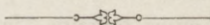


O oziębianiu się powietrza wskutek rozprężenia nieodwracalnego

przez

Augusta Witkowskiego.

~~~~~  
Wniesiono na posiedzeniu dnia 12. lipca 1898 r.



1. Pośród rozmaitych dróg nieodwracalnych, jakimi gaz zgęszczony można sprowadzić do mniejszego ciśnienia, dwie zasługują na dokładniejsze zbadanie, tem więcej, że badanie to może być wykonane na podstawie li tylko statycznych pomiarów własności gazu.

Pierwsza z tych dróg odpowiada dawnym doświadczeniom Joulea, z r. 1845. Gaz zgęszczony w zbiorniku metalowym rozprężał się w próżnię, t j. w drugi zbiornik, z którego poprzednio usunięte było powietrze. Przyjmijmy na razie, że ściany obydwu zbiorników są nieprzenikliwe dla ciepła. Natenczas, po ustaleniu się równowagi dynamicznej i cieplnej, okaże się, że temperatura gazu końcowa będzie wogóle różna od początkowej — podniesie się lub opadnie, zależnie od warunków. Doświadczenia Joulea nie wykazały wprawdzie żadnej zmiany cieplnej; dzisiaj wiemy jednak na pewne, że ten wynik ujemny należy przypisywać tylko niedostatecznej czułości przyrządu, którym Joule się posługiwał<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Początkowa prężność powietrza wynosiła 22 atm., po rozprężeniu spadała do 11 atm. W tych warunkach powietrze oziębia się prawie o 3°, jak to naprzód obliczył Lord Kelvin (Math. and phys. papers. Vol. I. Thermal effects of fluids in motion), na-



Metodę mierniczą, nierównie czulszą od powyższej, a zmierzającą do tegoż samego celu, do wyznaczenia tak zwanej pracy wewnętrznej w gazach, wynalazł Lord Kelvin.

Doświadczenia wykonane tą metodą przez Kelvina, wspólnie z Joulem są powszechnie znane. Gaz zgęszczony przepędza się, jak wiadomo, stałym prądem, przez rurę, w której znajduje się zatyczka ze zbitej waty, albo jakakolwiek inna przegroda, stawiająca prądowi znaczny opór wskutek tarcia. Przyjmiemy i tu, że ściany rury są nieprzenikliwe dla ciepła. Doświadczenie polega na wymierzeniu różnicy temperatur gazu,  $\delta t$ , po obu stronach przegrody, tudzież odpowiedniej różnicy ciśnień,  $\delta p$ .

Kelvin i Joule znaleźli, że powietrze atmosferyczne oziębia się wyraźnie podczas przejścia przez przegrodę. Zmiany temperatury, dostrzeżone w tych doświadczeniach, można było wyrazić empirycznym wzorem:

$$\delta t = 0,275 \left( \frac{273}{t} \right)^2 \frac{\delta p}{A},$$

w którym  $t$  oznacza temperaturę bezwzględną gazu,  $A$  ciśnienie jednej atmosfery<sup>1)</sup>. Stosunek zmiany temperatury do spadku ciśnienia, był niezależny od wartości ciśnienia samego, jak to okazuje wzór powyższy, ważny zresztą tylko w granicach stosowanych ciśnień (5—6 atm.), i temperatur (od temperatury zwyczajnej, do niespełna + 100°).

Inne gazy, badane przez Kelvina i Joulea zachowywały się podobnie jak powietrze, z wyjątkiem wodoru, który ogrzewał się wskutek rozprężenia.

2. Sposób zastosowany przez Kelvina jest to drugi przypadek nieodwracalnego rozprężania się gazów, którym zamierzam zająć się w niniejszej pracy. Wyobraźmy sobie długą rurę, nieprzenikliwą dla ciepła, zatkaną szeregiem przegród dziurkowatych. Przyjmijmy, że gaz zgęszczony rozpręża się wśród powolnego przepływu przez taką rurę, poczynając pewnem wysokiem ciśnieniem początkowem stałem, a kończąc na innem, dowolnem ciśnieniu niższem, również stałem. Chodzić nam będzie o znalezienie szeregu temperatur, które gaz przyjmuje podczas przejścia przez wszystkie ciśnienia pośrednie, jakoteż o temperaturę jego końcową.

stępnie v. d. Waals (Contnuität des gasf. und flüss. Zust. p. 119). Zmiana temperatury tego samego rzędu wypada także z moich rachunków, podanych w niniejszej pracy. Wpływ tego oziębienia na kalorymetr, w którym stały zbiorniki Joulea wynosił zaledwie kilka tysięcznych stopnia.

<sup>1)</sup> Encyclopaedia britannica, wyd. 9. artykuł „Heat“.



Wiadomo, że tak zwany gaz doskonały nie okazywałby żadnej zmiany temperatury, ani w doświadczeniach Joule'a, ani też w przyrządzie Kelvina.

Gazy rzeczywiste okazywały przy małych zwykłych ciśnieniach drobne zmiany temperatury, które przyzwyczajono się uważać jako objaw drugorzędny, zależny od niewielkich zbieżności tych gazów od praw ważnych dla gazu doskonałego. To było zapewne powodem, że oziębienia dostrzeżone przez Kelvina i Joule'a nie były już wcześniej zastosowane do otrzymywania niskich temperatur. Oziębianie się powietrza wynosi wprawdzie tylko 0,275 stopnia przy wyższym ciśnieniu jednej atmosfery; można się jednak spodziewać, że zwykła 100 atmosfer sprawi już potężne oziębienie około 28 stopni, nie mówiąc o tem, że w temperaturach niższych, zmiany temperatury będą jeszcze wydatniejsze, jak to okazuje wzór empiryczny Kelvina i Joule'a.

Wiadomo, że dopiero w ostatnich czasach C. Linde wpadł na szczęśliwy pomysł zbudowania przyrządu, opartego na zjawisku Kelvina, a służącego do skraplania powietrza i innych gazów trwałych. Ażeby rzucić nieco światła na sposób działania tego przyrządu w niskich temperaturach, zamierzam w niniejszej pracy zbadać dokładnie przebieg zjawiska Kelvina, w powietrzu, w różnych temperaturach i pod rozmaitemi ciśnieniami. Obok tego celu praktycznego, dokładniejsze poznanie tego zjawiska ma także pewne znaczenie dla fizyki molekularnej, mianowicie dla kinetycznej teorii gazów, na co zwrócił już uwagę Kelvin, w swym przemówieniu wstępnym, na zebraniu British Association w Montreal<sup>1)</sup>.

Przebieg zjawiska Kelvina, w jakimkolwiek gazie, daje się łatwo określić, przy pomocy ogólnych zasad termodynamiki, jeżeli ściśliwość, rozszerzalność, tudzież ciepło właściwe gazu jest zbadane doświadczalnie, w różnych temperaturach i pod rozmaitemi ciśnieniami. Rachunki podane niżej, oparte są na klasycznych poszukiwaniach Amagata nad ściśliwością, tudzież na własnych moich pomiarach rozszerzalności<sup>2)</sup> i ciepła właściwego<sup>3)</sup> powietrza.

3. Oznaczmy przez  $U$  energię wewnętrzną gazu, który zajmuje objętość  $v$ , pod ciśnieniem  $P$ , w temperaturze bezwzględnej  $t$ . Jeżeli gaz rozszerza się w próżnię, jak w doświadczeniu Joule'a, a więc bez wykonania pracy, jeżeli przytem naczynie jest nieprzenikliwe dla ciepła, wtenczas wartość energii gazu, po rozprężeniu i po ustaleniu się równo-

<sup>1)</sup> W. Thomson. Popular lectures and addresses, Vol. I, p. 225.

<sup>2)</sup> Rozprawy, tom XXIII, p. 343.

<sup>3)</sup> Rozprawy, tom XXXII, p. 128.



wagi, będzie równa wartości początkowej. Do określenia zmiany temperatury, która nastąpiła wskutek rozprężenia się gazu, służyć tedy będzie równanie:

$$U = \text{stała.}$$

Natomiast teoria rozprężania się gazu w przyrządzie Kelvina i Joule'a, zawarta jest, jak wiadomo, w równaniu:

$$H = U + Pv = \text{stała.}$$

Zadaniem naszym będzie więc określenie przebiegu funkcji  $U$  i  $H$ , albo wyrażających je krzywych, odniesionych do współrzędnych  $P$  i  $t$ .

Nieskończenie mała zmiana stanu gazu, wyrażona przez jakiegokolwiek przyrosty  $dt$  i  $dP$  współrzędnych jest w ogólności połączona ze zmianą  $dU$  energii wewnętrznej.

Według ogólnych zasad termodynamicznych mamy:

$$dU = Jm c_v dt - t \frac{\partial v}{\partial t} dP - P dv,$$

gdzie:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial t} dt + \frac{\partial v}{\partial P} dP.$$

W równaniu tem oznaczono przez  $J$  dynamiczny równoważnik jednostki ciepła:  $J = 42700$  gramo-centymetrów na kaloryę gramową;  $c_v$  oznacza ciepło właściwe gazu pod ciśnieniem stałym, wyrażone w kaloriach gramowych na gram, w stanie określonym przez współrzędne  $P, t$ . Pod ciśnieniem atmosferycznym wartość jego wynosi: 0,2372, jest przytem niezależna od temperatury, w nader obszernym zakresie (od  $+200$  do  $-170^{\circ}$ )<sup>1)</sup>.

Masę gazu  $m$  wybierzemy w taki sposób, żeby w temperaturze topniejącego lodu,  $t = 273$ , pod ciśnieniem 1 atmosfery, było  $v = 1 \text{ cm}^3$ ; a więc:  $m = 0,001293$  gr.

Trzymając się oznaczeń użytych w dawniejszych pracach moich, oznaczę przez  $p$  ciśnienie wyrażone w atmosferach.

Jeżeli więc będzie  $A =$  ciśnienie 1 atmosfery = 1033,24 gramów na centymetr kwadratowy, wówczas  $P = pA$ ; napiszemy przeto:

$$\frac{dU}{A} = \frac{Jm}{A} c_v dt - t \frac{\partial v}{\partial t} dp - p \frac{\partial v}{\partial t} dt - p \frac{\partial v}{\partial p} dp.$$

<sup>1)</sup> Witkowski, l. c.



Wartość liczebna współczynnika w wyrazie pierwszym jest:

$$\frac{Jm}{A} = \frac{1}{18,714}.$$

4. Ażeby z pomocą powyższego równania otrzymać wartość energii, w jakimkolwiek stanie ( $p$ ,  $t$ ), należy je zcałkować. Drogę całkowania, która jak wiadomo, może być dowolnie wybrana, rozdzielimy na dwie części. Pierwszą poprowadzimy od stanu początkowego, dajmy na to od  $t=273^{\circ}$ ,  $p=1$  atm., wzdłuż prostej  $p=1$  atm., od  $t=273$  do  $t$ ; drugą wzdłuż izotermy  $t$ , od  $p=1$  do  $p$ . W pierwszej części mamy  $dp=0$ ,  $c_p=0,2372$ , przeto:

$$\frac{dU}{A} = \frac{0,2375}{18,714} dt - \frac{\partial v}{\partial t} dt.$$

Przyjmijmy początkową wartość energii za zero, przez  $U'$  oznaczmy jej wartość w stanie ( $t$ ,  $p=1$ ), otrzymamy natenczas przez całkowanie:

$$\frac{U'}{A} = 0,012675 \theta - (v-1).$$

Liczba  $\theta$  oznacza tu temperaturę liczoną na skali termometru wodorowego, w myśl założenia

$$t = 273 + \theta,$$

które jest dostatecznie blizkie prawdy.

Pod ciśnieniem atmosferycznym powietrze nie okazuje znaczniejszych zбочeń od zwyczajnego prawa rozszerzalności gazu doskonałego, można więc przyjąć:  $v=1+0,00367 \theta$ . Możemy jednak posunąć przybliżenie cokolwiek dalej, pisząc:

$$v = 1 + 0,00367 \theta - v'.$$

$v'$  oznacza tu drobną poprawkę, której wartość prawdopodobną oznaczyłem w różnych temperaturach przy innej sposobności<sup>1)</sup>, drogą extrapolacji. Możemy przyjąć za  $v'$  następujące liczby:

<sup>1)</sup> Rozprawy, tom XXXII, p. 151.

| $\theta$       | $v'$     | $\theta$     | $v'$     |
|----------------|----------|--------------|----------|
| $0^\circ$      | 0        | $-130^\circ$ | 0,002028 |
| $-35^\circ$    | 0,000080 | $-135^\circ$ | 0,002400 |
| $-78,5^\circ$  | 0,000450 | $-140^\circ$ | 0,002814 |
| $-103,5^\circ$ | 0,000940 | $-145^\circ$ | 0,003400 |

Obliczymy teraz łatwo następującą tablicę:

| $\theta$       | $\frac{U}{A}$ | $\theta$     | $\frac{U}{A}$ |
|----------------|---------------|--------------|---------------|
| $0^\circ$      | 0             | $-130^\circ$ | -1,1687       |
| $-35^\circ$    | -0,3151       | $-135^\circ$ | -1,2133       |
| $-78,5^\circ$  | -0,7064       | $-140^\circ$ | -1,2579       |
| $-103,5^\circ$ | -0,9311       | $-145^\circ$ | -1,3023       |

5. W celu obliczenia drugiej części całki, należy całkować wyrażenie  $dU$ , od  $p=1$  do  $p$ , wzdłuż izotermy  $t$ . Tutaj będzie:

$$\frac{dU}{A} = -t \frac{\partial v}{\partial t} dp - p \frac{\partial v}{\partial p} dp.$$

Objętość  $v$  należy wyrazić w funkcji  $p$  i  $t$ , z pomocą danych doświadczalnych.

W dawniejszych pracach moich nad własnościami termodynamicznymi powietrza używałem wyrażeń następujących:

$$v = \frac{\eta_0}{p} (1 + \alpha \theta), \quad \text{albo} \quad pv = \eta (p \theta).$$

$\eta_0$  oznacza tu współczynnik (zależny od ciśnienia) ściśliwości powietrza w temperaturze  $0^\circ$ . Amagat wyznaczył bezpośrednio wartości jego w temperaturze  $+16^\circ$ . Wartości sprowadzone do  $0^\circ$  znajdują się w pracy mojej nad ściśliwością i rozszerzalnością powietrza. Tamże można znaleźć tablice współczynników  $\eta$  należących do innych temperatur<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Rozprawy, tom XXIII, str. 376.



$\alpha$  jest średni współczynnik rozszerzalności, od  $0^\circ$  do  $\theta^\circ$ , pod ciśnieniem  $p^1$ ).

Za pomocą powyższych wyrażeń obliczamy:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial \theta} = \frac{\eta_0}{p} \left( \alpha + \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{p} \frac{\partial \eta}{\partial p} - \frac{\eta}{p^2},$$

przeto także:

$$\frac{dU}{A} = \left[ -t \frac{\eta_0}{p} \left( \alpha + \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial \eta}{\partial p} + \frac{\eta}{p} \right] dp.$$

Podstawiawszy tu  $t=273+\theta$ , całkujemy w granicach 1 do  $p$ , pozostanie wypadnie:

$$\frac{U}{A} = \frac{U'}{A} + \int_1^p F dp - [\eta(p, \theta) - \eta(1, \theta)], \quad (1)$$

gdzie dla krótkości położono:

$$F = \frac{\eta_0}{p} (1 - t \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} - 273\alpha).$$

$U$  oznacza tu szukaną wartość energii, wyrażoną w gramcentymetrach, w stanie określonym przez współrzędne  $(p, \theta)$ .

W zupełnie podobny sposób oblicza się funkcję  $H=U+Pv$ . Wartość jej w stanie  $(p, \theta)$  jest:

$$\frac{H}{A} = 0,012675 \theta + \int_1^p F dp. \quad (2)$$

6. Wyliczenie wyrażeń (1) i (2) nie przedstawia znaczniejszych trudności. Za  $\alpha$  i  $\eta$  należy podstawić wartości, dostarczone przez powołane wyżej doświadczenia.

Wartości pochodnej  $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$  obliczałem także już dawniej, gdy mi chodziło o określenie przebiegu ciepła właściwego<sup>2)</sup>. Pozyskane tą drogą wartości funkcji  $F$  należy przedstawić szeregiem krzywych izotermicznych, biorąc ciśnienia  $p$  jako odcięte,  $F$  jako rzędne. Nakoniec oblicza się wartości całek funkcji  $F$ , na różnych krzywych, poczynając od

<sup>1)</sup> Rozprawy, tom XXIII, str. 373.

<sup>2)</sup> Rozprawy, tom XXXII, str. 149.

$p=1$  do  $p=10, 20, \dots$  atmosfer. To ostatnie całkowanie graficzne wykonałem z pomocą znanej reguły Simpsona.

W następujących tablicach pomieszczone są dane, na których rachunek był oparty, tudzież wypadki końcowe.

TABLICA I.

Wartości funkcji  $\frac{U}{A}$ 

$$\theta = 0^{\circ}$$

| $p$ | $\alpha \cdot 10^6$ | $-\frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \cdot 10^8$ | $\eta$ | $-\int_1^p F dp$ | $-\frac{U}{A}$ |
|-----|---------------------|-------------------------------------------------------|--------|------------------|----------------|
| 1   | —                   | —                                                     | 1,0000 | 0,0000           | 0,0000         |
| 10  | —                   | —                                                     | —      | 0,0263           | 0,0214         |
| 15  | 3826                | 69                                                    | 0,9923 | 0,0409           | —              |
| 20  | 3881                | 81                                                    | 0,9897 | 0,0456           | 0,0353         |
| 30  | 3993                | 112                                                   | 0,9842 | 0,0751           | 0,0593         |
| 40  | 4102                | 125                                                   | 0,9793 | 0,1046           | 0,0839         |
| 50  | 4213                | 150                                                   | 0,9754 | 0,1338           | 0,1092         |
| 60  | 4325                | 225                                                   | 0,9723 | 0,1629           | 0,1352         |
| 70  | —                   | —                                                     | 0,9701 | 0,1918           | 0,1619         |
| 75  | 4474                | 337                                                   | —      | —                | —              |
| 80  | —                   | —                                                     | 0,9688 | 0,2202           | 0,1890         |
| 90  | —                   | —                                                     | 0,9681 | 0,2479           | 0,2160         |
| 100 | 4660                | 531                                                   | 0,9681 | 0,2748           | 0,2429         |
| 110 | —                   | —                                                     | 0,9690 | 0,3007           | 0,2697         |
| 120 | 4741                | 569                                                   | 0,9710 | 0,3253           | 0,2963         |
| 130 | 4770                | 593                                                   | 0,9738 | 0,3485           | 0,3223         |



| $\theta = -35^{\circ}$   |                     |                                                       |        |                  |                |
|--------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------|--------|------------------|----------------|
| $p$                      | $\alpha \cdot 10^6$ | $-\frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \cdot 10^8$ | $\eta$ | $-\int_1^p F dp$ | $-\frac{U}{A}$ |
| 1                        | —                   | —                                                     | 0,8715 | 0,0000           | 0,3151         |
| 10                       | —                   | —                                                     | 0,8626 | 0,0353           | 0,3415         |
| 15                       | 3855                | 110                                                   | —      | —                | —              |
| 20                       | 3926                | 150                                                   | 0,8536 | 0,0760           | 0,3732         |
| 30                       | 4055                | 230                                                   | 0,8444 | 0,1175           | 0,4055         |
| 40                       | 4170                | 300                                                   | 0,8361 | 0,1582           | 0,4379         |
| 50                       | 4300                | 350                                                   | 0,8288 | 0,1980           | 0,4704         |
| 60                       | 4420                | 460                                                   | 0,8219 | 0,2377           | 0,5032         |
| 70                       | —                   | —                                                     | 0,8158 | 0,2773           | 0,5367         |
| 75                       | 4610                | 580                                                   | —      | —                | —              |
| 80                       | —                   | —                                                     | 0,8105 | 0,3166           | 0,5707         |
| 90                       | —                   | —                                                     | 0,8058 | 0,3558           | 0,6052         |
| 100                      | 4890                | 790                                                   | 0,8023 | 0,3948           | 0,6407         |
| 110                      | —                   | —                                                     | 0,8006 | 0,4329           | 0,6771         |
| 120                      | 5010                | 960                                                   | 0,8006 | 0,4697           | 0,7139         |
| 130                      | 5040                | 940                                                   | 0,8025 | 0,5048           | 0,7509         |
| $\theta = -78,5^{\circ}$ |                     |                                                       |        |                  |                |
| 1                        | —                   | —                                                     | 0,7114 | 0,0000           | 0,7064         |
| 10                       | —                   | —                                                     | 0,6946 | 0,0581           | 0,7477         |
| 15                       | 3912                | 210                                                   | —      | —                | —              |
| 20                       | 4010                | 264                                                   | 0,6778 | 0,1241           | 0,7969         |
| 30                       | 4200                | 460                                                   | 0,6599 | 0,1929           | 0,8478         |
| 40                       | 4380                | 690                                                   | 0,6423 | 0,2651           | 0,9024         |
| 50                       | 4570                | 975                                                   | 0,6252 | 0,3406           | 0,9608         |
| 60                       | 4760                | 1152                                                  | 0,6089 | 0,4176           | 1,0215         |
| 70                       | —                   | —                                                     | 0,5937 | 0,4937           | 1,0824         |
| 75                       | 5030                | 1310                                                  | —      | —                | —              |
| 80                       | —                   | —                                                     | 0,5796 | 0,5681           | 1,1427         |
| 90                       | —                   | —                                                     | 0,5680 | 0,6401           | 1,2031         |
| 100                      | 5370                | 1572                                                  | 0,5600 | 0,7084           | 1,2634         |
| 110                      | —                   | —                                                     | 0,5544 | 0,7714           | 1,3208         |
| 120                      | 5500                | 1130                                                  | 0,5520 | 0,8286           | 1,3756         |
| 130                      | 5510                | 1010                                                  | 0,5528 | 0,8805           | 1,4283         |



| $\theta = -103,5^{\circ}$ |                     |                                                       |        |                  |                |
|---------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------|--------|------------------|----------------|
| $p$                       | $\alpha \cdot 10^6$ | $-\frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \cdot 10^8$ | $\eta$ | $-\int_1^p F dp$ | $-\frac{U}{A}$ |
| 1                         | —                   | —                                                     | 0,6193 | 0,0000           | 0,9311         |
| 10                        | —                   | —                                                     | 0,5959 | 0,0855           | 0,9932         |
| 15                        | 3980                | 340                                                   | —      | —                | —              |
| 20                        | 4100                | 440                                                   | 0,5697 | 0,1819           | 1,0634         |
| 30                        | 4340                | 690                                                   | 0,5417 | 0,2807           | 1,1342         |
| 40                        | 4610                | 1010                                                  | 0,5125 | 0,3839           | 1,2082         |
| 50                        | 4870                | 1560                                                  | 0,4839 | 0,4961           | 1,2918         |
| 60                        | 5120                | 2250                                                  | 0,4567 | 0,6196           | 1,3881         |
| 70                        | —                   | —                                                     | 0,4318 | 0,7487           | 1,4923         |
| 75                        | 5470                | 2450                                                  | —      | —                | —              |
| 80                        | —                   | —                                                     | 0,4103 | 0,8679           | 1,5900         |
| 90                        | —                   | —                                                     | 0,3948 | 0,9715           | 1,6781         |
| 100                       | 5790                | 1540                                                  | 0,3881 | 1,0606           | 1,7605         |
| 110                       | —                   | —                                                     | 0,3877 | 1,1370           | 1,8365         |
| 120                       | 5770                | —                                                     | 0,3914 | 1,2022           | 1,9054         |
| 130                       | 5710                | 540                                                   | 0,3981 | 1,2566           | 1,9665         |
| $\theta = -130^{\circ}$   |                     |                                                       |        |                  |                |
| 1                         | —                   | —                                                     | 0,5209 | 0,0000           | 1,1687         |
| 10                        | —                   | —                                                     | 0,4842 | 0,1492           | 1,2812         |
| 15                        | 4110                | 719                                                   | —      | —                | —              |
| 20                        | 4270                | 1000                                                  | 0,4410 | 0,3243           | 1,4131         |
| 30                        | 4620                | 1955                                                  | 0,3936 | 0,5111           | 1,5525         |
| 40                        | 5080                | 4670                                                  | 0,3329 | 0,7605           | 1,7412         |
| 50                        | 5690                | 8500                                                  | 0,2544 | 1,1219           | 2,0241         |
| 60                        | 6100                | 2900                                                  | 0,2013 | 1,4217           | 2,2708         |
| 70                        | —                   | —                                                     | 0,1989 | 1,5675           | 2,4142         |
| 75                        | 6100                | 1669                                                  | —      | —                | —              |
| 80                        | 6070                | 1600                                                  | 0,2043 | 1,6946           | 2,5467         |



| $\theta = -135^\circ$ |                     |                                                       |        |                  |                |
|-----------------------|---------------------|-------------------------------------------------------|--------|------------------|----------------|
| $p$                   | $\alpha \cdot 10^6$ | $-\frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \cdot 10^8$ | $\eta$ | $-\int_1^p F dp$ | $-\frac{U}{A}$ |
| 1                     | —                   | —                                                     | 0,5022 | 0,0000           | 1,2133         |
| 10                    | —                   | —                                                     | 0,4593 | 0,1741           | 1,3445         |
| 15                    | 4150                | 898                                                   | —      | —                | —              |
| 20                    | 4330                | 1305                                                  | 0,4083 | 0,3743           | 1,4937         |
| 30                    | 4770                | 2760                                                  | 0,3502 | 0,6085           | 1,6698         |
| 40                    | 5440                | 10650                                                 | 0,2598 | 0,9966           | 1,9675         |
| 50                    | 6190                | 9800                                                  | 0,1605 | 1,6690           | 2,5406         |
| 60                    | 6220                | 1980                                                  | 0,1556 | 1,9588           | 2,8255         |
| $\theta = -140^\circ$ |                     |                                                       |        |                  |                |
| 1                     | —                   | —                                                     | 0,4834 | 0,0000           | 1,2579         |
| 10                    | —                   | —                                                     | 0,4373 | 0,1979           | 1,4097         |
| 15                    | 4200                | 1180                                                  | —      | —                | —              |
| 20                    | 4400                | 1770                                                  | 0,3808 | 0,4420           | 1,5973         |
| 30                    | 4920                | 4310                                                  | 0,3063 | 0,7467           | 1,8275         |
| 40                    | 6320                | 25500                                                 | 0,1128 | 1,5721           | 2,4594         |
| $\theta = -145^\circ$ |                     |                                                       |        |                  |                |
| 1                     | —                   | —                                                     | 0,4645 | 0,0000           | 1,3023         |
| 10                    | —                   | —                                                     | 0,4112 | 0,2744           | 1,5234         |
| 15                    | 4270                | 1720                                                  | —      | —                | —              |
| 20                    | 4500                | 2460                                                  | 0,3447 | 0,5967           | 1,7792         |
| 30                    | 5230                | 9600                                                  | 0,2055 | 1,0182           | 2,0615         |



TABLICA II.

Wartości funkcji  $-\frac{H}{A}$ .

| $p$ atm. | $\theta = 0^{\circ}$ | $\theta = -35^{\circ}$ | $\theta = -78.5^{\circ}$ | $\theta = -103.5^{\circ}$ |
|----------|----------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1        | 0                    | 0,4436                 | 0,9950                   | 1,3119                    |
| 10       | 0,0263               | 4789                   | 1,0531                   | 1,3974                    |
| 20       | 0,0456               | 5196                   | 1,1191                   | 1,4938                    |
| 30       | 0,0751               | 5611                   | 1,1879                   | 1,5926                    |
| 40       | 0,1046               | 6018                   | 1,2601                   | 1,6958                    |
| 50       | 0,1338               | 6416                   | 1,3356                   | 1,8080                    |
| 60       | 0,1629               | 6813                   | 1,4126                   | 1,9315                    |
| 70       | 0,1918               | 7209                   | 1,4887                   | 2,0606                    |
| 80       | 0,2202               | 7602                   | 1,5631                   | 2,1798                    |
| 90       | 0,2479               | 7994                   | 1,6351                   | 2,2834                    |
| 100      | 0,2748               | 8384                   | 1,7034                   | 2,3725                    |
| 110      | 0,3007               | 8765                   | 1,7664                   | 2,4489                    |
| 120      | 0,3253               | 9133                   | 1,8236                   | 2,5141                    |
| 130      | 0,3485               | 9484                   | 1,8755                   | 2,5685                    |

| $p$ atm. | $\theta = -130^{\circ}$ | $\theta = -135^{\circ}$ | $\theta = -140^{\circ}$ | $\theta = -145^{\circ}$ |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1        | 1,6478                  | 1,7111                  | 1,7745                  | 1,8379                  |
| 10       | 1,7970                  | 1,8852                  | 1,9724                  | 2,1123                  |
| 20       | 1,9721                  | 2,0854                  | 2,2165                  | 2,4346                  |
| 30       | 2,1589                  | 2,3196                  | 2,5212                  | 2,8561                  |
| 40       | 2,4083                  | 2,7077                  | 3,3466                  | —                       |
| 50       | 2,7697                  | 3,3801                  | —                       | —                       |
| 60       | 3,0695                  | 3,6699                  | —                       | —                       |
| 70       | 3,2153                  | —                       | —                       | —                       |
| 80       | 3,3424                  | —                       | —                       | —                       |

7. Zajmijmy się naprzód dyskusją funkcji  $H$ . Celem uzmysłowienia jej przebiegu, naznaczymy na płaszczyźnie osi współrzędnych  $(H, \theta)$  szereg punktów, mających temperatury  $\theta$  jako odcięte, wartości  $-\frac{H}{A}$ , należące do różnych ciśnień, jako rzędne. Połączmy następnie punkty, odpowiadające jednakowym ciśnieniom, zapomocą ciągłych linii. System

krzywych, uzyskanych tym sposobem, wyobraża w rozmiarach pomniejszonych fig. 1.

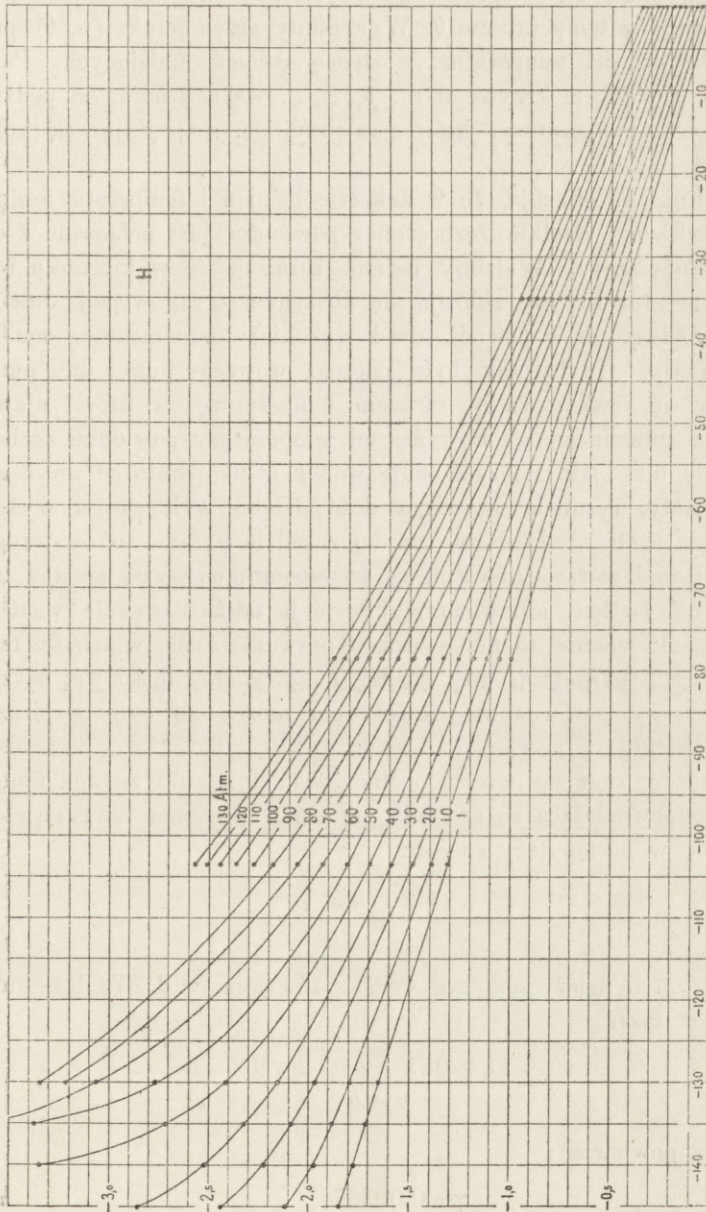


Fig. 1.



Zważywszy, że na tym rysunku linie  $H = \text{Const.}$  są to proste, równoległe do osi temperatur, możemy określić przebieg temperatury gazu rozprężającego się, w przyrządzie Kelvina i Joulea, lub innym podobnym, w następujący sposób. Dane jest powietrze zgęszczone ciśnieniem  $p$  atm., w temperaturze  $\theta$ . Wykreślmy przez punkt  $(p, \theta)$  prostą równoległą do osi temperatur, w stronę ciśnień malejących. Punkty przecięcia się jej z krzywami  $p_1, p_2, \dots$  wskażą nam, na podziałce osi odciętych, temperatury, które gaz przyjmie, rozprężając się kolejno do ciśnień  $p_1, p_2, \dots$ .

8. Fig. 1. okazuje, że w zakresie ciśnień i temperatur objętych tym rysunkiem, wszelkie rozprężenie powietrza jest połączone z obniżeniem temperatury. Widzimy jednak zarazem, że w kierunku rosnących temperatur krzywe zbliżają się do siebie co raz więcej. Jest tedy rzeczą możliwą, że w pewnej, dość wysokiej temperaturze, one będą się przecinały. Gdyby tak było istotnie, wówczas punkt (lub punkty) przecięcia się, wskazywałby zarazem temperaturę, w której zjawisko Kelvina zmienia znak. Powyżej tej temperatury powietrze zachowywałoby się tak, jak się zachowuje wodór w temperaturze zwyczajnej.

Niestety, rysunek nie sięga dość daleko w kierunku wyższych temperatur, ażeby było można na tej zasadzie pytanie to rozstrzygnąć. Uważam jednak za rzecz niewątpliwą, że wspomniana wyżej zmiana znaku istnieje rzeczywiście, albowiem wykazuje ją także równanie van der Waalsa. Równanie to nie wyraża wprawdzie ściśle własności termodynamicznych powietrza, gdy chodzi o porównanie ilościowe; sądzą jednak, że przy porównaniu jakościowym może ono być bezpiecznym przewodnikiem.

Według znanego wzoru ogólnej termodynamiki zmiana temperatury  $\delta t$ , odpowiadająca rozprężeniu się gazu, sposobem Kelvina o  $\delta p$ , wyraża się w następujący sposób:

$$\delta t = \frac{1}{J m c_p} \left( t \frac{\partial v}{\partial t} - v \right).$$

Wzór ten należy obliczyć według równania v. d. Waalsa, którego kształt jest taki:

$$p = \frac{(1+a)(1-b)(1+\gamma\theta)}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

gdzie (dla powietrza):

$$\gamma = 0,00367$$

$$a = 0,002812$$



$$b = 0,001976^1)$$

Po zróżniczkowaniu względem  $t$  (w założeniu  $p = \text{stała}$ ) podstawimy wartości we wzorze ogólnym, poczem wypadnie:

$$t \frac{\partial v}{\partial t} - v = \frac{2a \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 - 0,003672 b t}{0,003672 t - \frac{2a}{v} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2}.$$

Rachunek liczebny okazuje, że w temperaturach zwyczajnych, pod ciśnieniem blizkiem atmosfery, wyrażenie to jest dodatne, zaś powyżej temperatury  $+500^{\circ}$  przyjmuje znak ujemny.

O ile więc można zaufać dokładności danych v. d. Waalsa, byłyby to temperatura inwersyi zjawiska Kelvina dla niewielkich ciśnień.

9. Warto porównać pod tym względem powietrze z wodorem. Nie można wprawdzie stosować znanego twierdzenia o podobieństwie termodynamicznem do wielkości  $\delta t$ , gdyż, jak okazuje wzór ogólny, ona zależy od ciepła właściwego. Jeżeli zaś chodzi tylko o porównanie temperatur inwersyi, t. j. tych stanów, gdzie  $\delta t = 0$ , wtenczas twierdzenie rzezone jest w całej pełni ważne. Otóż według pomiarów Olszewskiego temperatury krytyczne powietrza i wodoru są:  $-140^{\circ}$  i  $-234^{\circ}$ , t. j. 133 i 39, według skali bezwzględnej. Przyjawszy więc  $+500^{\circ}$  (t. j. 773 bezględnie) jako temperaturę inwersyi powietrza, znajdziemy odpowiednią wartość: 227, czyli  $-46^{\circ}$  dla wodoru<sup>2)</sup>.

Wynik ten wskazywałby, że skroplenie wodoru, za pomocą przyrządu Lindego, jest możliwe, pod warunkiem żeby gaz ten był oziębiony już z początku poniżej  $-46^{\circ}$ .

10. Krzywe wyrażające wartości funkcji  $H$ , wyobrażone na fig. 1. dozwalają, jak wspomniałem wyżej, określić oziębienie powietrza, towarzyszące rozprężeniu. Ażeby ułatwić zastosowanie ich do tego celu, będzie rzeczą korzystną przekształcić ten rysunek, przez zmianę spółrzędnych. Wykreślimy na fig. 1. szereg prostych, równoległych do osi temperatur, odpowiadających wartościom 0,1; 0,2; . . . . . funkcji  $\frac{H}{A}$ . Zaznaczymy wartości ciśnień i temperatur,  $p$  i  $\theta$ , należące do punktów przecięcia się tych prostych, z krzywami  $p = \text{stała}$ . W końcu

<sup>1)</sup> v. d. Waals. Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881, p. 116.

<sup>2)</sup> Rose Innes: (Phil. Mag. Vol. 45, p. 228), wyprowadził niedawno przez ekstrakcję z doświadczeń Joulea i Kelvina liczby:  $+360^{\circ}$  (pow.) i  $-79^{\circ}$  (wodór).



sporządzmy drugi rysunek, obejmujący krzywe, których spólrzędniemi są owe wartości  $p$  i  $\theta$ ; będzie to szereg krzywych  $H = \text{stała}$ .

Na tabl. I., dodanej do niniejszej pracy znajdujemy te właśnie krzywe, nakreślone liniami ciągłemi. Ażeby objaśnić ich zastosowanie, przyjmijmy, dla przykładu, że powietrze zgęszczone ciśnieniem 110 atmosfer, w temperaturze  $0^{\circ}$ , rozpręża się stopniowo, aż do ciśnienia atmosferycznego, w sposób stosowany przez Kelvina i Lindego. Końcową temperaturę gazu wskaże nam krzywa  $H = \text{stała}$ , poprowadzona przez punkt  $0^{\circ}$ , 110 atm., tam, gdzie przecina się z rzędną  $p = 1$  atm. Szukaną temperaturę odczytamy na pionowej podziałce temperatur. W danym przypadku rysunek wskazuje nam temperaturę  $-23,8^{\circ}$ ; na jedną atmosferę przypada więc  $23,8 : 109 = 0,22^{\circ}$ .

Bezpośrednie pomiary Kelvina i Joulea dały w podobnym przypadku nieco większe oziębienie:  $0,275^{\circ}$ . Lepszej zgodności nie można było spodziewać się, z uwagi na długi szereg rachunków graficznych, z natury rzeczy niezbyt dokładnych, zwłaszcza w temperaturach wyższych, gdzie zmienność spólczynników termodynamicznych, jest bardzo mała. Należy przypuszczać, że krzywe odpowiadające niskim temperaturom zbliżają się więcej jeszcze do rzeczywistości.

11. Przebieg ogółu krzywych  $H = \text{Const.}$ , nakreślonych na tabl. I., wskazuje, że zjawisko Kelvina, którego miarą jest stosunek  $\frac{\delta t}{\delta p}$  a więc pochylenie, czyli spadek krzywych  $H = \text{stała}$ , względem osi ciśnień, zmienia się, w zależności od temperatury i ciśnienia. W zakresie ciśnień niewielkich zmienność jest taka właśnie, jak ją znaleźli Kelvin i Joule: oziębienie obliczone na 1 atm. wzrasta, w miarę jak temperatura się zniża; jest zawsze skończone. Nadto jednakże można dostrzedz wyraźny wpływ ciśnienia, albo zgęszczenia gazu, którego doświadczenia uczonych angielskich nie wykazały, z tej przyczyny, że ciśnienia stosowane przez nich były za małe.

W miarę jak ciśnienie wzrasta, stosunek  $\frac{\delta t}{\delta p}$  zmniejsza się; widać to najwyraźniej w zakresie temperatur niskich. Uwzględniając przebieg najniższych krzywych, od  $\frac{H}{A} = -2,7$  do  $\frac{H}{A} = -3,4$ , trzeba nawet przypuścić, że przy wzrastającym ciśnieniu  $\frac{\delta t}{\delta p}$  zmniejsza się do zera, a następnie przyjmuje wartości ujemne. To znaczyłoby, że powietrze dostatecznie zgęszczone ogrzewa się w razie małego rozprężenia, a więc że zachowuje się znowu na podobieństwo wodoru.



Przebieg krzywych  $H = \text{stała}$  czyni ten ostatni wniosek wielce prawdopodobny; nie dowodzi go jednakże, albowiem w zakresie zbadanym przezemnie powietrze nie dosięga nigdzie tej granicy ciśnień przy której pojawia się inwersja zjawiska Kelvina. Pod tym względem przychodzi nam znowu z pomocą równanie van der Waals'a. Obliczając bowiem wartość wyrażenia na  $t \frac{\partial v}{\partial t} - v$ , podanego w ust. 8., przekonywamy się, że ono zmienia istotnie znak, przy pewnem dostatecznie wielkiem ciśnieniu. W temperaturze  $0^\circ$ , w której równanie van der Waals'a zgadza się wystarczająco z rzeczywistością, zmiana znaku zjawiska Kelvina przypada na ciśnienie około 200 atmosfer. W niskich temperaturach ciśnienie to graniczne jest znacznie niższe. Sądząc z przebiegu krzywych  $H = \text{stała}$ , należy przyjąć, że w temperaturze około  $-140^\circ$  wynosi ono tylko 60 do 80 atm. W temperaturach zaś wysokich ciśnienie graniczne spada także, albowiem, jak obliczyliśmy wyżej, w temperaturze  $+500^\circ$  jest ono blizkie jednej atmosfery.

Z rozważań tych wolno, jak sądzę, wysnuć wniosek, że zachowanie się wodoru, w zjawisku Kelvina, uważane zwykle jako wyjątkowe i anomalne, jest w rzeczywistości objawem normalnym. Ogólnie mówiąc, ciała gazowe ogrzewają się, wskutek rozprężenia, na całym nieograniczonym obszarze diagramu termodynamicznego. Zachowanie się przeciwne, t. j. oziębianie się, spotykamy tylko w pewnej ograniczonej części tego diagramu, przytykającej do punktu krytycznego, ograniczonej z jednej strony osią  $p = 0$ , z drugiej linią krzywą, która podchodzi w temperaturach zwyczajnych aż do  $p = 200$  atm., w wysokich zaś zwraca się znowu ku osi  $p = 0$ .

Ażeby wytłumaczyć sobie takie zachowanie się gazów na podstawie teorii molekularnej, trzeba zwrócić uwagę, że oziębianie się gazów przy rozprężeniu, jak zauważył Lord Kelvin<sup>1)</sup>, wskazuje istnienie sił przyciągających między cząsteczkami. Takie zaś zachowanie się, jak widzieliśmy, gaz objawia wtenczas, gdy jest dostatecznie rozrzedzony, a nie zbyt gorący, t. j. gdy cząsteczki są swobodne, a wzajemne uderzenia się między nimi stosunkowo rzadkie i niezbyt gwałtowne. Gaz zgęszczony natomiast możnaby porównać do zbiorowiska kul sprężystych, mocno stłoczonych; energia potencjalna takiego układu musiałaby zmniejszać się wskutek rozprężenia, a zatem temperatura jego podnosiłaby się.

Dodam jeszcze krótką uwagę, tyczącą się zastosowania zjawiska Kelvina do skraplania gazów, metodą Lindego. Z tego, co powie-

<sup>1)</sup> Popular lectures and adresses, I, p. 225.

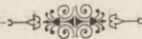


działem wyżej o oziębianiu się powietrza, wskutek rozprężenia, wynika, że stosowanie zbyt wysokich ciśnień początkowych w przyrządzie Lindego nie jest wcale wskazane; ono nie szkodziłoby wprawdzie, ale nie przynosiłoby też żadnej korzyści. Wybór ciśnienia początkowego, jaki Linde uczynił, t. j. około 200 atmosfer, jest istotnie (dla powietrza) najlepszy, jaki można było uczynić. W miarę zaś, jak przewody, w których gaz rozpręża się, oziębiają się, możnaby nawet zejść do mniejszych ciśnień początkowych, mianowicie 60 do 80 atm., bez uszczerbku w działaniu przyrządu.

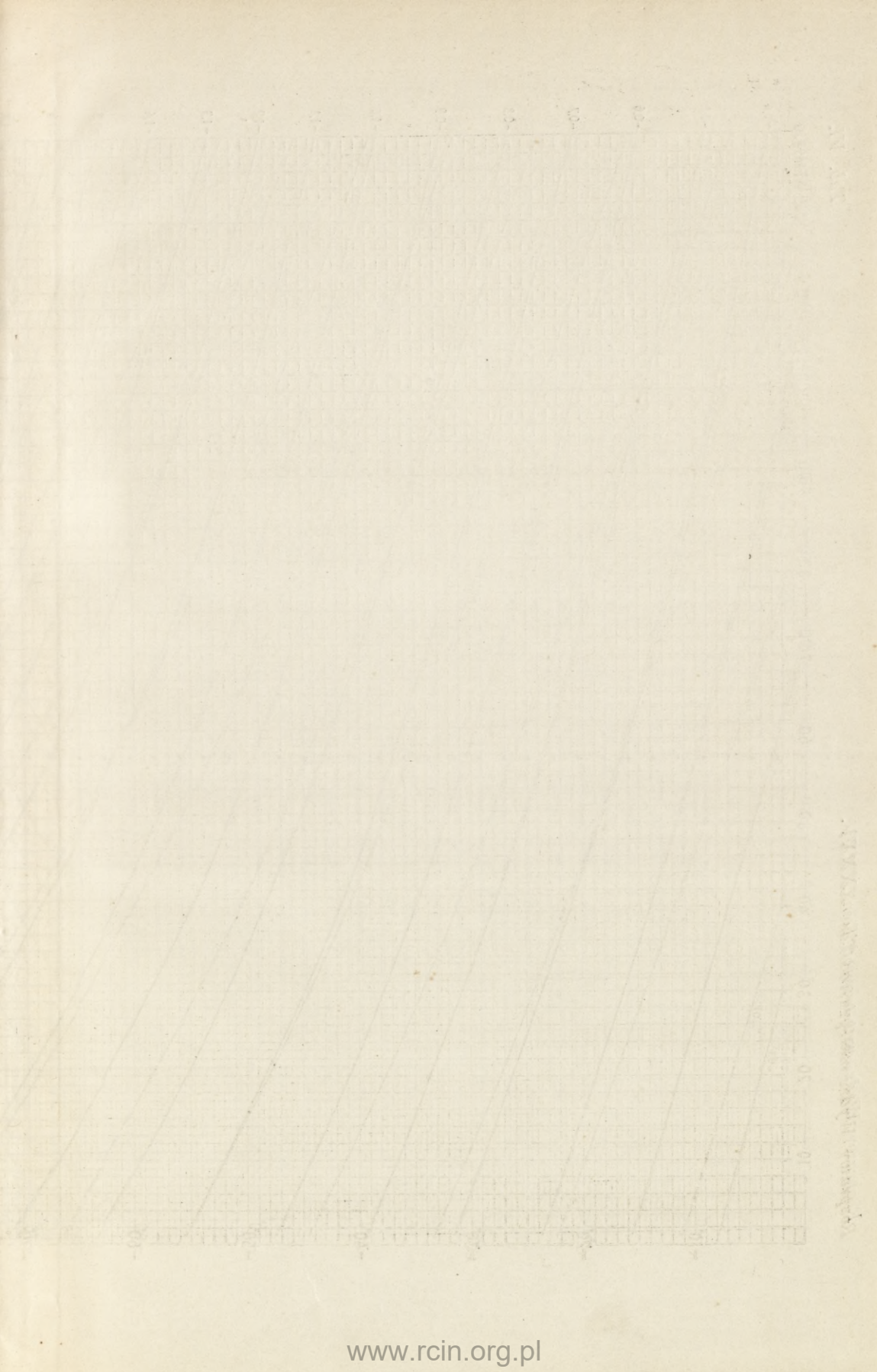
12. Z pomocą wartości energii  $U$ , przytoczonych w tab. I, możemy nakoniec zbadać zmiany temperatury, jakie zachodzą podczas rozprężania się powietrza w próżnię, według pierwotnego sposobu zastosowanego przez Joulea. W tym celu należy sporządzić także same rysunki, jak dla funkcji  $H$ . (fig. 1 i tab. I). Przebieg krzywych stałego ciśnienia dla energii  $U$ , różni się tak mało od odpowiednich krzywych funkcji  $H$  (fig. 1), że przedstawienie oddzielne tego rysunku byłoby zbyt bezcelne. Co się zaś tyczy krzywych  $U = \text{stała}$ , to te nakreślone są na tab. I, obok krzywych  $H$  stała; odznaczone są kreskami przerywanymi.

Pochylenie ich wskazuje, że oziębienie powietrza, wskutek rozprężania się w próżnię, jest cokolwiek większe od tego, które się otrzymuje w przyrządzie Kelvina i Joulea.

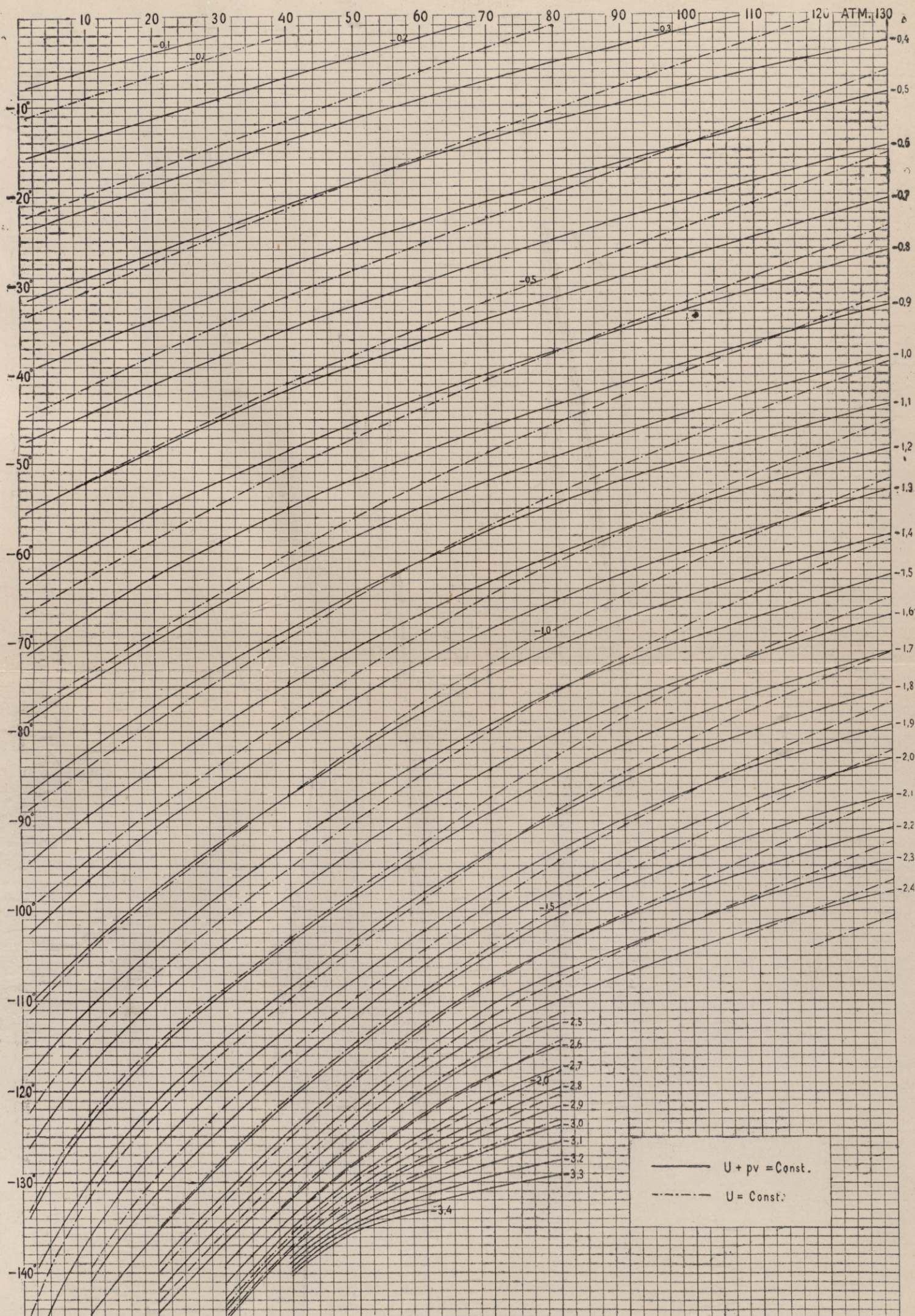
*Zakład fizyczny Uniw. Jagiell. Czerwiec 1898.*











A. Witkowski. O oziębianiu się powietrza.



