

bezwzględniemi, tylko względnemi, mianowicie, według równań (29) i (30), równemi $T_i - T'$, $p_i - p'$. W tem rozumienie funkcję G nazywać będziemy potencyałem układu termodynamicznego, a opierając się na równaniach (25) i (26) oraz nierówności (27), wypowiemy twierdzenie następujące:

IV. Jeśli napięcie energii otoczenia układu termodynamicznego są stałemi, potencyał tego układu maleje.

We wszystkich zresztą czterech, rozważanych tu przypadkach, układ termodynamiczny dąży do stanu równowagi.

Warszawa, w marcu 1898 r.



KILKA UWAG O RURKACH CAGNIARD DE LA TOURA.

Podał

Wiktor Biernacki.



Do wykazania zjawisk w pobliżu temperatury krytycznej służą zwykle rurki szklane, wypełnione cieczą i jej parą nasyconą, zatopione na końcu. Jeżeli pojemność rurki równa się objętości krytycznej zawartej w niej ilości substancji, w takim razie, podczas ogrzewania, menisk pozostaje wciąż widzialnym wewnątrz rurki i można obserwować dokładnie wszystkie zmiany, jakim ulega w miarę podnoszenia się temperatury. Jeżeli jednak ilość cieczy w rurce w porównaniu z ilością pary jest zbyt wielka, menisk przy ogrzewaniu przesuwają się ku górze (w rurce, ustawionej pionowo) wreszcie dochodzi do samego końca rurki, znika, i rurka przy temperaturze niższej od krytycznej okazuje się wypełniona całkowicie cieczą. Przy temperaturze krytycznej wytwarza się w rurce mgła; ciśnienie wówczas jest wyższe, aniżeli ciśnienie krytyczne, czego, rzecz oczywista, unikać należy. Jeżeli zaś ilość

cieczy w rurce w porównaniu z ilością pary jest zbyt mała, wówczas przy ogrzewaniu rurki menisk opuszcza się na dół, wszystka substancja przechodzi w stan pary przy temperaturze niższej od krytycznej. Przy temperaturze krytycznej ciśnienie będzie mniejsze, aniżeli krytyczne; lecz chwili tej dostrzedz nie jesteśmy w stanie. Wszystko to z łatwością zrozumieć można z diagramatu *Andrewsa*.

Jakkolwiek z powodu wielkiej ściśliwości cieczy w pobliżu stanu krytycznego — stosunek ilości cieczy w rurce i ilości pary, przy którym menisk cieczy pozostaje widzialnym wewnątrz rurki przy ogrzewaniu jej aż do temperatury krytycznej, można zmieniać w granicach dość obszernych, jednak wskazówki odnośne, podawane w praktycznych podręcznikach fizyki, nie są wystarczające. Rurki, dostarczane przez fabrykantów przyrządów fizycznych, zawierają zwykle zbyt wiele cieczy, co przedstawia wykazane już powyżej niedogodności. Zwykle nie usuwa się całkowicie powietrza z rurki; wówczas wszystko zachodzi tak, jak gdyby przy podwyższeniu temperatury i ciśnienia, rurka rozszerzała się (niezależnie od rozszerzenia termicznego), i menisk pozostaje widzialnym wewnątrz rurki przy ogrzewaniu jej aż do temperatury krytycznej (o ile ilość cieczy nie jest zbyt mała). Lecz ciśnienie wewnątrz rurki powiększonym zostaje o prężność pozostałego powietrza.

Można niekiedy obliczyć stosunek odpowiedni ilości cieczy i pary. Niechaj przy pewnej temperaturze t objętość pary nasyconej w rurce zatopionej wynosi v_1 , objętość cieczy v_2 ; ρ_1 i ρ_2 niechaj oznaczają gęstości pary i cieczy przy danej temperaturze. Masa substancji wewnątrz rurki wynosi:

$$v_1 \rho_1 + v_2 \rho_2 .$$

Niechaj przy podwyższeniu temperatury o Δt zmiany wielkości przytoczonych będą: Δv_1 , Δv_2 , $\Delta \rho_1$, $\Delta \rho_2$, przyczem, rzecz oczywista, $\Delta \rho_1$ należy przyjmować ze znakiem więcej, $\Delta \rho_2$ ze znakiem mniej. Teraz masę substancji wewnątrz rurki przedstawić możemy tak:

$$(v_1 + \Delta v_1) (\rho_1 + \Delta \rho_1) + (v_2 + \Delta v_2) (\rho_2 - \Delta \rho_2) .$$

Ponieważ jednak masa zmianie nie uległa, przeto:

$$v_1 \rho_1 = v_2 \rho_2 = (v_1 + \Delta v_1) (\rho_1 + \Delta \rho_1) + (v_2 + \Delta v_2) (\rho_2 - \Delta \rho_2) .$$

Z równania tego, po odrzuceniu wielkości bardzo małych drugiego rzędu Δv_1 , $\Delta \rho_2$, i Δv_2 , $\Delta \rho_2$ znajdujemy:

$$v_1 \Delta \rho_1 + \rho_1 \Delta v_1 + \rho_2 \Delta v_2 - v_2 \Delta \rho_2 = 0 .$$

Ponieważ jednak

$$\Delta v_1 = - \Delta v_2 ,$$

przeto:

$$\Delta v_2 (\rho_2 - \rho_1) + v_1 \Delta \rho_1 - v_2 \Delta \rho_2 = 0 .$$

Lecz skoro menisk ma nie zmieniać swego położenia wewnątrz rurki, nie przesuwać się ani w górę ani na dół, $\Delta v_2 = 0$, i stosunek właściwej objętości cieczy i pary znajdujemy z równania:

$$v_1 \Delta \rho_1 - v_2 \Delta \rho_2 = 0 ,$$

czyli:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\Delta \rho_1}{\Delta \rho_2} ,$$

lub jeszcze:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\Delta \rho_1}{\Delta t} / \frac{\Delta \rho_2}{\Delta t} ,$$

gdzie $\frac{\Delta \rho_1}{\Delta t}$ i $\frac{\Delta \rho_2}{\Delta t}$ oznaczają zmianę gęstości pary i cieczy przy podwyższeniu temperatury o 1° C.

Weźmy za przykład bezwodnik węglowy. W tabeli, podanej przez A m a g a t a (C. R. t. CXIV, 1892, str. 1093), mamy:

$$\text{Przy } t = 20^\circ; \rho_2 = 0,766; \rho_1 = 0,190.$$

$$, \quad t = 21^\circ; \rho_2 = 0,755; \rho_1 = 0,199.$$

A więc:

$$\frac{\Delta \rho_2}{\Delta t} = 0,011 ; \frac{\Delta \rho_1}{\Delta t} = 0,009 .$$

Właściwy stosunek objętości cieczy i pary w rurce przy temperaturze 20°C ., wynosi zatem :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{9}{11},$$

czyli, ciecz zajmować winna :

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2} = 0,45 \text{ objętości rurki,}$$

t. j. nieco mniej, aniżeli połowę rurki.

Rzecz oczywista, że menisk w pierwszym tylko przybliżeniu nie zmienia swego położenia wewnątrz rurki, gdyż stosunek $\frac{\Delta \rho_1}{\Delta t} / \frac{\Delta \rho_2}{\Delta t}$ zależy od temperatury. Z tej samej tabeli *A m a g a t a* bierzemy:

$$\text{Przy } t = 30^{\circ}; \rho_2 = 0,598; \rho_1 = 0,334$$

$$, \quad t = 31^{\circ}; \rho_2 = 0,536; \rho_1 = 0,392$$

$$\frac{\Delta \rho_1}{\Delta t} = 0,058; \quad \frac{\Delta \rho_2}{\Delta t} = 0,062$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{58}{62}; \quad \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{58}{120} \text{ t. j. około } 0,5.$$

Z łatwością przekonać się możemy, iż przy obliczonych stosunkach pojemność rurki w przybliżeniu równa będzie objętości krytycznej użytej ilości substancji. Oznaczając objętość całej rurki przez v , mamy przy $t = 20^{\circ}\text{C}$.:

$$v_2 \rho_2 + v_1 \rho_1 = 0,45 v \cdot 0,766 + 0,55 v \cdot 0,19 = 0,449 v.$$

Przy temperaturze krytycznej:

$$\rho_1 = \rho_2 = 0,464,$$

a więc masa substancji w rurce jest:

$$0,464 v.$$

Przy 30° C. mamy:

$$v_2 \varrho_2 + v_1 \varrho_1 = 0,5 v \cdot 0,598 + 0,5 v \cdot 0,334 = 0,466 v .$$



O PUNKTACH UROJONYCH

napisał

M. Feldblum.-



Matematyka nowożytna zawdzięcza swój rozwój znakomity duchowi uogólniania, którego wpływ zauważyć się już daje w tworzeniu pojęć elementów zasadniczych, służących za materyał do badania. Tak w analizie uogólnia się stopniowo pojęcie o liczbie, o funkeyi, o całce określonej; w geometryi rozwija się pojęcie o punktach urojonych i, co za tem idzie, o liniach i powierzchniach urojonych. Gdy jednak w analizie oddawna liczby ujemne, ułamkowe, niewymierne, urojone weszły w użycie powszechne i przestały budzić powątpiewanie co do swego uzasadnienia i użyteczności, w geometryi długo jeszcze, bo do połowy bieżącego stulecia, ograniczano się uporcezywie na rozważaniu takich tylko elementów, które mogłyby być uplastycznione naocznie; wszelkie uogólnienie uważano za obce naturze geometryi i wzdragano się przed niem ¹⁾.

Prace Ponceleta i Chasles'a (poniekąd także Steiner'a) wykazały bezzasadność owego konserwatyzmu w geometryi; w pracach tych rozwinięte są ogólne metody geometryczne; utworzyły one również grunt do systematycznego i ścisłego wprowadzenia do czystej geometryi elementów urojonych; teorię tych elementów zbudował von Staudt w „Beiträge zur Geometrie der Lage“ (część I,

¹⁾ Les imaginaires „ont été constamment repoussées du sanctuaire étroit de la Géométrie rationnelle“, — mówi Poncelet we wstępie do swego dzieła: „Traité des propriétés projectives des figures“ (1822).