

8619 N B 1842
XII

24.

WŁADYSŁAW NATANSON.

O TEMPERATURZE KRYTYCZNEJ

W O D O R U.



W KRAKOWIE.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1895.

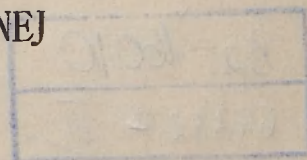
NOWSZE WYDAWNICTWA
AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
WYDZIAŁU MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZEGO.

- Pamiętnik Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Tom XVIII. 4^o, str. 243, z 27. tablicami i licznymi rycinami w tekście. Cena 5 złr.
- Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Serya II. tom III, ogólnego zbioru tom XXIII, 1891, w 8^o dużej, str. 407 z tablicami i 7 rycinami w tekście. Cena 10 złr.
- Serya II, tom IV. Ogólnego zbioru tom XXIV lex. 8^o str. 395 z 7 tablicami i 10 rycinami w tekście. Cena 7 złr.
- Serya II, tom V. ogólnego zbioru tom XXV. lex. 8^o str. 377 z 6 tablicami i 12 rycinami w tekście. Cena 6 złr.
- Serya II, tom VI. ogólnego zbioru tom XXVI. lex. 8^o str. 436. z 9 tablicami i 19 rycinami w tekście. Cena 6 złr.
- E. Bandrowski: O parazofenylenach, chinonimidach i pochodnych. lex. 8^o str. 7. Cena 15 ct.
- O utlenieniu parafenilenodwuaminu, lex. 8^o str. 13. Cena 20 ct.
- A. Beck: O zmianach ciśnienia krwi w żyłach. lex. 8^o, str. 40, z 20 rycinami w tekście. Cena 70 ct.
- L. Birkenmajer: Marcin Bylica z Olkusza oraz narzędzia astronomiczne, które zapisał Uniwersytetowi Jagiellońskiemu w roku 1493, z 12 rycinami w tekście lex. 8^o str. 163. Cena 1 fl. 50 ct.
- Cybulski i Zanietowski: Dalsze doświadczenia z kondensatorami: Zależność pobudzenia nerwów od energii pobudzenia. lex. 8^o str. 5. Cena 10 ct.
- S. Dickstein: O rozwiązaniu kongruencji $z^n - ay^n \equiv 0 \pmod{M}$ lex. 8^o str. 5. Cena 10 ct.
- B. Eichler i M. Raciborski: Nowe gatunki zielenic. 8^o str. 11 z tablicą. Cena 20 ct.
- B. Eichler i R. Gutwiński: De nonnullis speciebus algarum novarum. lex. 8^o str. 17, z 2 tablicami. Cena 40 ct.
- W. Gosiewski: O przekształceniu najprawdopodobniejszem ciała materyalnego. lex. 8^o, str. 13. Cena 20 ct.
- J. Talko-Hryniewicz: Zarysy lecznictwa ludowego na Rusi południowej, lex. 8^o str. 461. Cena 3 złr.
- E. Janczewski: Cladosporium herbarum i jego najpospolitsze na zbożu towarzyszące, lex. 8^o, str. 45 z 4 tablicami. Cena 1 złr.
- Zawilce. Część III. lex. 8^o, str. 20, z tablicą. Cena 40 ct.
- S. Jentys: O przeszkodach utrudniających wykrycie diastazy w liściach i łodygach, lex. 8^o str. 47. Cena 60 ct.
- Studya nad rozkładem i przyswajalnością związków azotowych w odchodach zwierzęcych, lex. 8^o, str. 113, z 9 rycinami. Cena 1 złr. 25 ct.
- H. Kadzi: Przyczynki do anatomii porównawczej zwierząt domowych (z tablicą jedną i 2 rycinami) lex. 8^o str. 22. Cena 50 ct.
- S. Kępiński: Z teoryi nieciągłych grup podstawień liniowych posiadających spólniki rzeczywiste. Z tablicą, lex. 8^o str. 30. Cena 50 ct.
- O całkach rozwiązań równań różniczkowych zwyczajnych liniowych jednorodnych rzędu 2-go, lex. 8^o str. 65. Cena 80 ct.

WŁADYSŁAW NATANSON.

O TEMPERATURZE KRYTYCZNEJ

W O D O R U.



OWARZYSTWA
BIBLIOTEKI POLSKIEJ
W KRAKOWIE

9617
XII

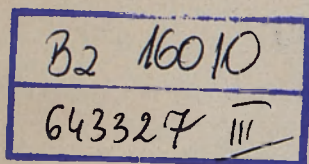


W KRAKOWIE.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1895.



B 1842



11-

Osobne odbicie z Tomu XXVII. Rozpraw Wydziału matematyczno-przyrodniczego
Akademii Umiejętności w Krakowie.

O temperaturze krytycznej wodoru.

Przez

Władysława Natansona.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. matem.-przyr. z dnia 4. marca 1895 r.

Wodór jest, jak wiadomo, jedynem ciałem, którego nie zdołano dotychczas otrzymać w trwałej ciekłej postaci; wysokość temperatury krytycznej wodoru jest nieznana. Z badań prof. Olszewskiego, wykonanych w latach 1884 i 1885, wynika, że temperatura krytyczna wodoru musi być niższa od temperatury — 220°C . (Rozpr. i Spraw. Ak. Um., tom XIV i XV; Comptes Rendus, tom 98 i 101). Poddając naglemu rozprężeniu wodór, oziębiony aż do temperatur podobnych, prof. Olszewski spostrzegał krótkotrwałe zagotowanie się gazu; powtarzając zaś doświadczenia te w roku 1891 w pomyślniejszych jeszcze warunkach, został doprowadzony do wniosku, że ciśnienie krytyczne wodoru wynosi 20 atmosfer (Rozpr. Ak. Um., tom XXIII, str. 385). Oto wszystko, co z bezpośrednich spostrzeżeń wiadomo nam dzisiaj o punkcie krytycznym wodoru. Zapytujemy teraz, czy rozamowanie teoretyczne zdolne jest udzielić nam pomocy w tej kwestyi?

Gdybyśmy znali równanie charakterystyczne pewnego ciała dokładnie, byłibyśmy w stanie wyliczyć natychmiast wartości trzech elementów stanu jego krytycznego, drogą mianowicie, którą po raz pierwszy

poszedł van der Waals. Tą właśnie drogą posługiwało się już kilku fizyków: Sarrau, Sutherland, Wróblewski; lecz niepodobna jest przywiązywać ufności do otrzymanych przez nich wyników, ponieważ postać ogólna równania charakterystycznego dla wodoru jest nieznana, stałe zaś, od których zależy temperatura krytyczna, muszą mieć, z powodu wyjątkowo niskiego temperatury tej położenia, wyjątkowo małe wartości, które jest niezmiernie trudno wyliczyć ze ściśliwości. Wprawdzie Wróblewski, w swej pracy o ściśliwości wodoru, wykrył był, jak sądził, minimum ściśliwości w izotermie wodoru, odpowiadającej temperaturze — 182,4⁰ C., a stąd wynikałyby natychmiast pewne wnioski o temperaturze krytycznej; lecz okazało się, po sprawdzeniu rachunków, że owo minimum istotnie nie zostało wykryte (Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. 97, IIa, p. 1355).

W tem położeniu kwestyi nie będzie może rzeczą zbyteczną ogłoszenie pewnych przewidywań teoretycznych, dotyczących się temperatury krytycznej wodoru. Mamy zamiar tu przytoczyć dwie metody rachunku; w jednej i w drugiej przypuszczamy, idąc za prof. Olszewskim, że ciśnienie krytyczne wodoru wynosi 20 atmosfer. Pierwsza metoda rachunku zasadza się na mniemaniu, na które zdaje się być dzisiaj zgoda ogólna, według którego prawo zgodności termodynamicznej stanowi zasadę powszechną, ważną dla wszystkich bez wyjątku stanów termodynamicznej równowagi materji. Druga metoda polega na prostem przetłumaczeniu na język równania i rachunku pewnego wniosku, wynikającego z rozumowania, którem prof. Olszewski wyjaśnia rolę szczególną ciśnienia 20 atmosfer w zjawisku ekspansyi wodoru, uzasadniając wniosek o wartości krytycznego ciśnienia. Przedłożyłem ów rachunek prof. Olszewskiemu i podaję go tutaj za wiedzą i z upoważnienia Szanownego Kolegi mojego.

§. I.

Uważajmy kilka ciał gazowych, w temperaturach i ciśnieniach takich, iż można stosować do nich prawa gazów doskonałych ze znacznem przybliżeniem. Dla wielu ciał warunki temperatury i ciśnienia t. zw. normalne, czyli temperatura 273⁰ na skali termodynamicznej i ciśnienie 1 atmosfery, odpowiadają temu wymaganiu. Mamy zatem, w warunkach normalnych i w ich pobliżu,

$$(1) \quad \quad pv = Rt,$$

gdzie p oznacza ciśnienie, v objętość jednostki masy, t temperaturę mierzoną na skali termodynamicznej, R zaś stałą, jak wiadomo od-

wrotnie proporcjonalną do gęstości normalnej lub do masy cząsteczkowej gazu normalnej. Jeżeli więc założymy $MR=C$, gdzie M jest masą cząsteczkową normalną, a C nową stałą, lub

$$pv = \frac{C}{M} t, \quad (2)$$

stała C będzie powszechną, t. j. będzie jednakową dla wszystkich gazów. Twierdzenie to, jak łatwo widzimy, jest wyrazem prawa Avogadra; wprowadzanie wielkości M nie ma w sobie nic hypotetycznego a z poglądami molekularnymi jest tylko z nazwy związane.

Czynimy teraz założenie, o którym wspomniano we wstępie, a mianowicie: iż gazy, znajdujące się w powyżej określonych warunkach, są w stanach odpowiadających sobie czyli termodynamicznie zgodnych. Oznaczmy przez p_c , v_c , t_c wartości elementów stanu krytycznego; założmy

$$\pi = \frac{p}{p_c}; \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_c}; \quad \tau = \frac{t}{t_c}. \quad . . (3)$$

Równanie (1), lub (2), po wprowadzeniu zmiennych π , $\tilde{v}$, τ specyficznych, powinno zatem przybierać dla każdego gazu kształt

$$\pi\omega = K\tau, \quad (4)$$

gdzie K jest stałą znowu powszechną, czyli jednakową dla wszystkich ciał. Lecz, ażeby z równania (2) np. wynikało (4), potrzeba jest, ażeby było

$$t_c = AM p_c v_c, \quad (5)$$

gdzie $A = K/C$ jest również stałą powszechną. Wyliczmy tę stałą i sprawdźmy prawdziwość otrzymanego wniosku.

Wartości elementów krytycznych są prawdopodobnie najdokładniej znane dla bezwodnika węglowego CO_2 , mianowicie dzięki badaniom Amagat'a (Comptes Rendus, tom CXIV, séance du 16 mai 1892), które poprawiły nieco dawniejsze wyniki Andrews'a oraz Cailletet'a i Mathias'a. Przyjmując liczby Amagat'a (mianowicie 72,9 atm., + 31,35° C i 0,464 gm/cm³ jako gęstość krytyczną) i wyrażając ciśnienie p_c nie w atmosferach, lecz w dynach na centymetr kwadratowy, otrzymamy

$$A = 0,4344 \cdot 10^{-7}, \quad (6)$$

przyczem jednostką jest stopień skali termodynamicznej, podzielony przez iloczyn:

$$(\text{jednostka mas cząsteczkowych}) \times \frac{\text{erg}}{\text{gram}} \quad . . (7)$$

lub poprostu przez erg, jeśli masy cząsteczkowe M będziemy wyrażali w gramach, jeśli, innemi słowy, będziemy uważali t. zw. „gramo-cząsteczki“.

Etylen C_2H_4 . Przyjmujemy, jako temperaturę krytyczną etylenu $+10^{\circ}C$; jako ciśnienie krytyczne 51,7 atm.; są to liczby prof. Olszewskiego. Jako gęstość krytyczną przyjmujemy $0,22 \text{ gm/cm}^3$, według Cailletet'a i Mathias'a. Stąd wyprowadzamy $A=0,424 \cdot 10^{-7}$ w powyższej jednostce. Należy dodać, że Cailletet i Mathias podają z zastrzeżeniami przytoczoną wartość gęstości krytycznej.

Bezwodnik siarkowy SO_2 . Przyjmujemy $156^{\circ}C$. jako temperaturę krytyczną, według Cailletet'a i Mathias'a; $0,52 \text{ gm/cm}^3$, jako gęstość krytyczną, według tych samych uczonych; 78,9 atm., jako ciśnienie krytyczne, według Zajonczeńskiego. Stąd $A=0,436 \cdot 10^{-7}$.

Podtlenek azotu N_2O . Temperatura krytyczna wynosi $36,4^{\circ}C$., ciśnienie krytyczne 73,07 atm., według Janssena. Gęstość krytyczna wynosi $0,41 \text{ gm/cm}^3$ według Cailletet'a i Mathiasa. Otrzymujemy stąd $A=0,389 \cdot 10^{-7}$.

Eter siarczany $C_4H_{10}O$. Według Ramsay'a i Younga temperatura krytyczna wynosi $194,4^{\circ}C$., ciśnienie krytyczne 35,6 atm., gęstość krytyczna $0,246 \text{ gm/cm}^3$; stąd $A=0,430 \cdot 10^{-7}$.

Dla azotu mamy $-146^{\circ}C$. oraz 35 atm. jako temperaturę krytyczną i ciśnienie krytyczne, według Olszewskiego; Wróblewski podał liczby bardzo tych blizkie. Gęstość krytyczną znamy natomiast tylko w grubem przybliżeniu; wynosi ona 0,44 według Wróbleńskiego; zaś 0,37 według Cailletet'a i Hautefeuille'a. Obie te liczby prowadzą do wartości dla A stosunkowo wysokich, np. druga, niższa daje $0,47 \cdot 10^{-7}$. Dla wielu innych gazów próbowano mierzyć gęstości krytyczne; lecz wyniki te należy uważać przeważnie za wielce niepewne.

Zestawiamy otrzymane wartości w tablicy następującej, w której podajemy nadto temperatury krytyczne (liczone od zera skali termodynamicznej) oraz masy cząsteczkowe M .

Gaz	M	t_c	A
CO_2	44	304,35	$0,4344 \cdot 10^{-7}$
C_2H_4	28	283	$0,424 \cdot 10^{-7}$
SO_2	64	429	$0,436 \cdot 10^{-7}$
N_2O	44	309,4	$0,389 \cdot 10^{-7}$
$C_4H_{10}O$	74	467,4	$0,430 \cdot 10^{-7}$
N_2	28	127	$0,47 \cdot 10^{-7}$

Niepodobna było spodziewać się lepszej zgodności ze względu na niepewność gęstości krytycznych. Wartości stałej A grupują się dokoła

liczby, obliczonej dla bezwodnika węglowego, pod nią i ponad nią mniej więcej symetrycznie: przeciętna wynosi $0,431 \cdot 10^{-1}$. Odstępstwa od wartości ACO_2 nie okazują żadnej łączności z masą cząsteczkową, ani z wysokością temperatury krytycznej; przypuszczamy zatem, że wynikają one z niedokładności przyjętych gęstości krytycznych; liczbę zaś ACO_2 , jako najwiarogodniejszą, obieramy odtąd za wartość stałej A , która ma być stałą powszechną¹⁾.

W przypuszczeniu ścisłej ważności prawa zgodności termodynamicznej dla gazów, uważanych w normalnych temperaturach i ciśnieniach, obliczyliśmy następujące wartości gęstości krytycznych, które, o ile wiemy, nie były mierzone dotychczas bezpośrednio. Przyjęliśmy w tych rachunkach temperatury krytyczne i ciśnienia krytyczne, podane przez prof. Olszewskiego; są one zestawione w Philosophical Magazine for February 1895, str. 210, prócz tych, które dotyczą się argonu, a które daje prof. Olszewski w komunikacie do Royal Society z dnia 31 stycznia 1895.

Gaz	t_c na skali termodynam.	p_c w atm.	Gęstości krytyczne w gm/cm ³ , obliczone
Tlen O ₂	154,2	50,8	0,464
Tlenek węgla CO	133,5	35,5	0,328
Tlenek azotu NO	179,5	71,2	0,524
Argon A	152,0	50,6	0,586
Metan CH ₄	191,2	54,9	0,202
Etan C ₂ H ₆	307,0	50,2	0,216
Propan C ₃ H ₈	370,0	44,0	0,230

Godna uwagi jest widoczna prawidłowość w trzech liczbach ostatnich; analogiczne prawidłowości wykrywano nieraz w szeregach homologicznych, a istnieją podstawy do przypuszczenia, że powinny one sprawdzać się najlepiej w stanach krytycznych. Może powyższe zestawienie wartości teoretycznych zachęci eksperymentatorów do badań nad gęstościami krytycznymi, badań, ze wszęch miar dzisiaj pożądaných.

Zastosujmy teraz prawo zgodności do obliczenia temperatury krytycznej wodoru. W równaniu powyższem (5) znamy dla wodoru M , znamy również p_c (według prof. Olszewskiego 20 atmosfer, zob. § II);

¹⁾ Już van der Waals (w znanej swej pracy) podał równanie, przybliżenie zgodne z powyższem równaniem (5), choć w kształcie nieco bardziej specjalnym. Liczne sprawdzające pomiary wykonał Young, również i Guye; wynikają stąd wartości dla A przeważnie dobrze zgodne z powyżej przyjętą.

stała A musi mieć dla wodoru wartość swoją powszechną. Gdybyśmy zatem mogli ocenić wartość v_c dla wodoru, moglibyśmy ocenić i t_c . Otóż wartość v_c dla wodoru możemy ocenić w sposób następujący.

Z badań nad ściślnością wodoru, wykonanych przez Regnaulta, Natterera, lecz zwłaszcza przez Amagata, wiadomo, że w temperaturach np. od 0° do 100° C., pomiędzy ciśnieniami mniej więcej 100 i 600 atmosfer, iloczyn pv jest liniową funkcją ciśnienia

$$(8) \quad pv = a + bp, \quad \text{lub} \quad p(v-b) = a,$$

gdzie a i b są dwiema stałymi, z których druga nie zależy od temperatury, pierwsza zaś jest do niej proporcjonalna. Prawo (8), czyli prawo Bernoulli'ego (jak je dawniej nazwaliśmy), jest oczywiście przybliżone; nie stosuje się ono do wodoru (w temperaturach od 0° do 100° C) poniżej 100 atm. i powyżej 600 atm., lub raczej, mówiąc ściślej, stosuje się tam jeszcze mniej dokładnie, niż pomiędzy owymi granicami. Wystawmy sobie gaz, ulegający dokładnie prawu Bernoulli'ego:

$$(9) \quad p(v-b) = Rt;$$

taki gaz nie miałby wcale punktu krytycznego, izotermy jego byłyby równobocznymi hyperbolami, dla których oś objętości i linia, równoległa do osi ciśnień i odległa od niej o b jednostek długości, byłyby asymptotami. Lecz jeśli gaz stosuje się nie zupełnie dokładnie, lecz tylko na d z w y c z a j przybliżenie do prawa Bernoulli'ego, tedy możemy napisać dlań zawsze

$$(10) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = Rt,$$

albowiem, obierając wartość a dostatecznie małą, możemy zawsze zbliżyć równanie (10) dowolnie blisko do równania (9). Innymi słowy, prawo Bernoulli'ego jest granicą prawa van der Waalsa dla $a=0$. Owóż, jak dobrze wiadomo, gaz, ulegający prawu (10), ma punkt krytyczny, a trzy elementy krytyczne czynią zadosyć równaniom:

$$(11) \quad v_c = 3b,$$

$$(12) \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2},$$

$$(13) \quad t_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR};$$

$$\text{zatem mamy jeszcze:} \quad \frac{t_c}{p_c} = 8 \frac{b}{R}. \quad (14)$$

Równań (13) i (12) nie możemy stosować do gazu naszego, ponieważ wchodzi do nich stała a ; lecz równanie (14) oraz równanie (11) stosować możemy, ponieważ są one od wartości „ a ”

niezależne i pozostają ważne, jakkolwiek wartość ma a , choćby i zero. Widzimy teraz, że z równań (11) i (14) wynika równanie, które jest tylko szczególną postacią powyższego równania (5); widzimy dalej, że wartość $3b$ dla wodoru, gdzie b obliczono z doświadczeń nad ściśliwością pomiędzy 100 a 600 atm., w 0°C . np., możemy uznać za przybliżoną wartość objętości krytycznej. Z doświadczeń Amagata (*Annales de Chimie et de Physique* (6), tome XXIX, 1893) przytaczamy co następuje: różnice pomiędzy iloczynami pv , odpowiadające 50-atmosferowym różnicom w ciśnieniu, zmieniają się dla wodoru, na izotermie 0°C ., od 0,035 (przy 150 atm.) do 0,037 (przy 550 atm.); przyczem jednostką jest atmosfera oraz normalna objętość gazu, w 0°C . i pod ciśnieniem 1 atm. Stąd wypada $b = 0,00070$ do $0,00074$ w częściach objętości normalnej. Prof. Witkowski, który zajmował się podobnem przerachowaniem dawniejszych (1881 r.) badań Amagata nad ściśliwością wodoru, był łaskaw zakomunikować mi wynik otrzymany dla b , który wynosi: 0,00067 pomiędzy 30 m. a 300 m., w powyższej jednostce. Biorąc średnią pomiędzy poprzednimi liczbami a ostatnią, otrzymujemy ostatecznie 0,00070 jako wartość, którą przyjmujemy za b . Ponieważ litr wodoru (w 0°C i pod ciśnieniem atmosferycznem) posiada masę 0,08955 gm., przeto objętość krytyczna wodoru wynosić powinna

$$\frac{3 \times 1000 \times 0,0007}{0,08955} \text{ czyli } 23,45 \text{ cm}^3/\text{gm};$$

gęstość zaś wodoru w stanie krytycznym powinna wynosić
 $0,043 \text{ gm/cm}^3$;

byłaby to zapewna najmniejsza ze znanych gęstości krytycznych i najmniejsza wogóle z możliwych ciekłych gęstości. Stosując teraz równanie (5) i kładąc

$$A = 0,4344 \cdot 10^{-7} \text{ stopień / erg.}$$

$$M = 2 \text{ gm.}$$

$$p_c = 20 \text{ atm., czyli } = 20 \times 1,0136 \times 10^6 \text{ dyn na cm}^2.$$

$$v_c = 23,45 \text{ cm}^3/\text{gm.},$$

otrzymujemy $t_c = 41,3$ stopni na skali bezwzględnej. A zatem temperatura krytyczna wodoru powinna wynosić (w liczbie okrągłej)
 $- 232^{\circ}\text{C}$.

Rzecz prosta, że nie należy uważać tego wypadku za dokładny; według tego, co powiedziano wyżej o b , można przypuszczać, że temperatura krytyczna wodoru leży pomiędzy $- 229^{\circ}\text{C}$ a $- 234^{\circ}\text{C}$.

Przypuśćmy, że temperatura krytyczna wodoru wynosi -232°C ; że ciśnienie krytyczne wynosi 20 atmosfer; gdzie powinien leżeć w takim razie punkt wrzenia wodoru? Jest to punkt na linii ciśnień nasycenia, w którym specyficzne ciśnienie nasycenia Π ma wartość $\frac{1}{2}$ czyli 0,05. Na wspólnej dla wszystkich ciał linii $\Pi = \Psi'(\tau)$ odpowiada takiej wartości Π wartość τ , wynosząca 0,706; por. „Wstęp do Fizyki teoretycznej“, Warszawa, 1890, § 105. A zatem punkt wrzenia wodoru (pod ciśnieniem atmosferycznym) wynosi -244°C . Gdybyśmy mogli poddać wodór skroplony odparowywaniu w próżni, otrzymalibyśmy, pod następującymi ciśnieniami, następujące coraz niższe temperatury:

pod ciśn. 608 mm.	. $-244,5^{\circ}\text{C}$;	pod ciśn. 60,8 mm	. $-249,3^{\circ}\text{C}$.
„ 456 „	. $-245,3^{\circ}\text{C}$;	„ 30,4 „	. $-250,4^{\circ}\text{C}$.
„ 304 „	. $-246,3^{\circ}\text{C}$;	„ 15,2 „	. $-251,4^{\circ}\text{C}$.
„ 152 „	. $-247,7^{\circ}\text{C}$;	„ 7,6 „	. $-252,3^{\circ}\text{C}$.
„ 121,6 „	. $-248,1^{\circ}\text{C}$;	„ 3,8 „	. $-253,2^{\circ}\text{C}$.
„ 91,2 „	. $-248,6^{\circ}\text{C}$;	„ 1,5 „	. $-254,2^{\circ}\text{C}$.

Krzywą tę podajemy z zastrzeżeniem, że zależy ona od przyjętych wartości elementów krytycznych.

§ II.

Zważmy teraz sposób, w jaki zdołał prof. Olszewski oznaczyć ciśnienie krytyczne wodoru. Oto najważniejszy w tym względzie ustęp z pracy Jego: „Przy tych doświadczeniach zwróciła moją uwagę ta okoliczność, iż przy powolnej ekspansyi pojawia się zawrzenie wodoru stale przy tem samem ciśnieniu, bez względu na ciśnienie pierwotne, z którego uskutecznia się ekspansya, jeśli tylko to ciśnienie pierwotne nie jest zbyt niskie. I tak: przy ekspansyach, wykonanych z ciśnienia pierwotnego, wynoszącego: 80, 90, 100, 110, 120, 130 i 140 atm., pojawiało się pierwsze zawrzenie wodoru stale przy ciśnieniu 20 atm., jeśli zaś ciśnienie pierwotne wynosiło 70, 60 i 50 atm., natenczas zawrzenie pojawiało się przy ciśnieniu coraz mniejszem, a mianowicie w przybliżeniu przy 18, 16 i 14 atm. Doświadczenie to powtarzałem kilkadziesiąt razy i zawsze otrzymywałem te same rezultaty. Doświadczenia te zmuszają mnie do wniosku, iż te 20 atm., przy których stale pojawia się zawrzenie wodoru, oznaczają jego ciśnienie krytyczne. Jeśli wodór, oziębiony za pomocą ciekłego tlenu, wrzącego w próżni, do temp. -211° , która, dajmy na to, leży o kilkanaście stopni wyżej od temperatury

krytycznej wodoru, poddamy z wysokiego ciśnienia powolnej ekspansyi, natenczas temperatura wodoru zniża się do nieznaney nam jeszcze jego temperatury krytycznej. Jeśli ciśnienie pierwotne jest dosyć wysokie, w moich doświadczeniach wyższe od 80 atm., natenczas przy powolnej ekspansyi zniżenie temperatury wodoru do jego temperatury krytycznej następuje jeszcze powyżej ciśnienia krytycznego i w takim przypadku objawi się ciekły wodór przez zawrzenie w chwili, w której zniżymy ciśnienie do ciśnienia krytycznego. Jeżeli zaś ciśnienie pierwotne wodoru jest za małe, natenczas przy powolnej ekspansyi oziębi się on do temperatury skroplenia dopiero poniżej ciśnienia krytycznego; im niższe ciśnienie pierwotne, tem znaczniejszą trzeba uskutecznić ekspansyę, aby oziębić wodór do jego temperatury skroplenia". (Rozprawy Ak. Um., W. M. P., tom XXIII, str. 387—388).

Nie będziemy się tu kusili o podanie zupełnego termodynamicznego wytłumaczenia zjawisk, opisanych przez prof. Olszewskiego. Przyjmujemy, jako w pierwszym przybliżeniu przynajmniej prawdziwe, założenie, że ekspansya (którą będziemy uważali za ściśle adyabatyczną), poczynająca się od pewnego ciśnienia początkowego p_0 i temperatury początkowej t_0 , właśnie wystarcza, ażeby doprowadzić gaz jednocześnie do temperatury krytycznej t_c i ciśnienia krytycznego p_c . Mamy w takim razie

$$\left(\frac{t_c}{t_0}\right)^k = \left(\frac{p_c}{p_0}\right)^{k-1}, \quad (15)$$

gdzie k oznacza stosunek ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem do ciepła właściwego w stałej objętości, wynoszący dla wodoru około 1,4. Wstawiając do równania tego wartości, podane przez prof. Olszewskiego:

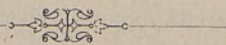
$$t_0 = 273 - 211 = 62; \quad p_c = 20 \text{ atm.}; \quad p_0 = 80 \text{ atm.}, \quad . . (16)$$

otrzymujemy 41,7 czyli około -231°C. jako temperaturę krytyczną wodoru. Zauważmy co następuje, ażeby ocenić błąd, jaki mógł powstać w naszym rachunku skutkiem zaniedbania ciepła, pochłanianego podczas ekspansyi. Po pierwsze, jak prof. Olszewski był łaskaw nas objaśnić, czas trwania całego zjawiska ekspansyi był nader krótki: wynosił od jednej sekundy do dwóch sekund najwyżej. Otoczenie miało przytem temperaturę -211°C. Powtóre, obliczmy metodą zupełnie tą samą temperaturę krytyczną t l e n u, według danych, przytoczonych przez prof. Olszewskiego:

$$t_0 = 170,5; \quad p_c = 51 \text{ atm.}; \quad p_0 = 80 \text{ atm.} \quad . . (17)$$

Równanie (15) daje tu -123°C . jako temperaturę krytyczną tlenu, która wynosi, jak wiadomo, $-118,8^{\circ}\text{C}$. Doświadczenia nad tlenem, zostały wykonane w tym samym przyrządzie, jak powyższe doświadczenia z wodorem; natomiast doświadczenia nad etylenem, wykonane w warunkach daleko mniej korzystnych, wykazują też rezultaty bardziej odległe od prawdziwej temperatury krytycznej. Możemy więc uważać za rzecz prawie pewną, że temperatura krytyczna wodoru leży o parę stopni powyżej -231°C .; więc np. około -228°C .

Rezultat ten zgadza się jak najlepiej z wynikiem poprzedniego naszego, czysto teoretycznego rachunku.



- K. Klecki: Zachowanie się siły elektrobodźczej i pobudliwości przeciętego nerwu żaby, lex. 8° str. 28. Cena 40 ct.
- Badania doświadczalne nad sprawą wydzielania w jelicie cienkim, lex. 8°, str. 55. Cena 60 ct.
- J. Kowalski: O prawie zgodności termodynamicznej w zastosowaniu do roztworów potrójnych, lex. 8°, str. 5. Cena 10 ct.
- W. Kretkowski: O funkcjach równych co do wielkości i różnych co do natury, lex. 8° str. 3. Cena 10 ct.
- O pewnej tożsamości, lex. 8° str. 4. Cena 10 ct.
- F. Kreutz: O przyczynie błękitnego zabarwienia soli kuchennej, lex. 8° str. 13. Cena 25 ct.
- A. Mars: O złośliwym gruczolaku macicy (Adenoma destruens uteri) (z jedną tablicą) lex. 8° str. 15. Cena 50 ct.
- F. Mertens: Przyczynek do rachunku całkowego, lex. 8°, str. 14. Cena 20 ct.
- O zadaniu Malfattego, lex. 8°, str. 26. Cena 35 ct.
- W. Natanson: Studya nad teorią roztworów, lex. 8° str. 38. Cena 50 ct.
- O znaczeniu kinetycznym funkcji dysypacyjnej, lex. 8°, str. 10. Cena 20 ct.
- J. Niedźwiecki: Przyczynek do geologii pobraża karpackiego w Galicyi zachodniej, lex. 8°, str. 13. Cena 20 ct.
- S. Niementowski: Przyczynek do charakterystyki związków diazamidowych lex. 8° str. 21. Cena 30 ct.
- Syntezy pochodnych chinoliny, lex. 8°, str. 31. Cena 40 ct.
- Syntezy związków chinazolinowych, lex. 8°, str. 15. Cena 25 ct.
- J. Nusbaum: Materiały do embryologii i histologii równonogów (Isopoda) (z 6 tablicami) lex. 8° str. 99. Cena 1 złr. 50 ct.
- Przyczynek do kwestyi powstawania śródbłków i ciałek krwi, lex. 8°, str. 56, z 3 tablicami. Cena 1 złr.
- K. Olearski: Uwagi nad ciepłem właściwym przy stałej objętości mieszaniny cieczy i pary, lex. 8° str. 4. Cena 10 ct.
- Nowy sposób całkowania pewnych równań różniczkowych pierwszego rzędu o dwu zmiennych, lex. 8° str. 11. Cena 20 ct.
- K. Olaszewski i A. Witkowski: O własnościach optycznych ciekłego tlenu. Z 2 rycinami, lex. 8° str. 4. Cena 10 ct.
- B. Pawlewski: O chlorowęglenie etylowym lex. 8° str. 7. Cena 20 ct.
- Z teoryi roztworów (z dwiema figurami w tekście), lex. 8° str. 20. Cena 30 ct.
- G. Piotrowski: Badania nad pobudliwością i przewodnictwem nerwów, lex. 8° str. 14. Cena 20 ct.
- O wahanu wstecznem przy pobudzaniu różnych miejsc tego samego nerwu, lex. 8° str. 31. Cena 25 ct.
- J. Puzyna: O wartościach funkcji analitycznej na okręgach spółśrodkowych z kołem zbieżności jej elementu, lex. 8° str. 51. Cena 65 ct.
- M. Raciborski: Przyczynek do flory retyckiej Polski (z tablicą), lex. 8° str. 16. Cena 50 ct.
- Permokarbońska flora karniowickiego wapienia (z dwiema tablicami), lex. 8° str. 42. Cena 30 ct.
- Flora retycka w Tatrach (z jedną tablicą) lex. 8° str. 18. Cena 50 ct.
- Desmidiady zebrane przez Dr. E. Giastonia w podróży na około ziemi (z 2 tablicami), lex. 8° str. 32. Cena 70 ct.
- Pythium Dictyosporium, nieznany pasorzyt skrzętnicy (Spirogyra) z tablicą, lex. 8° str. 9. Cena 30 ct.
- Flora retycka północnego stoku gór świętokrzyskich (z pięcioma tablicami) lex. 8° str. 35. Cena 1 fl.
- Chromatofilia jąder worka zarodkowego, lex. 8° str. 20. Cena 30 ct.
- Przyczynek do morfologii jądra komórkowego nasion kielkujących (z jedną tablicą), lex. 8° str. 11. Cena 20 ct.
- Cycadeoidea Niedzwiedzkii. Nov. Sp. (z dwiema tablicami), lex. 8° str. 10. Cena 25 ct.

- M. Raciborski: Elaioplasty liliowatych, lex. 8°, str. 22, z tablicą. Cena 40 ct.
 — Flora kopalna glinek ogniotrwałych krakowskich; część I. — 4°, str. 101, z 22 tablicami. Cena 3 złr.
- K. Radziewanowski: Przyczynki do znajomości działania chlorku glinowego, lex. 8°, str. 11. Cena 20 ct.
- J. Schramm: O działaniu chlorku glinowego na chlorki i bromki rodników aromatycznych, lex. 8° str. 14. Cena 25 ct.
 — O połączeniach styrolu z kwasem solnym i bromowodorowym, lex. 8° str. 6. Cena 10 ct.
- L. Silberstein: Porównanie pola elektromagnetycznego z ośrodkiem sprężystym, lex. 8°, str. 9. Cena 15 ct.
- J. A. Stodółkiewicz: O całkowaniu pod postacią skończoną równań różniczkowych liniowych rzędu n^{go} , lex. 8° str. 5. Cena 10 ct.
 — O kilku klasach równań różniczkowych liniowych rzędu n^{go} , lex. 8° str. 6. Cena 10 ct.
 — Sposób d' Alemberta w zastosowaniu do równań różniczkowych liniowych rzędu n^{go} ze współczynnikami stałymi, lex. 8° str. 7. Cena 10 ct.
 — Kilka uwag o czynniku całkującym równań różniczkowych, lex. 8°, str. 7. Cena 15 ct.
- J. Szyszyłowicz: Pugillus plantarum novarum Americae centralis et meridionalis, lex. 8°, str. 4. Cena 10 ct.
 — Diagnoses plantarum novarum; pars I. lex. 8°, str. 25. Cena 30 ct.
- L. Teichmann: Naczynia limfatyczne w sioniowacinie (Elephantiasis Arabum) 5 tablic in 4° w teczce, oraz tekst imp. 8° str. 51. Cena 3 złr.
- L. Wachholz: O oznaczaniu wieku ze zwłok na podstawie kostnienia główki kości ramieniowej, lex. 8°, str. 44, z tablicą. Cena 65 ct.
- D. Wierzbicki: Spostrzeżenia magnetyczne wykonane w zachodniej części W. X. Krakowskiego w roku 1891, lex. 8° str. 20. Cena 30 ct.
- A. Wierzejski: Skorupiaki i wrotki (rotatoria) słodkowodne zebrane w Argentynie, z trzema tablicami, lex. 8° str. 18. Cena 50 ct.
 — Rotatoria (Wrotki) Galicji. Z 3 tablicami i 3 rycinami w tekście, lex. 8° str. 106. Cena 1 złr. 25 ct.
- I. Zakrzewski: O gęstości i cieple topliwości lodu, z jedną ryciną w tekście, lex. 8° str. 6. Cena 20 ct.
 — O zależności ciepła właściwego ciał stałych od temperatury, lex. 8° str. 16. Cena 30 ct.
- R. Załoziecki: O terpenowych węglowodorach w nafcie, lex. 8°, str. 13. Cena 20 ct.
- K. Żorawski: Przyczynki do teorii zamiany zmiennych w równaniach różniczkowych zwyczajnych rzędu pierwszego, lex. 8° str. 33. Cena 50 ct.
 — Drobne przyczynki do teorii przekształceń i jej zastosowań, lex. 8° str. 12. Cena 20 ct.
 — O zbieżności iteracji (z dwiema figurami) lex. 8° str. 18. Cena 30 ct.
 — O pochodnych nieskończenie wielkiego rzędu, lex. 8° str. 15. Cena 25 ct.
 — O linii wskazującej krzywiznę powierzchni, lex. 8°, str. 16. Cena 25 ct.
 — Iteracje i szeregi odwracające, lex. 8°, str. 10. Cena 20 ct.
- Sprawozdania Komisji fizyograficznej obejmujące pogląd na czynności dokonane w ciągu roku 1891 oraz materiały do fizyografii krajowej. Tom XXVII, 8° str. 246 i 229 z czterema tablicami. Cena 3 złr.
 — Tom XXVIII, 8° str. 249 i 266 z 2 tablicami. Cena 3 złr.
 — Tom XXIX, 8°, str. 267 i 215, z 2-ma tablicami. Cena 4 złr.

~~~~~

Skład główny wydawnictw Akademii znajduje się w Księgarni  
 Spółki wydawniczej Polskiej w Krakowie.