

O własnościach termodynamicznych powietrza.

Napisał

A. W. Witkowski.

(Z dwiema tablicami i sześcioma rysunkami w tekście).

(Rzecz przedłożona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. dnia 4. listopada 1895 r.).



1. Wszechstronne poznanie własności termodynamicznych materii jednolitej, gazowej, winno opierać się na niezależnych od siebie spostrzeżeniach dwojakiego rodzaju: na dynamiczno - termometrycznych, z jednej strony, z drugiej — na kalorymetrycznych. Wiadomo, że w celu rozwiązania pierwszej części zadania wystarczy poznać rozszerzalność cieplną gazu, pod rozmaitemi ciśnieniami, tudzież ściślność w jednej temperaturze — lub odwrotnie, ściślność w różnych temperaturach, a rozszerzalność pod jednym ciśnieniem. Tę część zadania opracowałem doświadczalnie przed czterema laty, a rezultaty pracy ogłosiłem w 23-cim tomie Rozpraw Wydziału matem.-przyrodniczego, p. t. „O rozszerzalności i ściślności powietrza“.

W obecnej pracy zamierzam uzupełnić te studia drugą częścią, kalorymetryczną. Pod tym względem można oprzeć się na prawach termodynamiki ogólnej. Z praw tych wypada, że cały obszar własności kalorymetrycznych materii jednolitej będzie znany, jeżeli obok ściślności i rozszerzalności poznamy zależność ciepła właściwego od temperatury, pod jakimkolwiek, stałym ciśnieniem.

2. Do określenia stanu równowagi materji jednolitej wystarczają jakiegokolwiek dwie spólrzędne, niezależne od siebie, np. ciśnienie p i temperatura θ (t na skali bezwzględnej).

W ciągu dowolnej, nieskończonej małej zmiany stanu, określonej przez przyrosty dp i dt spólrzędnych, ciało (gaz) wykonywa pracę:

$$dL = -\left(p \frac{\partial v}{\partial t} dt + p \frac{\partial v}{\partial p} dp\right)$$

i pochłania ciepło:

$$dQ = mc_p dt + l dp$$

W równaniach tych oznaczono przez m masę gazu, przez v objętość, przez c_p ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem p , nakoniec przez l pewien rodzaj ciepła utajonego; wszystkie te wielkości należą do stanu określonego przez wartości p i t spólrzędnych.

Poznać wszechstronnie własności termodynamiczne uważanej materji jednolitej jest to samo, co wyznaczyć wartości spólczynników $\frac{\partial v}{\partial t}$ i $\frac{\partial v}{\partial p}$ (rozszerzalność i ściśliwość), c_p i l w równaniach powyższych, na całym obszarze zmiennych niezależnych p i t . Spólczynniki te nie są zresztą niezależne od siebie; wiadomo bowiem, że zastosowanie ogólnych zasad termodynamiki prowadzi do związków:

$$l = -\frac{t}{J} \frac{\partial v}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\frac{t}{Jm} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2},$$

w których J oznacza dynamiczny równoważnik jednostki ciepła. Pośród innych własności ważnych dla termodynamiki materji jednolitej, pierwsze miejsce zajmuje ciepło właściwe w stałej objętości, które oznaczmy tu znakiem c_v . Z wielkościami wymienionemi poprzednio związane jest ono znanem równaniem:

$$c_v = c_p + \frac{t}{Jm} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}, \quad (2)$$

obok którego warto przypomnieć drugie:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{t}{Jm} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (3)$$

Z równań tych okazuje się, że dość jest znać t. zw. równanie charakterystyczne pewnego ciała, t. j. związek $v=f(p, t)$ aby poznać zarazem zmienność, tudzież różnice obydwu rodzajów ciepła właściwego, na zasadzie zależności ogólnych i ścisłych, wskazanych przez termodynamikę. Równanie charakterystyczne powietrza, nie jest wprawdzie znane; wszelako we wspomnianej pracy „O rozszerzalności i ściśliwości powietrza“ podałem zależność objętości v od ciśnienia i temperatury w postaci graficznej, tudzież w tablicach liczb, obejmujących stosunkowo obszerny zakres ciśnień i temperatur. Dane te, będące bezpośrednim wyrazem doświadczeń, wystarczają, aby z pomocą interpolacji i rachunków graficznych pozyskać tak bardzo pożądaną wiadomość o zachowaniu się powietrza, pod względem termodynamicznym, w temperaturach zwyczajnych i niskich, aż do punktu krytycznego, tudzież pod rozmaitemi ciśnieniami. Droga ta nie może zapewne doprowadzić do wypadków tak pewnych i ścisłych, jak bezpośredni pomiar. Sądziłem jednak, że nie należy jej pomijać, zwłaszcza że chodzi tu o wyniki, których pozyskanie zapomocą doświadczeń, napotkałoby na znaczne trudności. Z drugiej strony, własności termodynamiczne ciał znane są dotąd w zakresie bardzo ograniczonym, mało co odbiegającym od zwyczajnych ciśnień i temperatur. Z nowszych badań, pod tym względem, znane mi są tylko doświadczenia J. Joly'ego, odnoszące się do wpływu ciśnienia i temperatury na ciepło właściwe w stałej objętości¹⁾. Drogą rachunkową M. Margules²⁾ próbował określić zmienność ciepła właściwego bezwodnika węglowego, na zasadzie doświadczeń Andrewsa nad ściśliwością tego gazu.

3. Całkując drugie równanie (1) wzdłuż izotermy t , poczynając od ciśnienia zwyczajnego $p = 1$ atmosfera, otrzymamy

$$c_p = c_1 - \frac{t}{Jm} \int_1^p \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} dp.$$

W przypuszczeniu, że wyraz drugi, po prawej stronie jest wiadomy, na podstawie znanej rozszerzalności powietrza, równanie to (Rankine'a) może służyć do obliczania wartości c_p , w różnych stanach gazu.

Poprzednio należy jednak przekonać się, o ile wielkość c_1 — stała całkowania względem p — zmienia się z temperaturą. Jest to widocznie ciepło właściwe pod ciśnieniem stałym, atmosferycznym, w temperaturze gazu bezwzględnej t .

¹⁾ Specific heats of gases at constant volume; Philosophical Transact. part I, vol. 182 (1891); part II, vol. 185 (1894); part III, vol. 185 (1894).

²⁾ Spezifische Wärme der comprimierten Kohlensäure. Wien, Sitzber. 97, IIa, 1888.

Aby pozostać w zgodzie z oznaczeniami przyjętymi w poprzedniej rozprawie, wyrażać będą ciśnienia p w atmosferach; masa gazu m niechaj będzie tak obrana żeby, w temperaturze topniejącego lodu, objętość v , pod ciśnieniem atmosfery ($1033,24 \text{ Gr/cm}^2$), była 1 cm^3 . Stąd wypada:

$$m = 0,001293 \text{ gr.}$$

Przyjmuję nadto $J = 42700$ gramo-centymetrów na kaloryę gramową. Wówczas równanie ostatnie przyjmie postać:

$$c_p = c_1 - \frac{1033,24}{42700 \times 0,001293} t \int_1^p \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} dp.$$

albo:

$$c_p = c_1 - 18,714 t \int_1^p \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} dp \quad (4)$$

W podobny sposób równanie (2) zamieni się na:

$$c_v = c_p + 18,714 t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}$$

4. Jak wspomniano w poprzedzającym ustępie, poszukiwania należało rozpocząć od wielkości c_1 . Badano kilkakrotnie ciepło właściwe powietrza, pod ciśnieniem stałym. Pomijając prace dawniejsze, należy w pierwszym rzędzie zaznaczyć podstawowe badania Régnaulta¹⁾, tudzież pomiary E. Wiedemanna²⁾, wykonane kilkanaście lat później, środkami nierównie prostszymi. Doświadczenia Régnaulta obejmują zakres temperatur od $+200^\circ$ do -31° ; one odnoszą się do powietrza zostającego podczas zmian temperatury pod zwyczajnem ciśnieniem atmosfery, jakoteż do powietrza zgęszczonego, ciśnieniem sięgającym do 12 atmosfer. Pomimo tak rozległych granic, Régnault nie zdołał wykryć wyraźnych zmian wielkości c_p ; stąd urosło mniemanie, bardzo rozpowszechnione, jakoby ciepło właściwe powietrza było wielkością stałą, niezależną od zmian temperatury i ciśnienia — mniemanie, jak się okaże w dalszym ciągu, bardzo dalekie od prawdy. Pomiary Wiedemanna, o ile

¹⁾ Régnault. Relation des expériences etc. tome II, p. 41—110, tudzież pag. 206—224, Paris 1862.

²⁾ E. Wiedemann. Spez. Wärme der Gase. Pogg. Ann. t. 157, 1876, pag. 19—22.

odnosiły się do powietrza, miały na celu sprawdzenie wartości liczebnej ciepła właściwego, podanej przez Régnaulta. Zgodność wypadków nie jest zbyt wielka. Według Régnaulta wartość najbardziej prawdopodobna wielkości c_1 w granicach 0° i $+100^\circ$ jest 0,23741; pojedyncze wyznaczenia wahają się między 0,23536 a 0,23890. Wiedemann podaje średnią 0,2389, a granice wahań 0,2374 i 0,2414. Jakkolwiek zamiarem moim było przede wszystkim określenie zmienności ciepła właściwego, w granicach możliwie obszernych, sądziłem że nie należy szczerzyć trudu na sprawdzenie samejże wartości tej liczby, mającej tak wielkie dla fizyki znaczenie. Wspomnę już w tem miejscu, że otrzymane wypadki są niemal identyczne z tymi, które podaje Régnault. Powtórzenie dawniejszych wyznaczeń było i z tego względu pożądane, że od owego czasu skala temperatur została lepiej określona — dzięki badaniom termometrycznym biura międzynarodowego miar i wag — tudzież ustała niepewność co do zmian istotnych ciepła właściwego wody.

Obok powtórzenia dawniejszych pomiarów wypadało rozszerzyć zakres ich, i to w stronę niskich temperatur, celem sprawdzenia, o ile wielkość c_1 zależy od temperatury; na podstawie badań Régnaulta można bowiem przyjąć za pewne, że wpływ podwyższenia temperatury jest niemal żaden. Pod tym względem udało mi się rozszerzyć zakres temperatur aż do -170° .

5. Stosownie do tych warunków odmieniłem pod niejednym względem przyrządy używane przez poprzednich badaczy do mierzenia ciepła właściwego gazów. Naprzód bowiem chodziło tu o bardzo niskie temperatury i o zwalczenie trudności połączonych z ich zastosowaniem; powtóre, pragnąłem ile możności zmniejszyć niepewność pojedynczych wyznaczeń, gdyż można było spodziewać się, że szukana zmienność ciepła właściwego nie będzie zbyt wielka.

Zastosowałem, podobnie jak moi poprzednicy na tem polu badań, metodę kalorymetru wodnego. Odmierzona ilość gazu przeprowadza się jednostajnym strumieniem przez przewód odpowiednio ogrzany lub oziębiony, który nazwę krótko ogrzewaczem (jakkolwiek w większej części moich pomiarów był w rzeczywistości chłodnicą). Z nabytą tutaj wyższą lub niższą temperaturą gaz przechodzi do drugiego przewodu, do chłodnicy zanurzonej w wodzie kalorymetru, w której temperatura jego wyrównywa się dokładnie z każdoczesną temperaturą kalorymetru. — Ciepło oddane oblicza się wiadomym sposobem, na podstawie dostrzeżonej zmiany temperatury kalorymetru, tudzież masy i ciepła właściwego wody.

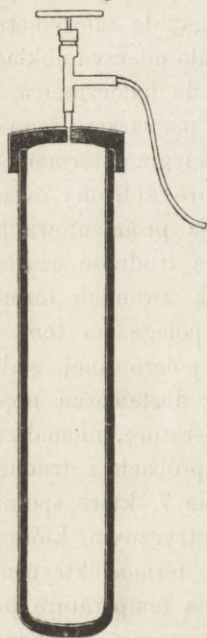
Czytając obszerne sprawozdanie z pracy Régnaulta (l. c.) dochodzi się do przekonania, że znaczne błędy w określeniu ciepła właściwego gazów mogą wynikać z niepewności co do rzeczywistej temperatury, jaką gaz posiada w chwili wstępywania do kalorymetru, t. j. do chłodnicy; w obliczeniu przyjmuje się bowiem, że temperatura ta równa się temperaturze ogrzewacza, podczas gdy w rzeczywistości zachodzą znaczne straty ciepła w czasie przejścia przez krótki przewód łączący ogrzewacz z chłodnicą. Wpływ tego źródła błędów objawia się niedwuznacznie w tem, że wypadki pomiarów Régnaulta okazały się w wysokim stopniu zależne od prędkości, z jaką gaz przepływał przez przewody. Jak wiadomo, Régnault uważał tylko te pomiary jako ważne, w których prędkość prądu była tak znaczna, iż dalsze jej zwiększenie nie miało wpływu na obliczoną wartość ciepła właściwego. Już pierwsze próby wstępne, które wykonywałem zrazu na przyrządach zbudowanych według przepisu E. Wiedemanna (l. c.), przekonały mnie, że przedewszystkiem należy usunąć niepewność co do temperatury początkowej gazu, a zarazem zmniejszyć ile możności stratę ciepła podczas przejścia z ogrzewacza do chłodnicy. Zamiar ten zmusił mnie do szukania nowej formy połączenia tych dwu części przyrządu. Chodziło o to, iżby to połączenie — najbardziej jak wiadomo drażliwa i najtrudniejsza w wykonaniu część przyrządu, — spełniało następujące warunki: 1) aby przy niezbędnej szczelności utrudniało bezpośredni przepływ ciepła z ogrzewacza do kalorymetru; 2) aby doprowadzało gaz do kalorymetru z najmniejszą stratą ciepła; wreszcie 3) żeby dozwalało mierzyć dokładnie temperaturę początkową gazu, w chwili przejścia do kalorymetru.

Wiadomo jak szczególne trudności łączą się z pomiarami temperatury gazów; dzięki wielkiej ich przezroczystości cieplnej termometr umieszczony w gazie wskazuje częstokroć temperaturę zbliżoną raczej do temperatury ciał otaczających, działających przez promieniowanie, aniżeli temperaturę samego gazu. Ażeby ominąć tę trudność użyłem sposobu, który między innymi jest zastosowany w tak zwanych termometrach aspiracyjnych Assmanna. Sposób rzezonony polega na tem, iż termometr umieszcza się we wnętrzu rurki metalowej polerowanej, słabo promieniejącej, w strumieniu gazu przepływającym z dostateczną prędkością; w tych warunkach termometr wskazuje temperaturę, niemal zupełnie niezależną od temperatury osłony. Po wielu próbach i trudach znalazłem urządzenie, opisane szczegółowo w ustępie 7, które spełnia wszelkie wymagania. Jedynym przyrządem termometrycznym, którego można było użyć w danych warunkach, jest ogniwo termoelektryczne. Zastosowałem je w ten sposób, iż mierzyłem nie samą temperaturę początkową gazu, lecz małą różnicę temperatur między gazem wchodzą-

eym do kalorymetru a ogrzewaczem. W tym celu jedno spojenie ogniwa znajdowało się w ujściu przewodu prowadzącego gaz do kalorymetru, drugie w ogrzewaczu, albo w oddzielnym termostacie mającym tę samą lub nie wiele różną temperaturę. To drugie spojenie było zawsze w związku z termometrem wodorowym, przez co ostatecznie sprowadzało się temperaturę gazu do znanej skali.

6. Obok tych zmian wprowadziłem jeszcze następującą. W dotychczasowych doświadczeniach nad ciepłem właściwym gazów pod stałym ciśnieniem wyznaczano ciężar gazu, użytego w każdym doświadczeniu, drogą pośrednią. Delaroche i Bérard, a za ich przykładem E. Wiedemann mierzą objętość wody, która wypędza do kalorymetru gaz, zebrany w pęcherzu albo worku kauczukowym. Régnault nagromadza zapas znaczny gazu w zbiorniku metalowym, pod ciśnieniem zwiększonym i oblicza ciężar użyty w każdym doświadczeniu według ubytku ciśnienia i pojemności zbiornika, na podstawie umyślnie w tym celu badanych praw ściśliwości. W moich doświadczeniach ciężar gazu mierzyłem bezpośrednio na wadze. W tym celu nabijałem duży zbiornik (około 10 l. pojemności) powietrzem oczyszczonym i zgęszczonym do 80—100 atmosfer; taki zapas starczył sownie na kilkanaście doświadczeń.

Z tego zbiornika napełniałem następnie małe flaszki metalowe (fig. 1), opatrzone szczelnymi kurkami śrubowymi i ważyłem je razem



z zawartem powietrzem na dużej wadze chemicznej, do obciążeń około 1,5 kg. Flaszki te dostarczały gazu do doświadczeń kalorymetrycznych; przez stosowne odkręcenie kurków można było otrzymać prąd zupełnie jednostajny, więcej lub mniej szybki. Po doświadczeniu ważyłem je ponownie i obliczałem ciężar gazu przepędzonego przez kalorymetr z różnicy ciężarów. W obliczeniu ciężaru powietrza uwzględniałem poprawkę ze względu na parcie atmosfery; jest to poprawka bardzo mała (3—4 mgr.), tyczy się bowiem tylko ciężarków równoważących ubytek gazu, gdyż rozdęcie samych flaszek, wskutek wewnętrznego ciśnienia, było nieznaczne.

Flaszek takich używałem w miarę potrzeby jedną, dwie lub trzy. Ciężary ich i pojemności były takie:

I. miedz.;	pojemn.	136	cm ³ ;	ciężar	około	1100	gr.
II. "	"	220	"	"	"	1500	"
III. stalowa;	"	208	"	"	"	800	"

We wszystkich fiaskach razem można było łatwo pomieścić 50—60 l. powietrza. Szczelność kurków była zupełnie zadawalająca, o czym świadczyły same ważenia fiasek nabitych, które powtarzałem niekiedy celem sprawdzenia szczelności po upływie kilkunastu godzin¹⁾.

Gaz używany w doświadczeniach przyrządzany był podobnie, jak w dawniejszych doświadczeniach moich nad rozszerzalnością powietrza. Powietrze zaczerpnięte z poza obrębu budynku, przepłukane ługiem potasowym, nabijałem do wspomnianego pierwiej dużego zbiornika, zapomocą pompy zgęszczającej Natterera, której tłok uszczelniony był włókuistym asbestem, zwilżonym wodą. Po drodze gaz przechodził przez dwie fiaski stalowe, szczelnie napełnione tłuczonym wodorotlenkiem potasowym, poczem osuszał się ostatecznie w samym zbiorniku, zawierającym stale znacznieszą ilość tego ciała.

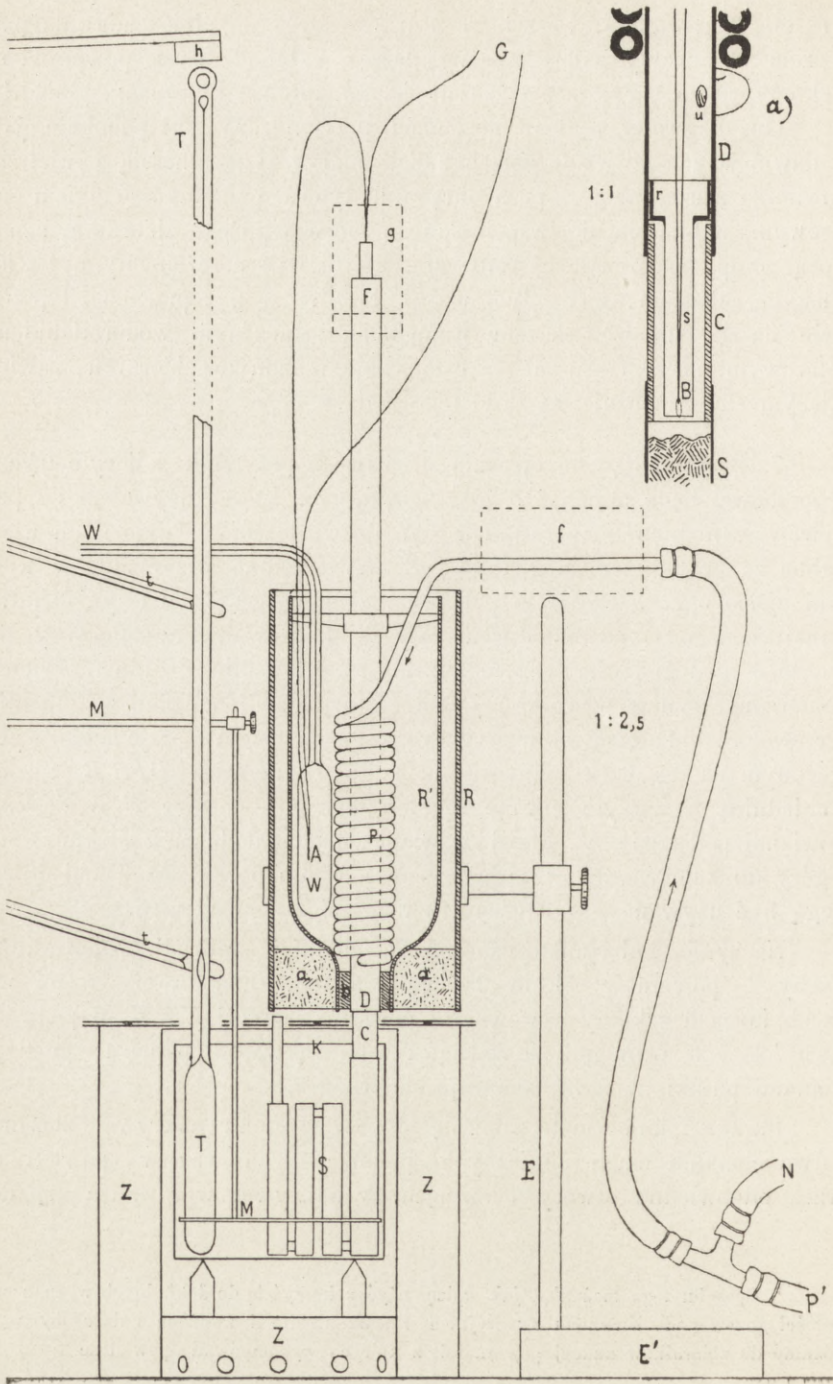
7. Przystępując do opisania właściwego przyrządu kalorymetrycznego mówić będę naprzód o tej jego formie, której używałem do pomiarów w niskich temperaturach. W doświadczeniach wstępnych używałem za przykładem Régnaulta i E. Wiedemanna przyrządu, w którym ujście ogrzewacza było połączone z dolną częścią naczynia kalorymetrycznego za pośrednictwem zatyczki korkowej. Przekonawszy się rychło o niedogodności tego urządzenia, które nadto utrudniało wielce zamierzony pomiar początkowej temperatury gazu, oddzieliłem zupełnie ogrzewacz i chłodnicę od właściwego kalorymetru. W przyrządzie wyobrażonym na fig. 2 (w zmniejszeniu 1:2¹/₂) ogrzewacz *DPR'R*, razem z chłodnicą *S*, przymocowane są do oddzielnej statywy *E*, o ciężkiej ołowianej podstawie *E'*. Przed doświadczeniem chłodnica wprowadza się z góry do kalorymetru; tym sposobem ten sam ogrzewacz i chłodnica mogą być używane w połączeniu z różnymi kalorymetrami.

Naczynie kalorymetryczne *K*, z cienkiej srebrnej, polerowanej blachy — pojemności około 250 cm³, a 98,310 gr. wagi — stoi na trzech kółkach szklanych wewnątrz mosiężnej puszki *ZZZ*, o podwójnych ścianach, owiniętej na zewnątrz warstwą waty i papieru; między ścianami puszki, w *ZZZ*, znajduje się woda.

Puszka i kalorymetr zamknięte są z wierzchu nakrywą, złożoną z dwu cienkich blach mosiężnych, przedzielonych warstwą powietrza. Przez odpowiednie otwory i rozcięcia w nakrywie wprowadza się do

¹⁾ Sposobu tego możnaby, jak sądzę, użyć z korzyścią do dokładnych wyznaczeń gęstości gazów pod ciśnieniem zwyczajnem. Fiaski nabite i zważone należałoby wypróżniać do zbiorników znanej pojemności, z których wypompowano powietrze.

fig. 2.



wnętrza kalorymetru: 1) chłodnicę S , do której gaz oziębiony wstępuje końcem C , a drugim końcem, cieńszym, wystającym nad nakrywą, uchodzi w atmosferę; 2) mieszało M , wycięte z cienkiej blachy mosiężnej, której ciepło właściwe (0,094) było osobno mierzone; mieszało to, wygięte lekko na kształt śruby okrętowej, wypełnia niemal całe światło kalorymetru, z wyjątkiem wycięć około chłodnicy i termometru T . Blaszka mieszała przylutowana jest do trzonka, z cienkiej rurki mosiężnej, poruszającego się do góry i na dół, za pomocą ciężkiego wadła, które pomocnik od czasu do czasu potrąca.

Ażeby skończyć opisanie kalorymetru, dodam jeszcze, że termometr główny T , dostarczony mi przez firmę G. Fontaine w Paryżu, podzielony na 0,02 stopnia (podziałka obejmuje temperatury od $-0,5$ do $+0,6$ i od $+11,5$ do $+22,3$) dawał odczytania pewne na $\frac{1}{500}$, a w wypadkach średnich nawet na $\frac{1}{1000}$ stopnia. Podziałka tego wyborowego narzędzia była sprawdzona przez Główną Komisję miar i wag w Wiedniu i sprowadzona do skali normalnego termometru wodorowego. Poprawki okazały się na całej rozciągłości skali tak drobne, że nie brałem ich wcale w rachunek. Ciężar rtęci w termometrze, tudzież naczynka i trzonka podany był przez fabrykanta. Podczas pomiarów, zwłaszcza temperatur spadających, młoteczek elektromagnetyczny h wstrząsał termometrem. Obok termometru głównego widoczne są na rysunku dwa termometry pomocnicze t, t' , wskazujące temperaturę trzonka termometru głównego, jeden obok rozdęcia rurki, w pobliżu punktu $+12$, drugi mniej więcej w połowie słupka rtęciowego; one służą do określania znanej poprawki, z powodu wystającego słupka rtęciowego.

W skład ogrzewacza wchodzi przedewszystkiem rurka miedziana P , długości 1 metra, mająca około 2 mm światła, a ściany grube niemal na milimetr, owinięta w jednej warstwie, w formie spiralnej, około pionowej rury mosiężnej DF , ustawionej w osi ogrzewacza. Ze wewnętrznego jej końca łączy się węzłem gumowym, grubościennym, z rozgałęzieniem szklanym, kształtu litery T , skąd prowadzą dalej dwa węże P' i N . Do pierwszego dołącza się flaszki zawierające powietrze odważone, drugi jest połączony stale z manometrem rtęciowym otwartym, służącym do regulowania prędkości prądu i do kontroli jednostajności jego. Wewnętrzny koniec spiralnej miedzianej uchodzi do wnętrza rury DF , niedaleko dolnego jej końca (w u , fig. 2a); obie rurki są tu zlutowane.

Po przejściu przez spiralną P gaz dostaje się przez otwór u do rury mosiężnej, a stąd przez łącznik C do chłodnicy S . Łącznikiem tym jest cienkościenna rurka szklana C , długości całkowitej około 25 mm, zakitowana u dołu dobrym lakiem w ujście chłodnicy, u góry zaś umo-

cowana klejem rybim (syntetikonem) w dolnym końcu rury mosiężnej DF . Rurka ta C służy tylko do uszczelnienia połączenia i do osłony właściwego przewodu gazowego, który stanowi rurka srebrna s , (fig. 2a) izolowana od C nieruchomą warstwą powietrza. Do sporządzenia tej rurki (średnica 3,8 mm) użyto bardzo cienkiej blaszki srebrnej, starannie polerowanej; u góry jest ona przylutowana do szerszego, również srebrnego kołnierza r , który wetknięty jest ściśle w rurę mosiężną D , tuż powyżej końca rury C , i uszczelniony klejem rybim. W odległości 3—4 mm od dolnego końca srebrnego przewodu, w jego osi, utrwalone jest spojenie B ogniwa termoelektrycznego. Ono składa się tu z dwu cienkich drucików (miedź i nikiel) zakitowanych powyżej szelakiem w szklanej kapilarze, której koniec górny widać na rysunku, wystający ponad koniec F rury mosiężnej. Kapilara uszczelniona jest w rurze F zapomocą zwyczajnego korka i kitu kauczukowego. Dla ochrony kitu od wpływu niskiej temperatury górny koniec rury F znajduje się w szklaneczce g , (oznaczonej na rysunku linią kreskowaną) którą napełnia się wodą podczas doświadczeń. W dalszym ciągu jeden z drucików ogniwa (miedziany) prowadzi do galwanometru G , drugi zaś do drugiego spojenia A , znajdującego się wewnątrz ogrzewacza, gdzie przywiązany jest nitką do bańki termometru wodorowego WW .

Opisany powyżej łącznik urządzony jest w myśl uwag przytoczonych w ust. 5. Rurka srebrna s , jako dobry przewodnik ciepła, przyjmuje na całej długości swej temperaturę mało co różną od temperatury ogrzewacza. Gaz zostaje tym sposobem doprowadzony aż do wnętrza chłodnicy, przewodem, którego temperatura bardzo mało się różni od jego własnej; dzięki tej okoliczności strata ciepła (lub zimna) przy przejściu z ogrzewacza do chłodnicy jest niewielka. Pomimo tego rurka s wstrzymuje dostatecznie bezpośredni (t. j. od prądu powietrza niezależny) przepływ ciepła z ogrzewacza do chłodnicy, gdyż, jak wiadomo, srebro polerowane jest złym przewodnikiem ciepła promienistego.

Przewód ten s spełnia nadto drugie zadanie, dozwala mianowicie mierzyć temperaturę gazu u wstępu do kalorymetru metodą aspiracyjną. Spojenie termoelektryczne B umieszczone blisko ujścia, wąskiego stosunkowo przewodu s , znajduje się w bystrym prądzie powietrza, przyjmuje też niemal w jednej chwili temperaturę prądu, o czem świadczy zboczenie galwanometru. Ażeby to spojenie możliwie ochronić przed promieniowaniem chłodnicy, której temperatura różni się zawsze znacznie od temperatury gazu, należy je umieścić w pewnej odległości od ujścia rurki s , iżby stożek promieni padających z B na chłodnicę był dość ograniczony. Do tej ochrony przyczynia się nie mało mostek z cienkiej, srebrnej blaszki, położony w poprzek ujścia rurki s , do

którego zarazem przywiązane jest spojenie B ogniwa, pętelką włókna kokonowego.

Chłodnica S zrobiona jest całkowicie ze srebra, na wzór chłodnicy zastosowanej przez E. Wiedemanna. Składa się ona z czterech rurek srebrnych, zamkniętych u góry i u spodu (z wyjątkiem skrajnych) wlotowanymi denkami, a połączonych między sobą, naprzemian u góry i u dołu, krótszemi rurkami. Wnętrze tych rurek nabite jest ściśle cienkim szychem srebrnym. Całe to urządzenie waży 30,024 gramów. Za pomocą umyślnych doświadczeń przekonałem się, że po przejściu przez ten system rurek powietrze wyrównywa dokładnie swoją temperaturę z temperaturą wody w kalorymtrze.

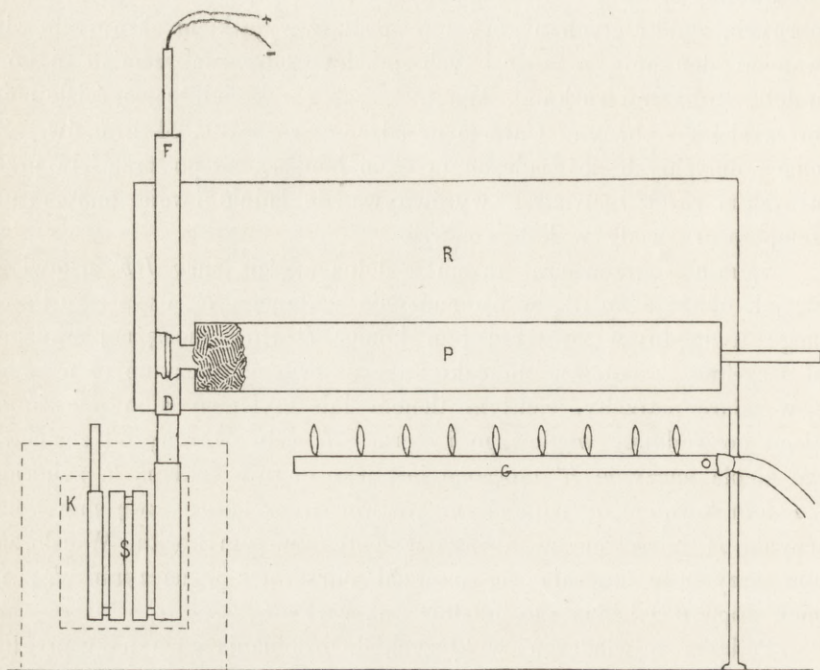
Spiralna ogrzewacza, razem z dolną częścią rury DF , ustawiona jest, jak okazuje *fig. 2*, w osi naczynia szklanego R' , otwartego i zwężonego u spodu; w zwężeniu ten koniec D rury mosiężnej osadzony jest szczelnie za pomocą obrączki kauczukowej b . Naczynie to napelnia się, w miarę potrzeby, ciekłym tlenem lub etylenem albo mieszaniną stałego bezwodnika węglowego i eteru. W celu ochrony od zewnętrznego ciepła naczynie R' otoczone jest jeszcze rurą szklaną R , zamkniętą u dołu korkiem a napojonym roztworem szelaku; zwężenie dolne naczynia R' mieści się w otworze wyciętym w tym korku. W celu złożenia przyrządu utrwała się naprzód ogrzewacz w naczyniu R' ; na końcu dopiero zakłada się chłodnicę na rurkę C .

Podczas doświadczeń, w których do oziębiania gazu używany był tlen ciekły, zakładałem na rurkę miedzianą, prowadzącą do ogrzewacza, niewielkie korytko blaszane f , oznaczone na rycinie linią kreskowaną, napełnione bezwodnikiem węglowym stałym. To uprzednie oziębianie gazu miało na celu oszczędzenie kosztownego tlenu.

Do temperatur wyższych, np. $+100^{\circ}$, możnaby widocznie użyć ogrzewacza podobnej budowy, z małemi odmianami; naczynia szklane R i R' dałyby się zastąpić termostatem parowym. W początkowych doświadczeniach moich, które odnosiły się właśnie do temperatur wyższych, używałem ogrzewacza odmiennej cokolwiek budowy, jak okazuje *fig. 3*. Połączenie ogrzewacza, mianowicie rurki mosiężnej DF , z chłodnicą, jest tu także samo, jak w przyrządzie do temperatur niskich. Wszakże zamiast miedzianej spiralnej rury, do ogrzewania gazu służyła szeroka, pozioma rura mosiężna P , napełniona szychem miedzianym, przylutowana poprzecznie do rurki pionowej DF . Obie rury, t. j. P i DF były stale wlotowane w korytko blaszane R , zawierające wrzącą wodę. Palnik gazowy G służył do ogrzewania korytka, za pomocą szeregu małych płomyków. Spojenie A ogniwa termoelektrycznego ogrzewało się do $+100^{\circ}$ na oddzielnym termostacie parowym. Przy tej sposob-

ności przekonałem się (po kilkutygodniowym daremnie szukaniu błędu we wszystkich częściach przyrządu), że druty ogniwa prowadzące do

fig. 3



termostatu powinny być bardzo cienkie, w przeciwnym razie spojenie ogniwa, pomimo obfitego strumienia pary, mieć będzie temperaturę o parę stopni niższą od $+100^{\circ}$.

8. Powiedziałem już, że do wyznaczenia początkowej temperatury powietrza zastosowana była metoda aspiracyjna, za pomocą ogniwa termoelektrycznego, w połączeniu z termometrem wodorowym. Po kilku próbach najkorzystniejszą okazała się kombinacja termoelektryczna miedź-nikiel. Wypada tu objaśnić krótko sposób redukcji spostrzeżeń termoelektrycznych. Do mierzenia prądu termoelektrycznego służył galwanometr Despretza, o oporze 145 Ohmów i o czułości dość znacznej — 163 500 000 millimetrów skali na Ampera — a bardzo stałej; czułość galwanometru sprawdzano od czasu do czasu, również zapomocą ogniwa termoelektrycznego, w temperaturach 0° i $+100^{\circ}$.

Celem skalibrowania ogniwa umieszczałem jedno spojenie w lodzie topniejącym, drugie, pospołu z bańką termometru wodorowego, ogrze-

wałem do różnych temperatur ϑ (po kolei: temperatury +100; +19,6; -79,0; -104,0; -182,5). Oznaczmy przez E_0^{ϑ} siły elektromotoryczne, obserwowane w tych warunkach (iloczynu zбочenia galwanometru, przez całkowity opór obwodu) i połączmy

$$E_0^{\vartheta} = \vartheta f(\vartheta).$$

Doświadczenie dało następujące wartości funkcyj $f(\vartheta)$:

ϑ : +100°	+19,6	-79,0	-104,0	-182,5
$f(\vartheta)$: 3788	3429	2945	2804	2345

Prawo Avenariususa i Taita nie stosuje się tedy ściśle w tym obszernym zakresie temperatur, gdyż wartości powyższe $f(\vartheta)$ nie odpowiadają dokładnie liniowej zmienności.

Przypuścmy teraz, że jedno spojenie ogrzane jest do ϑ stopni, drugie do wyższej temperatury ϑ' . Wartość siły elektromotorycznej będzie, jak wiadomo:

$$E_{\vartheta}^{\vartheta'} = E_0^{\vartheta'} - E_0^{\vartheta} = \vartheta' f(\vartheta') - \vartheta f(\vartheta).$$

Jeżeli temperatury ϑ i ϑ' różnią się bardzo mało, jak w naszych doświadczeniach, gdzie $\vartheta' - \vartheta$ odpowiadało małej stracie podczas przejścia z ogrzewacza do chłodnicy, wówczas można napisać:

$$f(\vartheta') = f(\vartheta) + (\vartheta' - \vartheta) \frac{\partial f(\vartheta)}{\partial \vartheta}$$

przeto:

$$E_{\vartheta}^{\vartheta'} = (\vartheta' - \vartheta) \left\{ f(\vartheta) + \vartheta \frac{\partial f(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right\}.$$

Wyznaczywszy wartości pochodnej $\frac{\partial f(\vartheta)}{\partial \vartheta}$ sposobem graficznym, na podstawie poprzednich danych, oblicza się następującą tablicę:

ϑ	$\frac{\partial f(\vartheta)}{\partial \vartheta}$	$E_{\vartheta}^{\vartheta+1}$	$\delta_{\vartheta}^{\vartheta+1}$
+100	4,42	4230	28,5
- 79	5,22	2533	17,1
-104	5,62	2220	15,0
-182	6,06	1242	8,4

Liczby w ostatniej kolumnie otrzymane są przez podzielenie liczb kolumny przedostatniej przez całkowity opór obwodu (148,3 Ohmów). —

One oznaczają więc zboczenia galwanometru, przypadające na stopień różnicy temperatury spojeń, w temperaturze średniej spojeń = ϑ . Liczb tych używałem do przemiany zboczeń galwanometru na stopnie, w doświadczeniach opisanych w dalszym ciągu.

9. Przebieg każdego doświadczenia jest następujący. Po zważeniu flaszek napełnionych powietrzem zgęszczonem i sprawdzeniu ich szczelności (najmniejsza nieszczelność zdradza się tem, że dokładnego ważenia nie można wykonać), składa się przyrząd kalometryczny i przyrządza aparaty do wytwarzania środków oziębiających, tudzież przybory do pomiarów termometrycznych i galwanometrycznych. Wprowadziwszy następnie wodę do kalometru, zapomocą odważonej tryskawki, napełnia się ogrzewacz odpowiedniem ciałem ziębiącym (bezwodnik węglowy, etylen lub tlen skroplony), poczem, utrzymując mieszadło w ciągłym ruchu, śledzi się przez kilka minut bieg temperatury kalometru i zapisuje się zarazem stan termometru wodorowego, tudzież termometrów pomocniczych t i t' . Z chwilą otworzenia kurków, wypuszczających strumień gazu drugi obserwator rozpoczyna odczytywanie galwanometru, co pół minuty, spólcześnie z nieustającemi odczytaniem temperatur kalometru. Wśród tych spostrzeżeń zaznacza się chwilę, w której prąd gazu ustaje, t. j. gdy manometr regulujący szybkość prądu spada do zera; również zapisuje się ponownie temperatury termometrów pomocniczych, tudzież stan termometru wodorowego, i znowu przez kilka minut śledzi się przebieg końcowy temperatury kalometru, w odmierzonych odstępach czasu. Ponowne zważenie flaszek opróżnionych stanowi koniec doświadczenia.

Celem objaśnienia biegu doświadczenia i okazania sposobu obliczenia wypadków przytaczam dla przykładu jedno doświadczenie w całości:

Ciężary {przed: Nr. I+82,4175 gr; Nr. II+16,9569 gr; Nr. III+44,1838 gr.
obok flasz. {po: Nr. I+94,9793 „ Nr. II+35,5239 „ Nr. III+61,9462 „

Ciężary powietrza: 12,5618 „ 18,5670 „ 17,7624 „

Całkowity ciężar powietrza . . . 48,8912

Poprawka —0,0070

Ciężar rzeczywisty 48,8842 gr.

Ciężar wody 244,410 gr.

Równoważnik wodny kalorym. 9,419 „

Równoważna ilość wody . . . 253,829 gr.

Stan manometru 70 *cm.* (odpowiada przepływowi 15,3 *gr* powietrza w *min.*)

Minuty	Temp. kalorymetru	Termometr wodorowy	Galwanometr mm	Termometry pomocnicze
1	20,954		—	—
2	868		—	—
3	781	—103,51°	—	—
4	694		—	—
5	601	—103,50	—	—
6	517		—	—
7	420		—	—
8	329	—103,50	—	—
9	240		—	—
9 ^{1/2}	196		—	—
10 początek	152		250,4	$t=18,2$ $t'=16,4$
10 ^{1/2}	19,61		29,6	
11	18,70		29,7	
11 ^{1/2}	17,79		30,7	
12	16,95		30,2	
12 ^{1/2}	16,08		30,4	
13	15,25		30,3	
13 m 10 s koniec	—			
13 ^{1/2}	14,58		103,0	$t=18,0$ $t'=18,4$
14	14,523			
14 ^{1/2}	522			
15	520	—103,50		
16	510			
17	494			
18	476			
19	460			
20	440			
21	419			
22	400			
23	379			
24	360			
25	341			

Na podstawie tych spostrzeżeń wykreślam na papierze millimetrym krzywą, której rzędne wyobrażają temperatury kalorymetru; jej przebieg równomierny daje zapewnienie, że w ciągu doświadczenia nie

zaszły omyłki, lub nieprawidłowości, które mogłyby wpłynąć ujemnie na wypadek ostateczny. Krzywa ta składa się teoretycznie z trzech gałęzi prostych; pochylenie pierwszej i ostatniej pozwala obliczyć wpływ bezpośredni ogrzewacza na kalorymetr. W powyższym przykładzie znajdujemy:

w okresie wstępnym ostyganie na <i>min.</i>	0,0894 ⁰
w okresie końcowym " " "	0,0195 ⁰
średnio . . .	0,0544

Przyjmuję, że w ciągu właściwego pomiaru ostyganie kalorymetru wywołane przez sąsiedztwo ogrzewacza posiada wyższą wartość średnią i na tej zasadzie obliczam poprawkę, którą należy odjąć od pozornego oziębienia kalorymetru przez prąd gazu. Przekonałem się, że ten prosty sposób redukcji daje wyniki niemal identyczne, jak sposób bardziej skomplikowany, zalecony przez Régnaulta. Ścisłejsze określenie tej poprawki nie miałyby zresztą celu, ze względu na następującą okoliczność. Przebieg temperatury kalorymetru wykazuje prawie zawsze tę anomalję, że po ustaniu prądu powietrza i po wyrównaniu się temperatur, kalorymetr nie przechodzi bezpośrednio w jednostajne ostyganie, odpowiadające końcowemu okresowi doświadczenia, lecz uwydatnia się poprzednio mała zniżka temperatury — jak w powyższym przykładzie — lub też wyżka, (jeżeli zamiast zimnego mamy w doświadczeniu gaz gorący). Słowem, przebieg odbywa się tak, jak gdyby ciepło miało bezwładność. Objaw ten, bardzo zresztą nieznaczny, pochodzi niewątpliwie stąd, że warunki przewodzenia ciepła (lub zimna) z ogrzewacza do kalorymetru, podczas ruchu gazu, są cokolwiek odmienne, aniżeli przedtem i potem. Wpływ tego rodzaju nie uszedł uwagi Régnaulta (l. c. str. 83, 214), który usiłował usunąć go, albo wprowadzić w rachunek, jednakowoż bez skutku. W każdym razie jest on powodem niejakiej niepewności pod względem określenia chwili, w której wyrównanie się ciepła w kalorymetrze należy uważać jako ukończone.

W przytoczonym wyżej doświadczeniu przyjąłem, że ruch ciepła skończył się z końcem minuty 14. Początkowa i końcowa temperatura kalorymetru są tedy 20,152⁰ i 14,523⁰. Uwzględnivszy poprawki termometru (z pomocą temperatur *t* i *t'*) otrzymujemy 20,162⁰ i 14,514⁰, skąd wynika spadek temperatury pozorny: 5,648⁰. Część tego spadku idzie na rachunek wpływu ogrzewacza, mianowicie 0,0544 × 4 = 0,218⁰; ruch ciepła trwał bowiem 4 minuty. Zostaje tedy spadek rzeczywisty = 5,430⁰.

Obliczamy następnie początkową i końcową temperaturę gazu. — Średnie wychylenie galwanometru = 30,15 mm wskazuje, że po drodze do kalorymetru gaz ogrzał się o 2,01°; temperatura jego początkowa będzie tedy: $-103,50 + 2,01 = -101,49^{\circ}$. Jako temperaturę końcową należy uważać średnią z temperatur kalorymetru w chwili rozpoczęcia i ukończenia prądu. Pierwsza wynosi, jak wyżej, 20,16°. Drugą znajdziemy na krzywej temperatur, odpowiada ona chwili 13 m. 10 sek.; wartość jej = 14,94°. Średnia = 17,55°. Całkowite ogrzanie się gazu = $101,49 + 17,55 = 119,04^{\circ}$.

Celem obliczenia ostatecznego wypadku należy jeszcze uwzględnić wartość ciepła właściwego wody. Opierając się na doświadczeniach Bartoliego i Stracciatiego¹⁾ przyjąłem za jednostkę ciepło właściwe wody w temperaturze 15°, tudzież następujące wartości ciepła właściwego w temperaturach 12—20°:

12	1,00084	17	0,99964
13	1,00052	18	0,99953
14	1,00024	19	0,99943
15	1,00000	20	0,99934
16	0,99981		

W celu ukończenia rozpoczętego rachunku należy rozwiązać równanie:

$$253,829 \times 0,9996 \times 5,430 = 48,8842 \times 119,04 \times c,$$

skąd wypada wartość ciepła właściwego powietrza, w zakresie od +17° do -100°, taka: $c = 0,2368$.

10. W załączonej poniżej tablicy zebrane są dane służące do oceny wszystkich doświadczeń, tudzież ich wypadki. Znaczenie liczb w kolumnach I—XI jest następujące:

- I. Ciężar powietrza przepędzonego przez kalorymetr, w gramach.
- II. Równoważnik wodny kalorymetru, w gramach.
- III. Szybkość prądu powietrza, w gramach na minutę.
- IV. Ogrzewanie się kalorymetru przed doświadczeniem i po doświadczeniu, wskutek wpływu ogrzewacza, w $\frac{1}{10000}$ stopnia C.
- V. Czas wyrównywania się temperatur w kalorymetrze, w minutach.

¹⁾ Nuovo Cim. 1892, według referatów w Beibl. zu Wied. Ann. i w czasopiśmie „Nature“.

I	II	III	IV		V	VI
30,9966	244,602	17,8	436	178	2,5	17,444
29,0059	243,233	14,1	395	179	2,5	18,192
28,6766	245,324	19,5	364	132	2,5	18,893
39,6677	243,634	11,9	435	140	4,0	15,912
37,9241	245,035	19,5	426	176	2,5	18,950
13,9628	244,613	6,8	388	310	2,5	18,483
22,3137	244,613	22,4	310	177	1,5	19,985
43,5829	242,064	17,8	488	186	3,0	18,390
42,0960	245,651	14,1	488	168	3,5	18,135
37,8245	246,311	19,5	371	110	2,5	16,550
37,3140	244,572	16,1	444	166	3,5	16,331
35,9751	244,928	11,9	422	135	3,5	17,217
34,8900	242,864	16,1	372	118	3,0	17,933
33,2050	245,282	16,1	— 474	—137	3,0	15,333
31,5150	245,108	17,8	— 655	—294	2,5	16,841
30,8105	244,678	17,8	— 656	—295	2,5	16,439
36,9644	244,900	16,1	— 623	—236	3,5	17,339
41,3824	244,421	17,8	— 684	—232	3,25	18,998
38,7752	244,698	17,8	— 607	—159	3,0	18,530
28,4913	231,881	12,9	— 718	—323	3,0	14,511
42,5293	242,367	14,7	— 700	—209	3,6	18,183
32,7068	244,477	13,2	— 500	—105	3,5	17,111
25,1471	241,115	13,2	— 794	—359	2,5	14,899
31,5668	249,563	14,7	— 608	—159	3,0	16,582
37,5887	250,459	13,2	— 694	—183	3,5	17,582
36,5490	241,241	9,4	— 692	—137	4,5	19,286
34,7109	239,144	15,5	— 807	—199	3,0	18,585
49,8522	240,536	13,5	— 979	—143	5,0	20,645
46,5155	246,813	14,1	—1042	—302	4,0	18,615
42,5208	239,541	13,7	— 807	—168	4,0	17,782
53,369	241,330	15,4	— 985	—134	4,5	20,365
48,8842	253,829	15,3	— 894	—195	4,0	20,162
61,0257	242,628	15,3	— 896	+ 89	4,6	20,827
35,1263	245,201	14,1	—1221	—214	4,0	19,930
34,1221	240,587	15,2	—1063	— 12	3,5	20,377
31,7672	240,533	14,7	—1186	+130	3,5	20,388
30,4962	240,812	15,3	—1032	—619	3,0	21,435

VI	VII	VIII	IX		X	XI	
19,909	2,388	1,77	97,75	18,57	0,2379	} 0,2372	
20,490	2,225	1,79	97,54	19,23	0,2381		
21,110	2,156	1,66	97,55	19,85	0,2373		
19,107	3,080	2,04	97,21	17,44	0,2371		
21,874	2,849	1,42	97,81	20,33	0,2374		
19,628	1,058	1,98	97,43	19,02	0,2362		
21,692	1,670	1,42	97,99	20,66	0,2366		
21,804	3,313	1,57	97,70	19,95	0,2365		
21,411	3,161	1,92	97,57	19,67	0,2366		
19,544	2,934	1,60	98,20	17,96	0,2380		
19,357	2,919	1,42	98,32	17,73	0,2373		
20,073	2,758	1,68	97,99	18,55	0,2362		
20,696	2,689	1,93	97,76	19,19	0,2381		
12,284	-2,957	-1,68	-78,11	+14,05	0,2371		} 0,2374
13,855	-2,867	-1,10	-78,70	+15,54	0,2366		
13,523	-2,797	-1,29	-78,31	+15,14	0,2377		
13,823	-3,365	-1,14	-77,76	+15,74	0,2384		
15,010	-3,839	-1,54	-78,36	+17,15	0,2373		
14,872	-3,543	-2,80	-76,70	+16,88	0,2388		
11,712	-2,593	-1,40	-77,43	+13,28	0,2328		
14,132	-3,888	-1,94	-76,80	+16,26	0,2380		
14,074	-2,931	-2,64	-75,78	+15,65	0,2396		
11,886	-2,869	-1,33	-102,65	+13,58	0,2367	} 0,2372	
12,939	-3,528	-1,87	-101,82	+14,96	0,2388		
13,250	-4,179	-1,94	-101,74	+15,56	0,2374		
14,790	-4,310	-2,14	-101,51	+17,09	0,2398		
14,330	-4,104	-1,57	-102,05	+16,59	0,2383		
14,471	-5,893	-1,60	-102,65	+17,92	0,2357		
13,072	-5,274	-1,55	-102,27	+16,06	0,2364		
12,656	-4,931	-1,72	-102,07	+15,42	0,2364		
13,880	-6,233	-1,69	-101,84	+17,33	0,2364		
14,514	-5,430	-2,01	-101,49	+17,55	0,2368		
13,565	-7,076	-2,02	-101,61	+17,44	0,2362		
13,250	-6,393	-12,8	-169,7	+17,31	0,2386		} 0,2427
13,769	-6,420	-16,3	-166,2	+17,59	0,2462		
14,044	-6,159	-7,74	-174,76	+17,79	0,2421		
15,388	-5,861	-11,55	-170,95	+18,87	0,2437		

VI. Początkowa i końcowa temperatura kalorymetru (poprawione).

VII. Całkowity przyrost temperatury kalorymetru, po uwzględnieniu wpływu ogrzewacza.

VIII. Różnica temperatur ogrzewacza i gazu, wskazana przez galvanometr.

IX. Początkowa i końcowa temperatura powietrza.

X. Ciepło właściwe powietrza, pod ciśnieniem nie wiele większem od atmosferycznego, w zakresie temperatur, wskazanym w kol. IX.

XI. Wartości średnie, obliczone z liczb kol. X.

Ogół tych doświadczeń prowadzi do następujących wypadków:

od $+20^{\circ}$ do $+98^{\circ}$. . . $c_1=0,2372$

od -77° do $+16^{\circ}$. . . $c_1=0,2374$

od -102° do $+17^{\circ}$. . . $c_1=0,2372$

od -170° do $+18^{\circ}$. . . $c_1=0,2427$

Pierwsze trzy liczby wskazują, że w granicach dokładności pomiarów, temperatura nie ma widocznego wpływu na wartość ciepła właściwego. W temperaturach najniższych natomiast okazuje się niewielkie zwiększenie wartości c_1 , wynoszące około 2%. Sądzę jednakże, że i ta zmiana jest tylko pozorna, że należy przypisać ją raczej wpływowi ciśnienia, aniżeli temperatury.

Przekonamy się niebawem, że w temperaturach bardzo niskich wpływ ciśnienia na wartość ciepła właściwego jest bardzo wybitny; i tak np. w temperaturze -144° , zwiększenie ciśnienia o jedną atmosferę podnosi wartość ciepła właściwego w przybliżeniu o 0,03. Otóż przepędzenie gazu przez ogrzewacz i chłodnicę wymagało użycia pewnej wyżki ciśnienia; wyżkę tę mierzono na manometrze regulującym prąd powietrza. W doświadczeniach ostatniej seryi manometr wskazywał wyżkę 70 *cm.* rtęci; część tego ciśnienia zużywała się oporem ogrzewacza, wszelako u wstępu do chłodnicy gaz posiadał jeszcze wyżkę ciśnienia około 48 *cm.* Różnica ta wystarcza w zupełności, aby usprawiedliwić większą nieco wartość ciepła właściwego, znalezioną w temperaturach najniższych. Sądzę tedy, że na podstawie moich doświadczeń wolno uważać ciepło właściwe powietrza, pod ciśnieniem zwyczajnem, jako niezawisłe od temperatury, w zakresie od $+100^{\circ}$ do -170 — albo raczej, że zależność tego rodzaju, która niewątpliwie istnieje, nie uwydatnia się w granicach dokładności tych pomiarów.

11. Na podstawie tego wypadku możemy przystąpić do zadania obszerniejszego, zaznaczonego w ust. 3, t. j. do określenia zmienności

ciepła właściwego c_p , w różnych temperaturach, pod ciśnieniami wysokimi. Powietrze nie jest gazem doskonałym, nie stosuje się do praw Boyle'go i Charles'a; zboczenia zostały pod tym względem wykazane przez Régnaulta, Amagata i innych. W niskich temperaturach są one szczególnie wydatne, jak to wynika z moich doświadczeń nad rozszerzalnością i ściśliwością (l. c.). Dla gazu doskonałego mielibyśmy $p v = R t$ przeto $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$; w rzeczywistości wartości pochodnej $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ odciągają daleko od zera, przeto, w myśl wzoru (4) w ust. 3, c_p musi w ogóle różnić się od c_1 .

Ażeby obliczyć wartości drugiej pochodnej $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$, przypomnę, że we wspomnianej właśnie pracy wyraziłem objętość v w sposób następujący:

$$v = \frac{\eta_0}{p} (1 + \alpha \theta). \quad (6)$$

θ oznacza tu temperaturę, w stopniach termometru wodorowego; η_0 jest współczynnik określający ściśliwość gazu w temperaturze topniejącego lodu — niezależny od θ ; α wreszcie jest współczynnik rozszerzalności cieplnej, pod stałym ciśnieniem p . On jest funkcją ciśnienia, zarówno jak temperatury. Na str. 373 wspomnianej już pracy, podana jest tablica wartości α w zakresie temperatur od $+100^\circ$ do -145° i ciśnień od 10 do 130 atmosfer. Wartości współczynnika η_0 znajdują się w drugiej tablicy (str. 376) w kolumnie oznaczonej stopniem 0.

W następujących rachunkach opieram się na założeniu, że

$$t = 273 + \theta$$

Celem obliczenia wartości całki $\int \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} dp$ wybrałem graficzny sposób rachunku, w przekonaniu, że tą drogą można otrzymać wypadki pewniejsze, aniżeli z wzorów empirycznych tego rodzaju jak formuły Clausiusa, van der Waalsa i t. p. Najkorzystniej będzie też wykonywać różniczkowania na tej wielkości, której zmienność jest największa, która była zarazem bezpośrednio mierzona, t. j. na współczynniku α .

Różniczkując dwukrotnie wzór (6) otrzymamy:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} = \frac{2\eta_0}{p} \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} + \frac{\eta_0}{p} \theta \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \theta^2} \quad (7)$$

Celem obliczenia pochodnych $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ i $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \theta^2}$ wykreśliłem na papierze millimetrowym diagramę współczynników α , zbierając je na krzywych

stałego ciśnienia; na osi odciętych odmierzone były temperatury. Jest to rysunek, o którym była mowa w §. 16 poprzedniej pracy. Krzywe otrzymane tym sposobem podzieliłem na odcinki stosownej długości, zbliżone do prostych; poczem, odmierzając różnice rzędnych punktów końcowych, obliczałem pochodną $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ i przyjmowałem, że wartość ta należy do środkowego punktu odcinka.

Na podstawie zebranych w ten sposób wartości sporządziłem drugi rysunek, biorąc $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ jako rzędne, a θ znowu jako odcięte. Wyrównawszy starannie otrzymane krzywe wykonywałem ponownie różniczkowanie graficzne, które dostarczyło tym razem wartości $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \theta^2}$ 1).

W końcu obliczyłem, zapomocą wzoru (7) system wartości $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$. Nie będę tu przytaczał długiego szeregu znalezionych liczb. Ażeby użyć wyobrażenie o przebiegu funkcyi $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ wystarczy przypatrzeć się tabelicy I, dołączonej do niniejszej rozprawy, gdzie wartości tej funkcyi przedstawione są w postaci krzywych izotermicznych, dla temperatur od -100° do -144° , od 1 do 100 atmosfer ciśnienia.

Kształt tych linii prowadzi do koniecznego wniosku, że dla ciśnień małych ($p = 1$ atm.) wartości $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ nie mogą być równe zeru. W temperaturach wyższych od -100° , one są istotnie nader małe, w niższych jednakowoż, zbliżonych do temperatury krytycznej, nie można ich już pominąć. Do wniosku tego prowadzi oczywiście extrapolacya początkowych części tych krzywych, odpowiadających ciśnieniom małym, gdzie dla braku danych doświadczalnych nie można było przebiegu ich wprost

1) Możliwość zarzucić, że opisany tu sposób rachunku nie prowadzi do wyników bardzo dokładnych. Istotnie, nie można zaprzeczyć, że podczas wykreślenia długich linii przez niewielką stosunkowo ilość punktów danych, wynik pomyślny zależy w znacznej mierze od pewności ręki i oka rysownika. Z drugiej strony jednak nie trzeba zapominać, że w zadaniach tego rodzaju chodzi o cały system krzywych prawidłowych, które sprawdzają się wzajemnie; znaczniejsze błędy są tym sposobem wykluczone.

Różniczkowanie graficzne jest pracą bardzo mozolną i zajmującą wiele czasu; niestety nie można się tu wyrezyzywać przyrządami, któreby automatycznie różniczkowały, w taki sposób jak rozliczne integratory całkują, bo ile mi wiadomo, przyrządy takie nie istnieją. Zdaje się nawet, że one są zasadniczo niemożliwe, bo, jeżeli się nie myłę wymagałyby do poruszania nieskończenie wielkiej siły.

obliczyć²⁶ (na tab. 1, części extrapolowane oznaczone są liniami kreskowanymi).

Jakkolwiek extrapolacja ta wydaje się bardzo pewna, a na wypadek ostateczny t. j. na wartość całek $\int \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} dp$ nie wywiera wielkiego wpływu, uważałem jednak za pożądane sprawdzić drogą odmienną, o ile wartości $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ dla $p=1$ atm., do których ona prowadzi, zgadzają się z tą odrobiną wiadomości, jakie posiadamy co do rozszerzalności powietrza w temperaturach niskich, pod ciśnieniami małymi.

W tym celu odmierzyłem wartości $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ wypadające z rysunku dla $p=1$ atm., wykonałem dwukrotne całkowanie, zapomożą kwadratur mechanicznych i dodałem do otrzymanego wypadku wyraz $1 + \frac{\theta}{273}$ w miejsce stałej całkowania. Z rachunku tego okazało się, że w temperaturze np. $\theta = -140^\circ$, według skali wodorowej, termometr powietrzny o ciśnieniu stałym (1 atm.) wskazywałby $-140,76^\circ$. Nie ma dotąd doświadczeń, któreby pozwoliły sprawdzić ten wynik. Z doświadczeń Olszewskiego nad termometrami gazowymi¹⁾ o stałej objętości, przytaczam następujące dane: w temperaturze $-143,7$ według termometru wodorowego, termometr azotowy wskazywał $-144,4^\circ$, tlenowy $-145,5^\circ$. Przytoczona wyżej liczba wydaje się zatem dość prawdopodobną.

12. Możemy teraz przystąpić do obliczenia wartości ciepła właściwego c_p , odpowiadających różnym temperaturom i ciśnieniom. Według wzoru (4) należy obliczyć wartości całek $\int_1^p \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} dp$ na izotermach funkcji $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$; p i dp mają być wyrażone w atmosferach. Wartości te, pomnożone przez stały czynnik 18,714 i przez odpowiednią temperaturę bezwzględną t dostarczą nam od razu różnic ciepła właściwego c_p i ciepła właściwego c_1 , którego wartość, jak okazały doświadczenia opisane na wstępie tej pracy, niezależna od temperatury, jest 0,2372.

Do obliczenia wspomnianych całek służy diagrama wartości izotermicznych funkcji $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$, którą w zmniejszonej skali wyobraża tab. 1.

¹⁾ Rozprawy Ak. Krak. tom XIV. (Wydz. mat.-przyr.).

Całkowania wykonywałem zapomocą reguły Simpsona. Otrzymane wypadki podaję w następującem zestawieniu (ciśnienia p wyrażone są w atmosferach).

Aby umożliwić sprawdzenie rachunków, przytaczam w tablicy I częśćkę obszernego materiału liczbnego, mianowicie wartości $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ i $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \theta^2}$ dla kilku ciśnień; tablica II zawiera $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$, tudzież wypadki ostateczne, t. j. wartości c_p .

Tablica I.

$$p = 15$$

θ	$10^6 \alpha$	$-10^8 \frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$	$10^9 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \theta^2}$
-144	4253	1566	1370
-140	4200	1180	720
-130	4110	719	300
-120	4048	502	140
-110	4006	390	91
-100	3970	320	65
-90	3937	260	55
-80	3915	220	43
-70	3898	178	34
-60	3885	150	26
-50	3872	130	21
-40	3861	115	17
-30	3850	100	12
-20	3840	90	9
0	3825	75	6

$$p=20$$

θ	$10^6\alpha$	$-10^8 \frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$	$10^9 \frac{\partial^2\alpha}{\partial\theta^2}$
-144	4478	2310	—
-140	4400	1770	1220
-130	4270	1000	500
-120	4190	670	240
-110	4150	510	128
-100	4085	406	87
-90	4045	333	64
-80	4015	270	47
-70	3988	230	35
-60	3968	200	26
-50	3950	175	20
-40	3935	160	14
-30	3920	148	11
-20	3905	137	10
0	3882	114	8

$$p=40$$

θ	$10^6\alpha$	$-10^8 \frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$	$10^9 \frac{\partial^2\alpha}{\partial\theta^2}$
-140	6320	25500	22800
-130	5080	4570	6500
-120	4812	1655	1110
-110	4678	1133	300
-100	4574	950	140
-90	4479	821	121
-80	4395	708	108
-70	4326	610	98
-60	4269	510	89
-50	4221	420	81
-40	4184	340	76
-30	4155	260	70
-20	4130	215	—
0	4098	150	—

$$p = 60$$

θ	$10^6\alpha$	$-10^8\frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$	$10^9\frac{\partial^2\alpha}{\partial\theta^2}$
-135	6220	1980	-1600
-130	6100	2900	-2140
-120	5700	4650	+ 100
-110	5295	3235	1900
-100	5050	1950	700
- 90	4898	1462	320
- 80	4777	1189	250
- 70	4674	963	205
- 60	4585	780	160
- 50	4510	635	130
- 40	4447	512	110
- 30	4405	411	90
- 20	4370	334	70
0	4324	229	40

$$p = 75$$

θ	$10^6\alpha$	$-10^8\frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$	$10^9\frac{\partial^2\alpha}{\partial\theta^2}$
-130	6100	1669	-850
-120	5894	2357	-500
-110	5635	2618	+ 50
-100	5388	2270	590
- 90	5195	1679	450
- 80	5050	1349	280
- 70	4927	1114	215
- 60	4815	920	175
- 50	4720	760	140
- 40	4643	630	115
- 30	4584	523	90
- 20	4536	433	75
0	4460	299	55

$p=100$

θ	$10^6\alpha$	$-10^8\frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$	$10^9\frac{\partial^2\alpha}{\partial\theta^2}$
-105	5805	1495	—
-100	5734	1644	-200
-90	5565	1719	-10
-80	5397	1600	+190
-70	5248	1373	250
-60	5123	1147	200
-50	5018	970	160
-40	4930	830	120
-30	4850	740	90
-20	4779	660	75
0	4662	524	65

 $p=120$

θ	$10^6\alpha$	$-10^8\frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$	$10^9\frac{\partial^2\alpha}{\partial\theta^2}$
-100	5730	—	—
-90	5625	1010	—
-80	5517	1122	-67
-70	5403	1180	-44
-60	5284	1199	+15
-50	5166	1140	95
-40	5060	1024	124
-30	4964	895	124
-20	4880	764	114
0	4739	580	78

$$p = 130$$

θ	$10^6 \alpha$	$-10^8 \frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$	$10^9 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \theta^2}$
-105	5715	510	—
-100	5690	629	-240
-90	5615	840	-180
-80	5521	990	-110
-70	5420	1078	-60
-60	5310	1118	0
-50	5198	1100	+60
-40	5091	1000	110
-30	4992	886	110
-20	4909	780	100
0	4770	610	70

Tablica II.

$$\theta = -144 \quad t = 129$$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	1360	0,504
20	1740	0,866
25	2390	1,101

$$\theta = -140 \quad t = 133$$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	850	0,408
20	1070	0,640
30	2395	0,993
40	9064	2,607

$\theta = -135 \quad t = 138$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	500	0,339
20	648	0,484
30	1110	0,689
40	7115	1,547
45	8699	2,602
47,7	0	3,069
50	-1501	3,004
55	-770	2,848
60	-295	2,785
65	-163	2,758

$\theta = -125 \quad t = 148$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	211	0,283
20	300	0,352
30	456	0,452
40	825	0,620
50	1406	0,931
56,9	0	1,106
60	-316	1,087
70	-76	1,040
75	-57	1,031

$\theta = -120 \quad t = 153$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	151	0,272
20	207	0,322
30	271	0,389
40	382	0,479
50	610	0,614
60	170	0,802
61,1	0	0,805
70	-56	0,777
75	-17	0,772

$\theta = -130 \quad t = 143$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	311	0,302
20	418	0,397
30	685	0,536
40	2293	0,873
50	2880	1,826
53,7	0	1,963
55	-303	1,957
60	-357	1,905
65	-168	1,872
70	-108	1,855
75	-100	1,842

$\theta = -115 \quad t = 158$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	121	0,267
20	135	0,305
30	159	0,348
40	207	0,400
50	335	0,476
60	451	0,604
70	41	0,657
75	29	0,662

$\theta = -110 \quad t = 163$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	108	0,264
20	115	0,298
30	119	0,333
40	136	0,370
50	204	0,419
60	444	0,509
70	152	0,607
75	75	0,623

 $\theta = -105 \quad t = 168$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	89	0,261
20	90	0,288
30	93	0,317
40	100	0,346
50	145	0,382
60	279	0,445
70	223	0,539
75	115	0,564

 $\theta = -100 \quad t = 173$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	77	0,258
20	79	0,283
30	80	0,309
40	81	0,334
50	107	0,363
60	180	0,408
70	174	0,469
80	97	0,512
90	32	0,532
100	13	0,538

 $\theta = -95 \quad t = 178$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	65	0,256
20	67	0,278
30	72	0,301
40	79	0,325
50	97	0,354
60	122	0,390
70	132	0,432
80	107	0,473
90	50	0,499
100	26	0,510

 $\theta = -50 \quad t = 223$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	19	0,244
20	22	0,252
30	26	0,262
40	30	0,274
50	32	0,286
60	32	0,300
70	30	0,312
80	29	0,324
90	28	0,336
100	27	0,347

 $\theta = 0 \quad t = 273$

p	$-10^8 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$	c_p
10	9	0,241
20	9	0,245
30	9	0,250
40	9	0,254
50	9	0,259
60	9	0,264
70	9	0,268
80	9	0,273
90	9	0,277
100	9	0,282

W celu uwydatnienia zmienności ciepła właściwego c_p , sporządziłem rysunek, dołączony do tej pracy (tab. 2); odcięte wyrażają ciśnienia, mierzone w atmosferach, rzędnymi są wartości c_p , odpowiadające jednakowym temperaturom.

Na pierwszy rzut oka dostrzega się, że w każdej z temperatur uważanych, zwiększenie ciśnienia sprawia wzrastanie ciepła właściwego; przyrost ten jest tem znaczniejszy, im niższą temperatura, najznaczniejszy zaś w pobliżu stanu krytycznego, gdzie ciepło właściwe c_p zdąża do wartości nieskończonej.

Ostatni wynik można było przewidzieć na zasadzie związku termodynamicznego (2):

$$c_p - c_v = - \frac{t \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)^2}{Jm \frac{\partial p}{\partial v}},$$

w stanie krytycznym mamy bowiem: $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, podczas gdy c_v i $\frac{\partial p}{\partial t}$ zachowują wartości skończone.

Najbardziej zajmującą cechą tej zmienności jest to, że wspomniany wzrost ciepła właściwego trwa tylko do pewnego ciśnienia granicznego (zależnego od temperatury); podczas dalszego ściskania gazu ciepło właściwe zaczyna znowu zmniejszać się, z początku dość szybko, następnie zaś staje się prawie stałe. Im niższa temperatura, tem mniejsze jest owo ciśnienie graniczne, tem ostrzej zaznacza się przejście od przyrastania do przybliżonej niezmienności ciepła właściwego. Moznaby przypuścić, że wspomniane ciśnienia zakreślają granicę pomiędzy istotnie gazowymi stanami materji, a stanami, w których materya jest tak zgęszczona, iż wpływ zmiany ciśnienia zewnętrznego znika prawie, wobec wielkich ciśnień wewnętrznych, wynikających z działania sił molekularnych. Warto wspomnieć przy tej sposobności, że krzywe, wyobrażające przebieg współczynnika rozszerzalności gazu pod ciśnieniem stałym (patrz rozpr. *O rozszerzalności* i t. d. tab. 1), okazują zagięcia podobnego rodzaju, pod ciśnieniami nie wiele różnemi od wspomnianych tu ciśnień granicznych. Natomiast, jak obaczymy niżej, objawów takich nie okazuje ani ciepło właściwe w objętości stałej, ani współczynnik prężności.

13. O wiele większe trudności nastęrcza badanie zmienności ciepła właściwego c_v , odpowiadającego objętości niezmiennej. Na pierwszy rzut oka zdawałoby się, że najłatwiej doprowadzi do celu metoda po-

dobna do tej, jaką zastosowaliśmy wyżej do wielkości c_p , mianowicie rachunek oparty na równaniu

$$\frac{\partial c_p}{\partial v} = \frac{t}{Jm} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

Trudność leży w tem, że prężność p gazu, zamkniętego w objętości stałej, zmienia się, jak zaraz obaczymy, niemal proporcjonalnie względem zmian temperatury i to w każdej gęstości. Wskutek tego wartości drugiej pochodnej $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$ są bardzo małe i trudne do ujęcia.

Ażeby zdać sobie sprawę z t. zw. rozszerzalności w objętości stałej, zwróćmy się jeszcze raz do wyników, zebranych w poprzedniej rozprawie: „O rozszerzalności i ściśliwości powietrza“. Na tab. 2, dołączonej do tej pracy, wykreślone są t. zw. linie ściśliwości powietrza, t. j. krzywe, których rzędne wyobrażają wartości izotermiczne iloczynów $\eta = pv$, odcięte zaś ciśnienia.

Wykreślmy przez początek układu osi jakąkolwiek prostą. Wszystkie punkty przecięcia się jej z liniami ściśliwości czynią widocznie załość warunkowi $\frac{\eta}{p} = v = \text{stała}$, one wskazują zatem na wartości ciśnień, które wykazywać będzie gaz, zamknięty w stałej objętości v , jeżeli ogrzewać go będziemy kolejno do temperatur, zaznaczonych na liniach ściśliwości; rozumie się przytem, że $v=1$, gdy w temperaturze $\theta=0^\circ$ prężność wynosi $p=1$ atm.

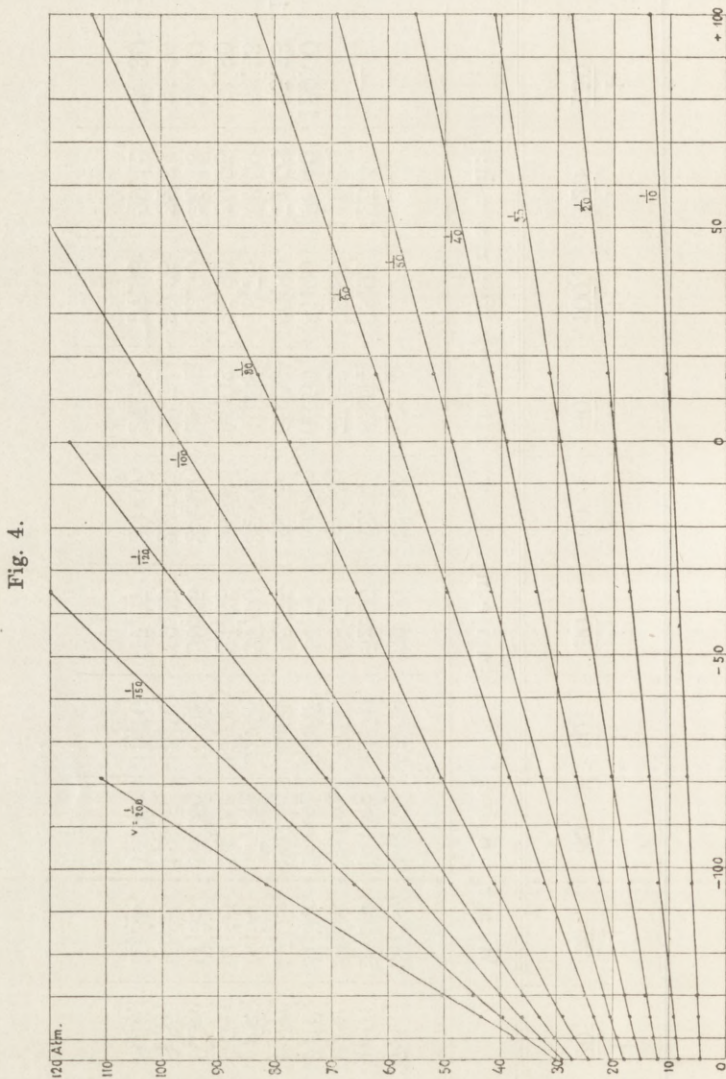
Zapomocą tej konstrukcyi wyznaczyłem na oryginalnej diagramie linii ściśliwości, wykonanej w dużych rozmiarach, zależność ciśnienia od temperatury, w powietrzu zgęszczonem w różnych stopniach, od $v = \frac{1}{10}$ do

$$v = \frac{1}{200}.$$

Wyniki zawarte są w następującej tablicy:

$v =$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{120}$	$\frac{1}{150}$	$\frac{1}{200}$
Wartości ciśnienia w atmosferach:												
θ	13,680	27,41	34,28	41,17	55,08	69,09	83,28	112,14	103,92	—	—	—
+ 16	10,542	21,01	26,20	31,38	41,70	52,10	62,34	83,04	103,92	125,41	—	—
0	9,949	19,80	24,68	29,54	39,20	48,78	58,33	77,52	96,80	116,40	—	—
- 35	8,640	17,12	21,30	25,44	33,67	41,74	49,70	65,50	81,00	96,40	120,00	—
- 78,5	7,005	13,76	17,05	20,30	26,64	32,75	38,65	50,06	60,80	71,02	85,83	110,80
- 103,5	6,065	11,82	14,60	17,28	22,48	27,40	32,10	40,88	48,75	56,09	66,13	81,50
- 130	5,055	9,71	11,90	14,00	17,99	21,65	25,08	31,03	35,90	39,95	44,80	50,32
- 135	4,850	9,26	11,32	13,29	16,98	20,35	23,40	28,74	32,90	36,18	39,60	43,44
- 140	4,668	8,87	10,82	12,65	16,14	19,29	22,08	26,74	30,35	32,84	35,39	37,80
- 145	4,466	8,43	10,25	11,95	15,10	17,97	20,40	24,50	27,35	29,12	30,30	—

Na fig. 4 przedstawiłem prawa zmienności ciśnień, objęte temi liczbami, w formie wykresnej.



Przed niewiele laty Ramsay i Young, opierając się na własnych pomiarach, odnoszących się do rozlicznych związków chemicznych, wypowiedali prawo, że zależność ciśnienia od temperatury, w stałej objętości, wyraża się przez funkcję liniową i to zarówno w stanach płynnych, jak gazowych. Wiadomo dziś, że prawo tego rodzaju nie sprawdza się zawsze, albo co najwyżej sprawdza się tylko w przybliżeniu.

Jest to rzeczą godną uwagi, jak istotnie blisko powietrze stosuje się do tego prawa, w temperaturach zarówno wysokich, jak niskich; krzywe przedstawione na fig. 4 odchylają się rzeczywiście nader mało od prostych — zwłaszcza jeżeli się je porówna z liniami wyobrażającymi zmiany objętości pod stałym ciśnieniem (*l. c. tab. 1*). Jednakowoż, jak rysunek wyraźnie pokazuje, żadna z tych linii nie dąży do przecięcia się z osią odciętych w punkcie odpowiadającym temperaturze -273° , gdzie, jak często się mówi, prężność wszystkich gazów staje się równą zeru — z wyjątkiem może linii, odpowiadających małym gęstościom; prężność gazu mocno zgęszczonego zmniejsza się nierównie prędzej.

Ażeby przedstawić wyraźnie zależność $p=f(\theta)$ dla $v = \text{const.}$ korzystniej będzie obliczyć wartości t. zw. współczynnika prężności określonego równaniem

$$p=p_0(1+\beta\theta),$$

w którym p_0 oznacza prężność, w temperaturze 0° , gazu ściśnionego do gęstości $\rho = \frac{1}{v}$ (jednostka $\rho =$ gęstość w temp. 0° pod ciśnieniem atmosferycznym). Rozumie się samo przez się, że β nie jest stałe; jest to pewna funkcya zmiennych θ i ρ . Dane potrzebne do obliczenia współczynnika β zawarte są w poprzedzającej tablicy. Oto wynik rachunku:

Współczynnik prężności powietrza.

$\rho =$	20	40	60	80	100	120
θ	Wartości: $100000 \times \beta$					
+100	386	406	426	447	—	—
— 78,5	387	409	431	452	474	496
— 103,5	389	412	435	457	480	501
— 130	392	416	439	462	484	505
— 140	394	420	444	467	490	513
— 145	396	424	449	472	495	517

Jak widzimy wartość współczynnika nie zmienia się wiele w zakresie dwustu czterdziestu pięciu stopni, byle gęstość była stałą. Wpływ gęstości natomiast jest bardzo wybitny: podnosi znacznie jego wartość. W przeciwstawieniu do współczynnika rozszerzalności α (l. c. str. 373, tab. 1) zmienność współczynnika prężności jest bardzo prosta. Liczby powyższe przedstawione w postaci krzywych izotermicznych, tworzą wązki snop linii, nieznacznie zakrzywionych, wychodzący z punktu spólnego $\beta = 0,00367$, dla $\rho = 1$.

14. Z tego, co powiedziałem w poprzedzającym ustępie o zależności ciśnienia od temperatury, wynika, że obliczenie zmienności ciepła właściwego c_v na zasadzie związku (3) byłoby trudne i bardzo niepewne. Użyłem więc w tym celu związku (5):

$$c_v = c_p + 18,714 t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}},$$

t. j. starałem się nawiązać wartości c_v , do znalezionych już poprzednio c_p .

Ażeby nadać ostatniemu równaniu kształt dogodny do rachunku, zważmy, że $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial \theta}$ ($v = \text{const}$) daje się z łatwością obliczyć na podstawie liczb, przytoczonych w ustępie poprzedzającym.

Znany kształt linii ściśliwości (l. c. str. 376, tab. 2) pozwala znowu wyznaczyć $\frac{\partial p}{\partial v}$ ($t = \text{const}$). Połóżmy bowiem:

$$\eta = pv$$

otrzymamy przez różniczkowanie

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial p} &= v + p \frac{\partial v}{\partial p} \\ \frac{\partial p}{\partial v} &= \frac{p}{\frac{\partial \eta}{\partial p} - v} \end{aligned}$$

zatem

$$c_p - c_v = 18,714 \frac{t \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)^2 \left(v - \frac{\partial \eta}{\partial p}\right)}{p}$$

Pozostaje tedy wyznaczyć wartości $\frac{\partial \eta}{\partial p}$, co uskutecznia się łatwo zapomocą diagramu linii ściśliwości.

Szczegóły rachunku podane są w następujących tablicach:

$$\theta = -140 \quad t = 133$$

v	p	c_p	$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	$\frac{\partial \eta}{\partial p}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
$\frac{1}{10}$	4,668	0,305	0,0392	-0,0055	0,219	1,39
$\frac{1}{20}$	8,87	0,385	0,083	-0,0055	0,278	1,38
$\frac{1}{30}$	12,65	0,464	0,1363	-0,0055	0,322	1,44
$\frac{1}{50}$	19,29	0,624	0,239	-0,0059	0,433	1,44
$\frac{1}{60}$	22,08	0,703	0,306	-0,0066	0,457	1,54
$\frac{1}{80}$	26,74	0,859	0,435	-0,0078	0,501	1,70
$\frac{1}{100}$	30,35	1,021	0,539	-0,0104	0,535	1,91

$$\theta = -135 \quad t = 138$$

v	p	c_p	$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	$\frac{\partial \eta}{\partial p}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
$\frac{1}{10}$	4,85	0,281	0,038	-0,0051	0,200	1,41
$\frac{1}{20}$	9,26	0,330	0,082	-0,0051	0,227	1,45
$\frac{1}{30}$	13,29	0,382	0,131	-0,0051	0,254	1,50
$\frac{1}{50}$	20,35	0,490	0,234	-0,0055	0,313	1,56
$\frac{1}{60}$	23,40	0,546	0,295	-0,0054	0,334	1,64
$\frac{1}{80}$	28,74	0,657	0,415	-0,0066	0,361	1,82
$\frac{1}{100}$	32,90	0,785	0,530	-0,0080	0,388	2,02

$$\theta = -130 \quad t = 143$$

v	p	c_p	$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	$\frac{\partial \eta}{\partial p}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
$\frac{1}{10}$	5,055	0,265	0,0385	-0,0043	0,183	1,45
$\frac{1}{20}$	9,71	0,299	0,081	-0,0043	0,201	1,49
$\frac{1}{30}$	14,00	0,337	0,1276	-0,0043	0,220	1,53
$\frac{1}{50}$	21,65	0,416	0,2275	-0,0045	0,259	1,61
$\frac{1}{60}$	25,08	0,458	0,287	-0,0047	0,270	1,70
$\frac{1}{80}$	31,03	0,556	0,400	-0,0056	0,306	1,82
$\frac{1}{100}$	35,90	0,694	0,521	-0,0062	0,366	1,89

$$\theta = -103,5 \quad t = 169,5$$

v	p	c_p	$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	$\frac{\partial \eta}{\partial p}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
$\frac{1}{10}$	6,065	0,249	0,0376	-0,0027	0,173	1,44
$\frac{1}{20}$	11,82	0,264	0,077	-0,0027	0,180	1,47
$\frac{1}{30}$	17,28	0,278	0,121	-0,0027	0,181	1,54
$\frac{1}{50}$	27,40	0,305	0,213	-0,0027	0,186	1,64
$\frac{1}{60}$	32,10	0,320	0,265	-0,0028	0,185	1,73
$\frac{1}{80}$	40,88	0,345	0,364	-0,0027	0,189	1,83
$\frac{1}{100}$	48,75	0,371	0,491	-0,0027	0,172	2,16

$$\theta = -78,5 \quad t = 194,5$$

v	p	c_p	$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	$\frac{\partial \eta}{\partial d}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
$\frac{1}{10}$	7,005	0,246	0,037	-0,0019	0,174	1,42
$\frac{1}{20}$	13,76	0,256	0,076	-0,0019	0,177	1,45
$\frac{1}{30}$	20,30	0,266	0,118	-0,0018	0,178	1,50
$\frac{1}{50}$	32,75	0,286	0,208	-0,0018	0,181	1,58
$\frac{1}{60}$	38,65	0,295	0,257	-0,0017	0,180	1,64
$\frac{1}{80}$	50,06	0,316	0,354	-0,0016	0,187	1,69
$\frac{1}{100}$	60,80	0,339	0,473	-0,0016	0,184	1,84

$$\theta = -35 \quad t = 238$$

v	p	c_p	$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	$\frac{\partial \eta}{\partial p}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
$\frac{1}{10}$	8,640	0,242	0,037	-0,0010	0,171	1,42
$\frac{1}{20}$	17,12	0,248	0,075	-0,0009	0,174	1,43
$\frac{1}{30}$	25,44	0,255	0,116	-0,0009	0,174	1,46
$\frac{1}{50}$	41,74	0,270	0,204	-0,0008	0,178	1,52
$\frac{1}{60}$	49,70	0,278	0,250	-0,0007	0,181	1,54
$\frac{1}{80}$	65,50	0,294	0,342	-0,0006	0,190	1,55
$\frac{1}{100}$	81,00	0,310	0,455	-0,0005	0,190	1,63

$$\theta = 0 \quad t = 273$$

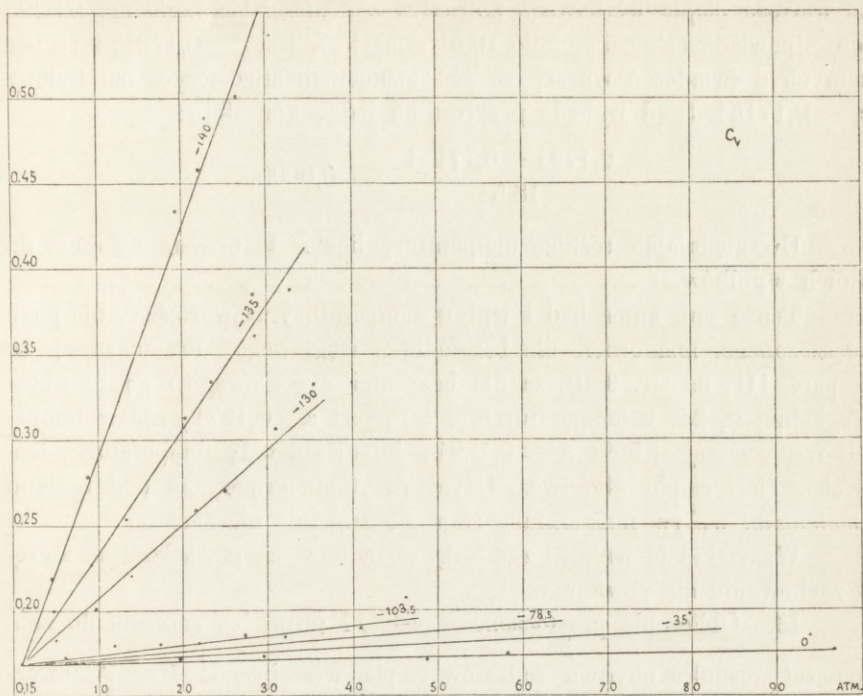
v	p	c_p	$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	$\frac{\partial \eta}{\partial p}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
$\frac{1}{10}$	9,949	0,241	0,037	-0,00051	0,170	1,42
$\frac{1}{20}$	19,80	0,245	0,075	-0,00051	0,172	1,43
$\frac{1}{30}$	29,54	0,250	0,115	-0,00050	0,173	1,44
$\frac{1}{50}$	48,78	0,259	0,203	-0,00036	0,171	1,52
$\frac{1}{60}$	58,33	0,264	0,244	-0,00025	0,175	1,51
$\frac{1}{80}$	77,52	0,272	0,342	-0,00010	0,175	1,56
$\frac{1}{100}$	96,80	0,282	0,446	0	0,177	1,60

15. Wyniki powyższego rachunku wskazują w sposób zupełnie niewątpliwy, że ciepło właściwe powietrza w objętości stałej, nie jest również wielkością niezmienną, lecz zmienia się zależnie od ciśnienia i od temperatury w granicach obszernych.

W każdej z temperatur powyższych zwiększenie gęstości gazu podnosi wartość ciepła właściwego. Dla ciśnień małych (około 1 atm.) wszystkie izotermy c_v zbiegają w przybliżeniu do wspólnego punktu, mającego rzędną około 0,169, która to liczba wyraża, jak wiadomo, wartość ciepła właściwego c_v w zwyczajnych temperaturach, pod ciśnieniem atmosferycznym.

Jeżeli się wykreśli, według powyższych obliczeń, izotermy wartości c_v , odpowiadające różnym temperaturom: od -140° do 0° , biorąc gęstości $\frac{1}{v}$ jako odcięte, wówczas otrzymuje się linie krzywe, wznośzące się w stronę rosnących gęstości i zwracające się wklęsłością ku osi odciętych. Jeżeli natomiast wyrazimy c_v jako funkcję ciśnienia p , t. j. wykreślimy izotermy, biorąc ciśnienia jako odcięte, wtenczas, jak okazuje fig. 5, otrzymane linie, w granicach dokładności rachunku,

Fig. 5.



będą prawie zupełnie proste. Wynik ten oznacza, że ciepło właściwe powietrza, odpowiadające stałej objętości, powiększa się proporcjonalnie względem przyrostu ciśnienia i to na całym obszarze temperatur, od 0° do 140°, poczynając od zwyczajnej, aż do stokrotnej gęstości.

Biorąc miarę z podanego właśnie rysunku, możemy zmienność ciepła właściwego wyrazić następującymi prostymi wzorami:

$$\theta = -140^{\circ}, \quad c_v = 0,169 + 0,0135 (p-1)$$

$$\theta = -135^{\circ}, \quad c_v = 0,169 + 0,00722 (p-1)$$

$$\theta = -130^{\circ}, \quad c_v = 0,169 + 0,00432 (p-1)$$

$$\theta = -103,5, \quad c_v = 0,169 + 0,00056 (p-1)$$

$$\theta = -78,5, \quad c_v = 0,169 + 0,00038 (p-1)$$

$$\theta = -35^{\circ}, \quad c_v = 0,169 + 0,00024 (p-1)$$

$$\theta = 0^{\circ}, \quad c_v = 0,169 + 0,00008 (p-1).$$

Wyniki te, o ile się tyczą faktu wzrastania ciepła właściwego z rosnącą gęstością powietrza, są w zupełnej zgodzie z doświadczeniami Jolyego, który zmierzył bezpośrednio ciepło właściwe gazu zgęszczonego. Porównanie ilościowe jest trudne, gdyż pomiary te odnosiły się

do temperatur wyższych (średnio $+50^{\circ}$). Joly podaje np. (*l. c.* str. 99), że wartość ciepła właściwego powietrza o gęstości bezwzględnej 0,0205 (co odpowiada ciśnieniu około 19,51 atmosfer), jest $c_v = 0,1721$; z tychże samych doświadczeń wnosi, że pod ciśnieniem atmosferycznym byłoby $c_v = 0,17154$. Stąd wypada przyrost na jedną atmosferę:

$$\frac{0,1721 - 0,17154}{18,51} = 0,00003.$$

Uwzględniając różnicę temperatur, liczba ta przystaje dobrze do moich wyników.

Tenże sam autor badał wpływ temperatury na wartość c_v dla gazu zgęszczonego, mianowicie dla bezwodnika węglowego. Przytacza np. (*l. c.* part. III, na str. 980), że dla bezwodnika węglowego o gęstości bezwzględnej 0,124, w temperaturze $+50^{\circ}$, jest $c_v = 0,1971$, zaś w temperaturze wyższej $+90^{\circ}$: $c_v = 0,1894$; im niższa tedy temperatura, tem większe jest ciepło właściwe. Czyni przytem uwagę, że pod małemi ciśnieniami wpływ temperatury staje się zupełnie nieznaczny.

Wszystkie te wnioski zgadzają się z tem, co powiedziałem wyżej o zachowaniu się powietrza.

16. Obliczenia przytoczone w ust. 14 prowadzą zarazem do znajomości stosunku obydwu rodzajów ciepła właściwego: $k = \frac{c_p}{c_v}$; wartości k podane są w tablicach ust. 14, w ostatniej kolumnie.

Ogólne cechy zmienności tego stosunku uwydatniają się najlepiej, jeżeli przedstawimy k jako funkcję temperatury, dla gęstości, lub objętości stałej; tego rodzaju izopikny wartości k wyobraża fig. 6.

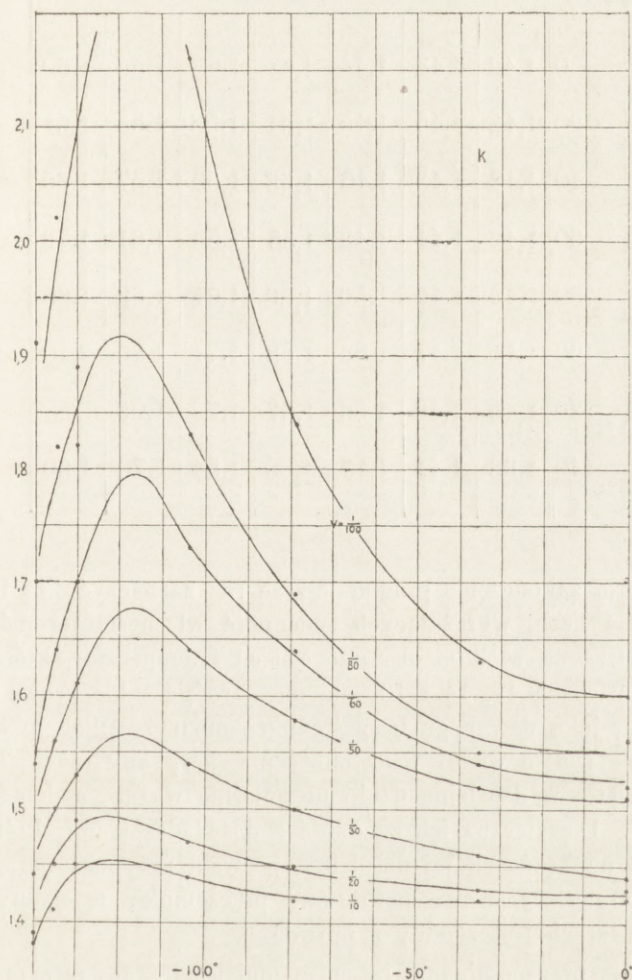
Pod względem zmienności stosunku k wiadomem było dotąd tylko to, że z obniżeniem temperatury od $+100^{\circ}$ do 0° , wartość k niezznacznie się zwiększa: od 1,40289 do 1,40526 (Wüllner) w przypadku powietrza. Tę samą cechę okazują nasze linie; nadto zaś dowodzą one, że z obniżeniem się temperatury stosunek k wzrasta tylko do pewnej największej wartości, poczem szybko maleje. Największość ta przypada we wszystkich przypadkach, które obliczałem, t. j. w każdej gęstości, w pobliżu temperatury -120° . W temperaturach zwyczajnych zmienność stosunku k jest bardzo mała, bez względu na stopień zgęszczenia gazu. W niższych staje się tem wydatniejszą, im bardziej gaz jest zgęszczony; w stanie krytycznym k jest nieskończenie wielkie.

Według rysunku fig. 6 sporządziłem następującą tabliczkę wartości k (str. 172).

Jakkolwiek przebieg tej funkcji uwydatnia się w sposób bardzo jasny i stanowczy, można jednak dostrzedz niektóre drobne nieprawi-

dłowości, zwłaszcza w najniższych i najwyższych temperaturach, t. j. tam, gdzie rachunek graficzny przedstawiał największe trudności. Nie

Fig. 6.



starałem się poprawiać tych zbieżeń, lecz wykreśliłem krzywe, jak można najbliżej obliczonych punktów (oznaczonych na rysunku kropkami).

$\frac{1}{v}$	10	20	30	50	60	80	100
θ	w a r t o ś c i : $c_p : c_v$						
0	1,42	1,43	1,44	1,51	1,53	1,55	1,60
- 20	1,42	1,43	1,45	1,51	1,53	1,55	1,61
- 40	1,42	1,43	1,46	1,53	1,55	1,57	1,65
- 60	1,42	1,44	1,49	1,55	1,58	1,61	1,72
- 80	1,42	1,45	1,50	1,58	1,64	1,69	1,85
-100	1,44	1,47	1,53	1,63	1,71	1,80	2,10
-120	1,45	1,49	1,56	1,67	1,79	1,92	—
-140	1,38	1,41	1,46	1,50	1,54	1,70	1,80

17. Na zakończenie pragnę jeszcze raz zaznaczyć, że bezwzględne wartości liczb, wyrażających zmienność własności termodynamicznych powietrza na wielkim obszarze ciśnień i temperatur, które przytoczyłem w ustępach 12, 14 i 16, nie mogą rościć sobie prawa do takiej dokładności, jaką dać mogą bezpośrednie pomiary. Mimo to uważałem za potrzebne podjąć wielki trud obliczenia ich, aby rzucić bodaj cokolwiek światła w dziedzinę fizyki niezmiernie ważną, a dotąd zupełnie niezbadaną. Dostateczna ich zgodność z doświadczeniami, które wykonano dotąd na krańcach tej dziedziny, pozwala przypuszczać, że obraz powietrza atmosferycznego, nakreślony przezemnie, w ogólnych przy najmniej zarysach jest zgodny z prawdą.

Podczas przysposabiania rękopisu niniejszej pracy otrzymałem rozprawę p. Silvio Lussano (Nuovo Cimento 1894, ser. III, tom. 36, p. 1, 70, 130; 1895, ser. II, tom. 2, p. 327; Sul calore specifico dei gas.), w której autor opisuje wyniki doświadczeń nad wpływem ciśnienia i temperatury na ciepło właściwe c_p . Wyniki te nie dają się bezpośrednio porównać z moimi, gdyż podobnie jak doświadczenia Jolly'ego, odnoszą się do temperatur wysokich. Co do wpływu ciśnienia p. Lus-

sano znalazł, podobnie jak ja, że c_p rośnie z wzrastaniem p ; podwyższenie temperatury wykazywało natomiast mały ubytek ciepła właściwego. Otóż jest rzeczą pewną, że w temperaturach niskich wpływ ten jest przeciwny, skoro w stanie krytycznym c_p zdąża do wartości dodatniej, nieskończenie wielkiej. Zachowanie się gazów w wyższych temperaturach pozostaje zatem jako temat dalszego badania, tem bardziej, że u innych gazów n. p. u bezwodnika węglowego stwierdzono już dawno wzrastanie ciepła właściwego c_p w wyższych temperaturach, w sposób, jak się zdaje, zupełnie niewątpliwy.

