeregach znajdzie się ciśnienie krytyczne i temperatura krytyczna; wszystkie wartości Q lub T , poprzedzające krytyczną $Q_c = P_c$ i T_c i następujące po niej będą od niej niższe w każdym szeregu.

Będziemy mieli zatem

$$(14) \quad \sigma(Q_a, T_a) = S_a$$

$$(15) \quad \sigma(Q_b, T_b) = S_b$$

$$(16) \quad \sigma(Q_c, T_c) = \Sigma(Q_c, T_c) = S_c$$

$$(17) \quad \Sigma(Q_d, T_d) = S_d \text{ i t. d.}$$

Wystawmy sobie dwie nieskończenie bliskie adiabaty, odpowiadające np. wartościom S oraz $S + \delta S$ entropii; przetną one linią graniczną nasycenia w temperaturach T i $T + \delta T$ powiedzmy, pod ciśnieniami Q oraz $Q + \delta Q$ powiedzmy; i będziemy mieli

$$(18) \quad \delta S = \left(\frac{dS}{dT} \right) \delta T = \frac{G}{T} \delta T;$$

$$(19) \quad \delta Q = \left(\frac{dP}{dT} \right) \delta T,$$

gdzie za G należy podstawić bądź γ , bądź Γ , zależnie od tego, czy linią graniczną przecinamy po stronie cieczy, czy po stronie pary.

Przypuśćmy, że zachowanie się gazu w temperaturze początkowej T_0 nie różni się znacznie od zachowania się gazów doskonałych ¹⁾. Mamy w takim razie, oznaczając przez S_0 , przez C i przez c pewne stałe,

$$S = C \log T_0 - c \log R + S_0 \quad (20)$$

zatem

$$\delta S = -c \frac{\delta R}{R} \quad (21)$$

a przeto z (18) i (19) wynika

$$\frac{\delta Q}{\delta R} = - \frac{cT \frac{dP}{dT}}{RG} \quad (22)$$

Z tego wzoru możemy poznać, jak zmieniają się ciśnienia Q , gdy, zmieniając początkowe ciśnienia R , posuwamy się od jednej adiabaty do drugiej. W punkcie krytycznym mamy

$$\gamma = +\infty; \quad \Gamma = -\infty; \quad \left(\frac{dP}{dT}\right) \text{ jest skończona}; \dots \quad (23)$$

zatem w punkcie krytycznym $\delta Q/\delta R$ przechodzi przez wartość zero. Nazwijmy adiabatą krytyczną tę adiabatę, która trafia w punkt krytyczny i która rozpoczyna się (przypuśćmy) od początkowego ciśnienia R_c . Posuwajmy się od adiabaty krytycznej do tych, które odpowiadają początkowym ciśnieniom R_1 większym od R_c ; ciśnienia Q_1 , pod którymi wkraczamy pod linię graniczną, zmieniają się według wzoru

$$\frac{\delta Q_1}{\delta R_1} = - \frac{c T_1 \left(\frac{dP}{dT}\right)_1}{R_1 \gamma} \quad (24)$$

t. j. zmniejszają się, gdy R_1 rosną; wkraczamy tu pod linię graniczną po stronie cieczy: pomimo to zamglenie pojawi się dopiero pod ciśnieniem Q_1 , albowiem wyżej płyn, choć był cieczą, był jednorodny. Zamglenie będzie tutaj wynikiem utworzenia się pierwszych kropelek pary. Posuwajmy się od adiabaty krytycznej do tych, które odpowiadają po-

¹⁾ Ażeby zaraz tutaj ocenić, o ile usprawiedliwione jest założenie to dla doświadczeń prof. Olszewskiego nad wodorem, odwołajmy się do prawa zgodności termodynamicznej. Temperatura T_0 wynosiła -211°C ., czyli 62 stopnie. Temperatura krytyczna wodoru leży około -232°C ., więc koło 41 stopnia. A zatem zachowywanie się wodoru w -211°C . musi być podobne, jak np. zachowywanie się bezwodnika węglowego w temperaturze $+187^\circ\text{C}$.

czątkowym ciśnieniom R_2 , mniejszym od R_c ; ciśnienia Q_2 , pod którymi wkraczymy do dziedziny spólistnienia cieczy i pary, zmieniają się według wzoru

$$(25) \quad \frac{\delta Q_2}{\delta R_2} = - \frac{c T_2 \left(\frac{dP}{dT} \right)_2}{R_2 \Gamma};$$

między temperaturą krytyczną a drugą temperaturą zwrotu Γ jest ujemna, zatem Q_2 zmniejszają się, gdy R_2 maleją; wkraczymy tu do dziedziny spólistnienia cieczy i pary po stronie pary. W drugim punkcie zwrotu $\delta Q_2/\delta R_2$ jest nieskończenie wielka; pomiędzy drugim a pierwszym punktem zwrotu Q_2 rosną, gdy R_2 się zmniejszają. Ciśnienia te Q_2 w odstępnie pomiędzy T^{**} a T^* nazywać będziemy ciśnieniami H . W pierwszym punkcie zwrotu $\delta Q_2/\delta R_2$ jest znowu nieskończona; narazie poniżej temperatury T^* ciśnienia Q_2 (które będziemy w tym odstępnie nazywali ciśnieniami K) znowu maleją, gdy ciśnienia R_2 zmniejszają się wciąż coraz bardziej. Por. rys. 3-ci.

Przypuśćmy teraz, że przyrosty δR bierzemy stale jednakowe (jak to czynił prof. Olszewski); a zatem $\delta R_1 = \delta R_2$. Porównajmy szybkości, z jakimi spadają ciśnienia spotkania z linią graniczną po dwu stronach punktu krytycznego; więc ciśnienia Q_1 po lewej, ciśnienia Q_2 po prawej stronie tego punktu. Utwórzmy δQ_1 i δQ_2 w takich miejscach, ażeby było $T_1 = T_2$; wówczas, według równań (24) i (25),

$$(26) \quad \frac{\delta Q_1}{\delta Q_2} = \frac{R_2 \Gamma}{R_1 \gamma}.$$

W punkcie krytycznym stosunek Γ/γ staje się $= -1$, a więc i $\delta Q_1/\delta Q_2$ staje się tam równy -1 ; czego należało oczekiwać. Schodząc niżej, widzimy, że Γ dąży nadzwyczaj szybko do zera (wciąż będąc ujemną), γ zaś jest dużą dodatnią wielkością. Nadto i R_2 staje się mniejsze i coraz mniejsze od R_1 . A zatem widzimy, że stosunek $\delta Q_1/\delta Q_2$ musi zdążać szybko od wartości -1 (jaką ma w punkcie krytycznym) ku wartości zero, którą osiąga w temperaturze zwrotu drugiej T^{**} . W pobliżu tej temperatury zmiany ciśnienia Q_2 stają się nieskończenie szybsze od odpowiadających im zmian ciśnienia Q_1 . Teoretyczny ten wynik wyjaśnia zupełnie, dlaczego prof. Olszewski dostrzegał skraplanie się pod ciśnieniem 20 atm., dopóki ciśnienie początkowe R było większe od 80 atm.; natomiast, biorąc mniejsze początkowe ciśnienia, dostrzegał skraplanie pod ciśnieniem 18, 16 i t. d. atmosfer (R o z p r a w y W. M. P. A k a d. U m i e j., tom XXIII, str. 387). Ciśnienie 80 atm. jest tu powyższem ciśnieniem R_c , ciśnienie 20 atm. — ciśnieniem krytycz-

nem P_c lub Q_c ; adiabaty, idące od ciśnień początkowych większych niż 80 atm., przecinały linię graniczną po lewej stronie punktu krytycznego (ciśnienia Q_1); adiabaty, idące od ciśnień początkowych mniejszych, przecinały tę linię po prawej tegoż punktu (ciśnienia Q_2); zmiany zaś δQ_1 są nieporównanie mniejsze od zmian δQ_2 już w niezbyt znacznej odległości od punktu krytycznego. Załóżmy np., dla uzyskania ilustracji liczbowej, że adiabaty, dla których $R_1=90$ atm. oraz $R_2=70$ atm., przecinają linię graniczną w temperaturze tej samej $T_1=T_2$ i że mamy tam np.

$$\Gamma = -0,05 \gamma. \quad (27)$$

Ponieważ δQ_2 wynosiła 2 atm., przeto wypada z (26) i (27), że

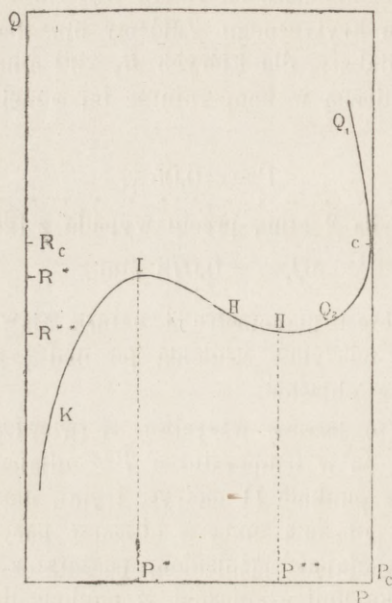
$$\delta Q_1 = -0,078 \text{ atm.}, \quad (28)$$

gdy tymczasem budowa manometru i natura zjawiska nie pozwalały posunąć dokładności odczytań ciśnienia po nad $\frac{1}{2}$ atm., jak nas prof. Olszewski był łaskaw objaśnić.

Lecz nie jest to jeszcze wszystko. Z twierdzeń, udowodnionych w §. 1-ym, wynika, że w temperaturze T^{**} adiabata dotyka linii granicznej nasycenia (w punkcie II na rys. 1-ym), dotyka jej mianowicie od zewnątrz, będąc położona sama w obszarze pary jednolitej. Wszystkie adiabaty, odpowiadające ciśnieniom początkowym mniejszym, niż ta, która dotyka linii granicznej w punkcie drugim zwrotu, będą przebiegały w obszarze pary jednolitej i nie wkroczą do dziedziny współistnienia cieczy i pary, chyba, być może, pod ciśnieniem K , odpowiadającym temperaturze niższej od pierwszej temperatury T^* . Z drugiej strony adiabaty, odpowiadające ciśnieniom początkowym większym niż adiabata, dotykająca linii granicznej w punkcie drugim zwrotu, przecięwszy raz linię graniczną pod ciśnieniem Q , muszą przeciąć ją po raz wtóry, pod ciśnieniem powiedzmy H ; albowiem pomiędzy punktami II a I adiabaty wychodzą z dziedziny cieczy i pary na zewnątrz. A zatem rozprężanie według tych adiabat, doprowadzwszy do zmacenia pod ciśnieniem Q , w dalszym przebiegu doprowadza płyn do zupełnej znów jednolitości pod ciśnieniem H . Ciśnienia H , wprost przeciwnie niż ciśnienia Q , są tem większe, im początkowe ciśnienia R są większe. Zaczynają się one od ciśnienia P^* , t. j. od ciśnienia nasycenia, odpowiadającego pierwszemu punktowi zwrotu i dochodzą aż do ciśnienia P^{**} , t. j. do ciśnienia nasycenia, odpowiadającego drugiemu punktowi zwrotu. Na rys. 3-im uwydatniono przebieg ciśnień Q , H , K (które wzięto za odcięte); ciśnienia R wzięto za rzędne. (Należy dodać, że rozumowanie nasze nie stosowałooby się w razie, gdyby wydzieliła się z układu znaczniejsza

masa cieczy i osiadła na dnie pod działaniem ciężkości; lecz stosuje się ono do mgły, do z m a c e n i a, które wynikają z obecności drobnych

Figura 3.



ciekłych kropelek). Rozumiemy teraz, dlaczego prof. Olszewski dostrzegł zazwyczaj pojawianie się i natychmiastowe znikanie zamglenia, czyli, jak się wyraża, „zagotowanie się“ gazu. Znikanie ciekłych kropelek tłumaczymy sobie nie napływaniem ciepła z otoczenia, lecz raczej dalszem działaniem ekspansyi, która doprowadzała gaz nader prędko od ciśnienia Q pojawienia się mgły do ciśnienia H zniknięcia jej napowrót.

Stąd jeszcze wynika, że ciśnienia 18 atm., 16 atm. i t. d., które prof. Olszewski spostrzegał w chwili zagotowania, mogły być właściwie nie powyższemi naszymi ciśnieniami Q_2 , lecz pewnemi pośrednimi ciśnieniami pomiędzy Q_2 a odpowiedniami ciśnieniami H . Jeśli tak, tedy raptowne zmniejszanie się pod punktem krytycznym owych „ciśnień zagotowania“ jest jeszcze łatwiej zrozumieć.

§. 3. Lecz jak położone są dla wodoru temperatury zwrotu, pierwsza i druga? Na to pytanie próżno byłoby szukać pewnej odpowiedzi. Pozwalamy sobie wyrazić domniemanie, że temperatury zwrotu są, być może, w pierwszym przynajmniej przybliżeniu, tem per a tu

rami odpowiadającymi sobie, czyli, na skalach specyficznych, jednakowemi, zgodnemi. Oznaczmy przez τ^* stosunek temperatury pierwszej zwrotu T^* do temperatury krytycznej; mamy wówczas dla następujących ciał następujące wartości τ^* , które wyliczyliśmy według wartości Γ , podanych przez następujących uczonych:

Woda (według Clausius'a)	$\tau^* > 0,74$
Siarek węgla (według Duhema)	$\tau^* > 0,79$
Aceton (według Cazina)	$\tau^* = 0,92$
Eter siarczany (według Clausius'a)	$\tau^* < 0,59$
Benzol (według Duhema).	$\tau^* = 0,66$
„ (według Cazina)	$\tau^* = 0,67$
„ (według Dupré-go)	$\tau^* = 0,70$
Chloroform (wedł. Cazina i Duprégo)	$\tau^* = 0,74$
„ (według Duhema)	$\tau^* = 0,65$
Chlorek węgla (według Duhema)	$\tau^* = 0,71$
„ (wedł. Cazina i Duprégo)	$\tau^* = 0,72$

Wiele z pomiędzy tych liczb jest bardzo niepewnych. Gdybyśmy przypuścili, że τ^* wynosi 0,75 dla wodoru, otrzymalibyśmy temperaturę -242°C ., jako pierwszy punkt zwrotu; a zatem temperaturę nader bliską domniemanego punktu wrzenia wodoru (zob. pracę naszą „o temperaturze krytycznej wodoru“). Drugi punkt zwrotu musiałby być położony pomiędzy temperaturami -242°C . a krytyczną, która jest prawdopodobnie bardzo niedaleka od -232°C .

