

G. DOBORZYŃSKI,

HYPOTEZA van der WAALSA O STANACH ODPOWIEDNICH.

ROZDZIAŁ I.

UWAGI OGÓLNE O HYPOTEZIE van der WAALSA.

1. Hypoteza gra doniosłą rolę w nauce: stara się ona znaleźć cechy wspólne w różnych napozór zjawiskach i poddać je prawom ogólnym. Tem się różni od pewnika, że nie zasadza się na dostatecznym materiale doświadczalnym, aby niezbiecie mogła być dowiedziona. Sprawdzenie hipotezy jest oceną jej wartości. Nawet błędne hipotezy mogą być ważne, gdyż wskazują drogę doświadczeniom; na gruzach błędnej hipotezy powstaje inna, doskonalsza. Tym sposobem tworzenie hipotez posuwa wiedzę naprzód, a empiryczne ich sprawdzanie jest niezbędnym etapem w rozwoju nauki.

Hypoteza van der Waals'a jest ważna z powodu swego syntetycznego charakteru: wskazuje analogiczne własności fizyczne chemicznie różnych ciał. Twierdzi ona, że pod względem zależności ciśnień, temperatur i objętości wszystkie ciała zachowują się jednakowo, jeśli przyjmujemy jednostki miary tych wielkości dla każdego ciała odmienne, równe ciśnieniu, temperaturze i objętości krytycznym. Wielkości te, w powyższy sposób mierzone, noszą nazwę ciśnień, temperatur i objętości zredukowanych. Równanie charakterystyczne, dające w analitycznej postaci zależność ich wzajemną, zwie się również zredukowanym. Hypoteza więc daje się streścić w tych słowach: równanie charakterystyczne zredukowane wszystkich ciał jest jednakie.

Van der Waals ogłosił swą hipotezę w r. 1880. Wyprowadził ją z wynalezionej przez siebie równania charakterystycznego płynów. Równanie to lepiej niż równanie Mariotte-Gay-Lussac'a odpowiada

rzeczywistości, nie jest jednak ściśle odwzwierciedleniem istotnej zależności między ciśnieniem p , objętością v i temperaturą T ¹⁾. Ma postać następującą:

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT.$$

Równanie (1) zawiera trzy stałe (parametry): a , b i R , dla każdego ciała różne. Jest 3-go stopnia względem zmiennej v :

$$(1^*) \quad v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p} \cdot v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Na izotermach, niższych od krytycznej, w istocie pewnym ciśnieniem odpowiadają trzy objętości. Na izotermie krytycznej te trzy wartości zlewają się w jedną w punkcie krytycznym, dla którego równanie (1*) daje trzy jednakowe pierwiastki v . Izotermy wyższe od krytycznej dają na całej rozciągłości jedną wartość v dla każdego p .

Van der Waals w ten sposób doprowadził swe równanie do kształtu zredukowanego, że wyraził parametry a , b i R przez elementy punktu krytycznego: p_k , v_k i T_k ; wówczas równanie (1) zawiera tylko stosunki $\frac{v}{v_k}$, $\frac{p}{p_k}$ i $\frac{T}{T_k}$. Spółrzedne punktu krytycznego dają się obliczyć za pomocą wprowadzenia warunkowych równań, charakteryzujących jego cechy, mianowicie: że jest on punktem przegięcia izotermy, w którym styczna jest równoległa do osi odciętych; równania te są: $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ i $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$.

Istnieje droga prostsza do tego samego celu, którą wybrał van der Waals. Oparł się on na tej własności punktu krytycznego, że w nim wszystkie trzy pierwiastki v równania (1*) muszą być równe. Mamy w naszym przypadku, według znanego twierdzenia:

$$(2) \quad v^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right)v^2 + \frac{a}{p_k} \cdot v - \frac{ab}{p_k} = (v-v_k)^3,$$

a zatem:

$$(3) \quad 3v_k = b + \frac{RT_k}{p_k}, \quad (4) \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p_k} \quad \text{ i } \quad (5) \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k},$$

t. j.:

$$(6) \quad v_k = 3b, \quad (7) \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad (8) \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

¹⁾ Przez v rozumiemy objętość właściwą, t. j. objętość jednostki masy, T oznacza temperaturę bezwzględną.

Na mocy tych równań b , a i R dadzą się wyrazić przez: p_k , v_k i T_k . Równanie (6) daje:

$$(6^*) \quad b = \frac{v_k}{3}.$$

Równanie (7) wobec (6*) określa a :

$$(7^*) \quad a = 3p_k v_k^2.$$

Nakoniec równanie (8), gdy zużytkujemy (6*) i (7*), daje:

$$(8^*) \quad R = \frac{8p_k v_k}{3T_k}.$$

Jeżeli znalezione wyrażenia na a , b i R podstawimy do równania (1), otrzymamy:

$$(9) \quad \left[\frac{p}{p_k} + 3\left(\frac{v_k}{v}\right)^2\right]\left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot \frac{T}{T_k}.$$

Rolę właściwych dla każdego ciała parametrów odgrywają tu elementy krytyczne: p_k , v_k i T_k . Przytem równanie (9) zawiera tylko stosunki: $\frac{v}{v_k}$, $\frac{p}{p_k}$ i $\frac{T}{T_k}$; dochodzimy zatem do hipotezy van der Waalsa. Jeżeli za jednostki ciśnienia objętości i temperatur przyjmiemy p_k , v_k i T_k , a nowe zmienne t. zw. „zredukowane” oznaczymy przez π , γ i ϑ , tak, że:

$$(10) \quad \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \gamma = \frac{v}{v_k}, \quad \vartheta = \frac{T}{T_k},$$

tedy z równania (9) znikną parametry specyficzne każdego ciała, nowe zaś równanie:

$$(11) \quad \left(\pi + \frac{3}{\gamma^2}\right)\left(\gamma - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \vartheta,$$

będzie się stosowało do wszystkich ciał bez różnicy.

2. Nie należy mniemać, ażeby hipoteza van der Waalsa była nierozłącznie związana z jego równaniem. Byłoby to dla niej okolicznością zgubną, gdyż samo równanie nie odpowiada zjawiskom rzeczywistości; ilustruje to porównanie izotermy krytycznej według równania van der Waalsa z izotermą krytyczną, otrzymaną z doświadczeń (Fig. 1).

Figurę tę podaje Daniel Berthelot¹⁾. Izoterma krytyczna przedstawiona jest na niej w zmiennych zredukowanych, lecz nie na zwykłym diagramacie (π, γ) , a na diagramacie ściśliwości $(\pi\gamma, \pi)$; linia ciągła oznacza rezultaty doświadczeń, linia przerywana rezultaty obliczeń według równania (11). Wprowadzenie zmiennych zredukowanych jest niezależne od równania van der Waals'a, w ogóle od kształtu równania charakterystycznego, natomiast zależy od liczby parametrów tego równania.

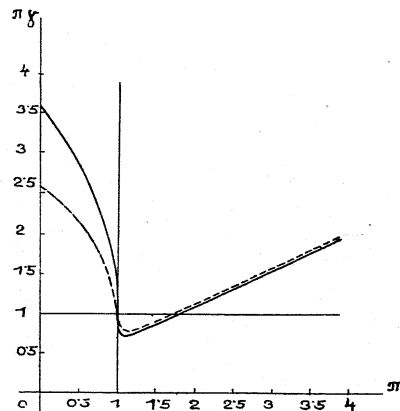


Fig. 1.

Dopiero w 13 lat po ogłoszeniu hipotezy van der Waals'a dowiódł²⁾ G. Meslin, że redukcja równania charakterystycznego jest możliwa, o ile zawiera ono tyleż parametrów ile zmiennych, więc trzy. Wówczas możliwe jest zastąpienie tych parametrów przez pewne wartości zmiennych, określone za pomocą dwu dodatkowych równań warunkowych. Nowe równanie w ten sposób zmienione zawierać będzie tylko stosunki zmiennych do owych szczególnych wartości. Jeżeli zatem wprowadzimy zamiast zmiennych pierwotnych te stosunki, wszelkie parametry, mające dla ciał

różnych różne wartości, znikną z równania; będzie więc ono wyrażało zależność owych stosunków, będzie równaniem charakterystycznym zredukowanym.

W istocie, biorąc pod uwagę jakiekolwiek równanie charakterystyczne o trzech parametrach: l, m i n :

$$(12) \quad f(p, v, T, l, m, n) = 0$$

i wprowadzając dodatkowe równania, określające punkt krytyczny:

$$(13) \quad \frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{i} \quad (14) \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0,$$

znajdziemy z tego układu trzech równań, jeżeli go rozwiążemy względem parametrów: l, m i n , trzy wzory:

$$(15) \quad \begin{cases} l = \varphi_1(p_k, v_k, T_k), \\ m = \varphi_2(p_k, v_k, T_k), \\ n = \varphi_3(p_k, v_k, T_k). \end{cases}$$

Podstawiając te wartości do równania (12), nadamy mu kształt:

$$(16) \quad F_0(p, v, T, p_k, v_k, T_k) = 0.$$

Równanie (16) zawierać będzie tylko stosunki: $\frac{p}{p_k}$, $\frac{v}{v_k}$ i $\frac{T}{T_k}$. W przeciwnym razie, gdybyśmy zwiększyli s razy jednostkę miary jednej ze zmiennych, do równania (16) wszedłby zmienny parametr s , co jest przeciwne założeniu, że zarówno w równaniu (12), jak w równaniu (16), prócz 6-ciu wyszczególnionych w nich wielkości zmiennych i parametrów wchodzić mogą wielkości tylko bezwzględnie stałe. Zatem równanie (16) może być przedstawione w innej postaci:

$$(17) \quad F\left(\frac{p}{p_k}, \frac{v}{v_k}, \frac{T}{T_k}\right) = 0.$$

Wprowadzając zmienne zredukowane według (10), otrzymamy równanie charakterystyczne zredukowane:

$$(18) \quad F(\pi, \gamma, \vartheta) = 0.$$

Hipoteza van der Waals'a nie jest więc związana z równaniem (1) i upadek tegoż nie może służyć za argument przeciw samej hipotezie. Oczywiście nie tylko taki kształt, jaki podają równania (13) i (14), muszą

¹⁾ Quelques remarques sur l'équation caractéristique des fluides. 1900. Livre jubilaire à H. A. Lorentz. Fig. 1.

²⁾ „Sur l'équation de van der Waals et la démonstration du théorème des états correspondants”. Comptes Rendus. 1893, tom 116, str. 135 i 136.

mieć równania warunkowe: punkt krytyczny nie może być uważany za jedyne źródło jednostek miar zmiennych: p , v i T , redukujących równanie charakterystyczne do postaci (18).

Władysław Natanson już w roku 1889 podniósł¹⁾ fakt, że redukować równanie charakterystyczne mogą nie tylko spółrzedne punktu krytycznego, ale i każdego innego punktu na diagramie (p, v) , byleby był określony bądź przez specjalne równania warunkowe, bądź przez stosunek do innego punktu wyróżniającego się, np. punktu krytycznego. G. Meslin w roku 1893 podał kilka przykładów punktów, określonych przez własności analityczne. Punktem takim będzie punkt przegięcia izotermy, mającej w nim styczną, nachyloną pod kątem 45° lub punkt na takiej izotermy, której styczna w punkcie przegięcia będzie równoległa do pewnego danego kierunku, mający nadto styczną, zawierającą z powyższą styczną pewien dany kąt. Daniel Berthelot w r. 1903 wskazał²⁾ cztery punkty, wyróżniające się swymi własnościami fizycznymi, które równie dobrze, jak krytyczny mogą służyć za źródło jednostek, redukujących równanie charakterystyczne.

3. P. Curie otrzymuje³⁾ równanie zredukowane drogą odmienną, mianowicie wychodzi z ogólnej zasady jednorodności równań między wielkościami fizycznymi. Posiłkuje się jednak przy swych wywodach równaniem van der Waals'a i to stanowi ich niższość od wywodów Meslin'a. Rozumuje w następujący sposób. Ponieważ równanie van der Waals'a musi być jednorodne, możemy określić wymiar każdego z parametrów.

Rozwińmy w tym celu równanie (1) względem p :

$$(1^{**}) \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

W równaniu (1^{**}) wyrazy mają wymiar jednakowy, zatem: a ma wymiary pv^2 , b ma wymiary v , R ma wymiar $\frac{pv}{T}$. Zamiast więc parametrów a , b i R można wprowadzić do równania (1) nowe parametry p_0 , v_0 i T_0 , któreby miały wymiary p , v , T . Wystarczy w tym celu założyć:

$$(19) \quad b = Bv_0, \quad a = Av_0v_0^2, \quad R = C \frac{p_0v_0}{T_0}.$$

¹⁾ Comptes Rendus 1889. 9. XII—„Sur les températures, les pressions et les volumes caractéristiques“ i „Wstęp do fizyki teoretycznej“ 1890, str. 304—309.

²⁾ „Sur la notion des états correspondants et sur divers points correspondants remarquables“. Bulletin des séances de la Société française de physique 1903, str. 36—52.

³⁾ „Quelques remarques relatives à l'équation réduite de van der Waals“. Archives des sciences physiques et naturelles 1891, (3), t. 26, str. 13—20.

Odwrotnie:

$$(20) \quad v_0 = \frac{1}{B} \cdot b, \quad p_0 = \frac{B^2}{A} \cdot \frac{a}{b^2}, \quad T_0 = \frac{BC}{A} \cdot \frac{a}{bR}.$$

A , B i C są stałymi bezwymiarowymi, które określają równania (19), jeżeli a , b i R są wyrażone za pomocą p_0 , v_0 i T_0 . Gdy podstawimy wartości (19) do równania (1^{**}) , możemy być pewni, że w nowym równaniu będą tylko stosunki: $\frac{v}{v_0}$, $\frac{p}{p_0}$, $\frac{T}{T_0}$, ponieważ, aby równanie było jednorodne w różnych wyrazach v i v_0 , p i p_0 , T i T_0 muszą wchodzić w takim samym stopniu, zatem musi być możliwe podzielenie całego równania przez tak dobrane wyrażenie, złożone z p_0 , v_0 i T_0 , iżby po podzieleniu pozostały tylko stosunki: $\frac{v}{v_0}$, $\frac{p}{p_0}$ i $\frac{T}{T_0}$. W istocie otrzymujemy:

$$p = \frac{C \frac{p_0v_0}{T_0} \cdot T}{v - Bv_0} - \frac{A p_0v_0^2}{v^2},$$

które daje:

$$(21) \quad \frac{p}{p_0} = \frac{C \frac{T}{T_0}}{\frac{v}{v_0} - B} - \frac{A}{\left(\frac{v}{v_0}\right)^2}.$$

Wprowadzając zmienne zredukowane:

$$(22) \quad \frac{p}{p_0} = n_p, \quad \frac{v}{v_0} = n_v, \quad \frac{T}{T_0} = n_T,$$

znajdziemy ogólny kształt zredukowanego równania, bez względu na to, jakich wartości zmiennych użyjemy za redukujące:

$$(23) \quad n_p = \frac{C n_T}{n_v - B} - \frac{A}{n_v^2}.$$

Równanie (1^{**}) innego płynu, o innych stałych a' , b' i R' , da się sprowadzić do postaci (23) o tych samych wartościach A , B i C , gdyż możemy zawsze znaleźć odpowiednie wielkości p_0' , v_0' i T_0' , które sprawdziłyby równania analogiczne do równań (20).

Jeżeli za p_0 , v_0 i T_0 przyjmimy elementy krytyczne płynu, wówczas równania (19) będą miały postać znanych już równań: (6^*) , (7^*) i (8^*) , które oznaczmy przez (19^*) :

$$(19^*) \quad b = \frac{1}{3} v_k, \quad a = 3 p_k v_k^2, \quad R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k v_k}{T_k}.$$

Wielkości A, B, C przyjmą wówczas wartości:

$$(24) \quad A = 3, \quad B = \frac{1}{3}, \quad C = \frac{8}{3}.$$

Równanie (23) będzie miało znaną formę

$$(23^*) \quad n_p = \frac{8}{3} \cdot \frac{n_T}{n_v - \frac{1}{3}} - \frac{3}{n_v^2},$$

identyczną z równaniem (11).

Zakładając inne wartości A, B i C , otrzymamy nowe kształty równania zredukowanego. Np. kładąc:

$$(24^*) \quad A = B = C = 1,$$

znajdziemy:

$$(23^{**}) \quad n_p = \frac{n_T}{n_v - 1} - \frac{1}{n_v^2}.$$

Aby v_0, p_0 i T_0 odpowiadały stanowi fizycznemu rzeczywistemu, muszą one czynić zadość równaniu (1**), czyli:

$$(1^{***}) \quad p_0 = \frac{RT_0}{v_0 - b} - \frac{a}{v_0^2}.$$

Wówczas i wielkości A, B i C muszą być związane pomiędzy sobą. W istocie, podstawiając (20) do (1***), otrzymamy:

$$\frac{B^2}{A} \cdot \frac{a}{b^2} = \frac{R \cdot \frac{BC}{A} \cdot \frac{a}{bR}}{\frac{1}{B} \cdot b - b} - \frac{aB^2}{b^2},$$

czyli:

$$(25) \quad (1 + A)(1 - B) = C.$$

Dla punktu zatem leżącego na którejkolwiek izotermie diagramatu (p, v), którego współrzędne mają służyć za jednostki ciśnienia, objętości i temperatur, redukujące równanie van der Waals'a według wzoru (20), musi istnieć zależność (25).

4. Meslin dowiódł zatem, iż hipoteza van der Waals'a byłaby koniecznym wynikiem związku między ciśnieniem, objętością i temperaturą płynów, gdyby istniała pewność, że równanie charakterystyczne nie posiada

więcej parametrów niż trzy. Ponieważ nie mamy dowodów na to, więc i sama hipoteza przez powyżej przytoczone roztrząsania dowiedziona nie jest. Sprawdzenie jej empiryczne pozostaje niezbędnym.

ROZDZIAŁ II.

SPRAWDZANIE DOŚWIADCZALNE HYPOTEZY van der WAALSA.

1. Sprawdzaniem empirycznym hipotezy van der Waals'a zajmowało się wielu uczonych. Sam van der Waals sprawdzał ją za pomocą danych doświadczalnych, jakie podczas ogłoszenia jej t.j. w r. 1880 istniały. Główne sprawdzenia przeprowadził on co do krzywych zależności objętości granicznych cieczy i pary od ciśnień i od temperatur i krzywej zależności ciśnień nasycenia od temperatur. Krzywe te, z których pierwsze noszą również nazwę krzywych granicznych (na diagramacie (p, v) i (v, t)), a druga może być krótko nazwana krzywą nasycenia, stosują się do elementów stanu nasycenia; dając zależność pomiędzy dwoma elementami, mogą być dogodnie użyte do sprawdzenia hipotezy. Krzywe te, jako charakterystyczne, muszą być odpowiednie u wszystkich ciał; tymczasem z pośród izoterm, gdyby chodziło o użycie ich do sprawdzania hipotezy van der Waals'a, musielibyśmy wyszukiwać odpowiednie, co prawie nigdy nie jest możliwe, doświadczenia bowiem tyczą się zwykle kilkunastu izoterm każdego ciała. Z tych względów krzywe graniczne i krzywa nasycenia były często roztrząsane przez van der Waals'a i przez innych uczonych w celu sprawdzenia jego hipotezy.

Linie graniczne można wyrazić przez następujące wzory:

$$(26) \quad \begin{cases} W = F_1(P), \\ w = F_2(P), \end{cases} \quad (27) \quad \begin{cases} W = G_1(\tau), \\ w = G_2(\tau), \end{cases}$$

w których W oznacza objętość graniczną pary nasyconej, w objętość granicznej cieczy, P ciśnienie nasycenia, τ punkt wrzenia (temperaturę).

Linie nasycenia przedstawiają zależności następujące między ciśnieniami a temperaturami:

$$(28) \quad \begin{cases} P = H_1(\tau), \\ \tau = H_2(P). \end{cases}$$

Jeżeli zastosujemy do równania charakterystycznego:

$$(29) \quad f(p, v, T) = 0,$$

wyobrażenia przestrzenne, symbolizować ono będzie powierzchnię krzywą t. zw. powierzchnię izoterm; izotermy będą przecięciami tej powierzchni przez płaszczyzny, równoległe do płaszczyzny współrzędnych (p, v) , w odległościach, równych temperaturom izoterm. Równania (26), (27) i (28) charakteryzują tę samą krzywą na powierzchni izoterm, którą nazwać można krzywą skraplania, ponieważ na powierzchni przez nią ograniczonej zachodzi zjawisko skraplania; poza nią istnieje albo ciecz jednolita albo gaz jednolity. Rzeczem tej krzywej na płaszczyznę (p, v) będzie krzywa graniczna, określona przez równania (26), rzeczem jej na płaszczyznę (t, v) — krzywa graniczna (27), rzeczem na płaszczyznę (p, t) — krzywa nasycenia (28).

Stosując prawo stanów odpowiednich do objętości granicznych pary nasyconej i cieczy, ciśnien nasycenia i temperatur wrzenia, i oznaczając powyższe wielkości zredukowane do stanu krytycznego przez F, ψ, Π i θ , tak, że do równań (10) przybędą:

$$(10a) \quad \Pi = \frac{P}{p_k}, \quad \theta = \frac{\tau}{T_k}, \quad F = \frac{W}{c_k}, \quad \psi = \frac{v}{v_k},$$

łatwo nadać (26), (27) i (28) kształt zredukowany przy pomocy równań (15) i (10a):

$$(26^*) \quad \begin{cases} F = \Phi_1(\Pi) \\ \psi = \Phi_2(\Pi) \end{cases}, \quad (27^*) \quad \begin{cases} F = \Gamma_1(\theta) \\ \psi = \Gamma_2(\theta) \end{cases}, \quad (28^*) \quad \begin{cases} \Pi = X_1(\theta) \\ \theta = X_2(\Pi) \end{cases}.$$

Równania (26*), (27*) i (28*) powinny być jednakowe dla wszystkich ciał według hipotezy van der Waals'a.

2. Van der Waals sprawdzał swą hipotezę przedewszystkiem co do krzywej nasycenia wyrażonej przez (28*). Jeżeliby prawo o stanach odpowiednich było prawdziwe, wówczas dla różnych ciał jednakowym temperaturom zredukowanym odpowiadałyby jednakowe ciśnienia nasycenia zredukowane i naodwrot: przy jednakowych ciśnieniach zredukowanych powinniśmy otrzymać jednakowe zredukowane punkty wrzenia. Van der Waals porównywał najpierw: bezwodnik siarkowy SO_2 i eter (tlenek etylu) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Dane co do stanu krytycznego, jak i krzywej nasycenia czerpie z doświadczeń Zajonczeńskiego¹⁾. Dla SO_2 przyjmuje elementy krytyczne: $p_k = 78.9$ atm., $T_k = 428.4^\circ$; dla $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $p_k = 36.9$ atm., $T_k = 463^\circ$. Z tablic tego badacza bierze ciśnienia nasycenia P w różnych temperaturach τ , w odstępach 10-u stopni; szuka ich wartości zredukowa-

nych Π i θ ; następnie wylicza, jakie wartości ma ciśnienie eteru, odpowiadające tym samym Π ; znajduje drogą interpolacji z tablic Zajonczeńskiego temperatury wrzenia przy tych ciśnieniach; w końcu oblicza wartości zredukowane punktów wrzenia θ ; powinny one być równe poprzednio znalezionym temperaturom zredukowanym bezwodnika siarkowego. W istocie 11 prób daje wartości prawie równe, jak to wykazują pierwsza i ostatnia kolumny następującej tablicy.

Bezwodnik siarkowy SO_2				Eter $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ¹⁾		
θ	τ	P	Π	P	τ	θ
0.987	423	71.45	0.906	33.45	456.3	0.986
0.964	413	60	0.760	28.4	444.9	0.963
0.941	403	49.97	0.633	23.4	435.2	0.940
0.918	393	41.56	0.527	19.4	425	0.918
0.894	383	33.95	0.480	15.9	414.4	0.895
0.871	373	27.82	0.350	13	403.7	0.872
0.848	363	22.47	0.285	10.5	393.1	0.849
0.825	353	18.09	0.229	8.46	383.4	0.828
0.801	343	14.31	0.181	6.69	373.6	0.807
0.777	333	11.09	0.141	5.18	363	0.784
0.754	323	8.43	0.107	3.94	352.8	0.762

Van der Waals stosował również metodę graficzną; podał dla czterech ciał: CO_2 , SO_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ i $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (chlorek etylu) szeregi punktów zredukowanej krzywej nasycenia; jeżeli hipoteza jest słuszna, krzywe według równania (28*) muszą być identyczne.

Danych doświadczalnych dostarczają badania: Regnault'a, Zajonczeńskiego, Andrews'a i Faradaya. Próba ta jest pekniejsza od poprzedniej; ponieważ jednak van der Waals nie wykresła krzywej, nie jest ona wykończona: trudno sądzić z samych tylko danych liczbowych, o ile krzywe nasycenia są zgodne.

Jeżeli uzupełnimy próbę, wykreślając krzywe, zobaczymy, że nie stwierdzają one ściśle hipotezy o stanach odpowiednich: jedynie krzywe dwutlenku siarki i chlorku etylu zlewają się z sobą i tylko na pewnej przestrzeni; krzywa chlorku etylu w niższej części odbiega ku osi ciśnien od krzywej SO_2 ; krzywa eteru nie zgadza się z krzywą SO_2 , nie o tyle jednak, ażeby tej niezgodności nie można było wyjaśnić błędami doświadczalnymi;

¹⁾ Izwiestja Kiewskawo Uniwersiteta rok 1878; № 4. str. 21; № 8, str. 29. Wiedemann's Beiblätter, t. III. 1879, str. 741.

¹⁾ „Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“. Lipsk 1899. Drugie wydanie. Część I, str. 141. Niema tam 2-ej, 4-ej i 6-ej kolumny, które dodałem.

natomiast krzywa CO_2 bez względu na różnice w doświadczeniach różnych obserwatorów przedstawia kształt odmienny od krzywej eteru i dwutlenku siarki.

W mniejszym zakresie sprawdzał van der Waals swe prawo i co do krzywych (27*). Z równań (27*) wynika, że różnica $F - \psi$ musi być pewną funkcją wielkości θ :

$$(30) \quad F - \psi = F(\theta),$$

a wobec (10a):

$$(30^*) \quad \frac{W - w}{v_k} = F(\theta).$$

Dla różnych ciał przy jednakowym θ i $(F - \psi)$ czyli $\frac{W - w}{v_k}$ musi być jednakowe; stąd:

$$(31) \quad \frac{W' - w'}{v_k'} = \frac{W'' - w''}{v_k''},$$

gdzie W' , w' , v_k' i W'' , w'' , v_k'' oznaczają objętości graniczne i krytyczne dwu różnych ciał; przy jednakowej temperaturze zredukowanej powinny więc zachodzić stosunki (31), albo też:

$$(31^*) \quad \frac{W' - w'}{W'' - w''} = \frac{v_k'}{v_k''} = \alpha.$$

Stosunek α musi być stały, niezależny od zmian wielkości θ . Van der Waals oblicza według tablic Zeunera dla sześciu temperatur eteru i tyluż wody, które odpowiadają sześciu jednakowym temperaturom zredukowanym, wartości $(W - w)$; okazuje się, że stosunek α jest prawie stały: waha się między 1.37 i 1.35¹⁾. Należy atoli zauważyć, że van der Waals brał dla wody temperaturę krytyczną, wyższą od znanych z doświadczeń wartości. Temperatury, przy których obliczał stosunek α , dajmy na to: t' i t'' , są z założenia odpowiednie, zatem:

$$\frac{t' + 273}{t'' + 273} = \frac{T_k'}{T_k''}.$$

Jeżeli na t' i t'' przyjmujemy wartości z pierwszego szeregu tablicy, mianowicie 0° i 118°, otrzymamy:

$$\frac{T_k'}{T_k''} = \frac{273}{391} = 0.6982.$$

¹⁾ „Die Continuität... etc.“, str. 145.

Temperatura krytyczna eteru T_k' wynosi według Zajonczeńskiego 463°, według Avenarius'a 464.05° lub 469.2° według Ramsaya i Younga 467° lub 467.4°, według Galicina 464.8, według Ramsaya 468.5, według Batelli'ego 470°. Jeżeli weźmiemy najniższą: $T_k' = 463$, otrzymamy dla wody: $T_k'' = \frac{463}{0.6982} = 663.1^\circ$. Jest to wartość wyższa od doświadczalnych: T_k'' wynosi według Nadieżdina 631.1°, według Batelli'ego 637.3°, według Caillieteta i Collardeau 638°, według Straussa 643°. Gdybyśmy brali dla eteru wyższe wartości T_k' , niż 463°, otrzymalibyśmy jeszcze wyższe wartości T_k'' , niż 663.1°. Okoliczność ta osłabia znaczenie powyższego sprawdzenia.

Nadto van der Waals wciągnął do sprawdzania hipotezy spójnik rozszerzalności:

$$(32) \quad \alpha_p = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \cdot ^1)$$

Równanie charakterystyczne zredukowane, rozwinięte względem objętości γ , daje:

$$(33) \quad \gamma = f(\pi, \vartheta);$$

po uwzględnieniu równań (10), możemy napisać:

$$(33^*) \quad \frac{v}{v_k} = f(\pi, \vartheta);$$

stąd zaś:

$$(34) \quad \frac{1}{v_k} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\partial f(\pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial T}.$$

Oznaczmy:

$$(35) \quad \frac{\partial f(\pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} = f'(\pi, \vartheta).$$

Zważywszy, że według równań (10):

$$(10) \quad \vartheta = \frac{T}{T_k},$$

zatem:

$$(10^*) \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial T} = \frac{1}{T_k},$$

¹⁾ „Die Continuität... etc.“, str. 162, 163, 167 i 168.

możemy i tę wielkość wprowadzić do równania (34); wówczas:

$$(34^*) \quad \frac{1}{v_k} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{T_k} \cdot f'(\pi, \vartheta).$$

Dzieląc (34*) przez (33*), znajdziemy wyrażenie na współczynnik:

$$(36) \quad \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{T_k} \cdot \frac{f'(\pi, \vartheta)}{f(\pi, \vartheta)} = \alpha_p.$$

Z ostatniego równania (36) wynika prawo następujące: współczynniki rozszerzalności różnych ciał w stanach odpowiednich są odwrotnie proporcjonalne do temperatury krytycznej bezwzględnej. W istocie, jeżeli oznaczymy współczynniki rozszerzalności dwóch ciał w stanach odpowiednich przez α_p' i α_p'' , temperatury krytyczne tych ciał przez T_k' i T_k'' , tedy na podstawie założenia, wzór (36) przyjmie postać:

$$(37) \quad \begin{cases} \alpha_p' = \frac{1}{T_k'} \cdot C \\ \alpha_p'' = \frac{1}{T_k''} \cdot C \end{cases},$$

gdzie C oznacza funkcję $\frac{f'(\pi, \vartheta)}{f(\pi, \vartheta)}$, dla obydwu ciał jednaką. Stąd otrzymamy:

$$(37^*) \quad \alpha_p' \cdot T_k' = \alpha_p'' \cdot T_k''.$$

W tej postaci (37*) sprawdzał van der Waals swe prawo, posilkując się wzorami empirycznymi; wskutek tego wyniki zależą nie tylko od doskonałości prawa, lecz także od ścisłości wzorów. Znalazł on, że dla siarczku węgla, chlorku etylu, chloroformu, dla etylowego estru kwasu mrówkowego, metylowego estru kwasu octowego, etylowego estru kwasu octowego, dla eteru zwyczajnego iłocyny $\alpha_p \cdot T_k$ nie są równe w stanach odpowiednich, ale są proporcjonalne do pewnych zbliżonych do siebie liczb. Jedynie SO_2 daje liczbę, różniącą się znacznie od innych. Liczby te są: siarczek węgla 1560, chlorek etylu 1536, chloroform 1534, ester etylowy kwasu mrówkowego 1547, ester metylowy kwasu octowego 1514, ester etylowy kwasu octowego 1530, eter zwyczajny 1513, dwutlenek siarki 1610. Inny szereg liczb, oznaczających stosunki między iłocznymi ($\alpha_p \cdot T_k$) dla różnych ciał, otrzymał van der Waals mniej zgodny: eter 1524, ester etylowy kwasu mrówkowego 1558, ester etylowy kwasu octowego 1577, benzol 1594, ester metylowy kwasu octowego 1605, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (aceton) 1634, chlorek etylu 1575. Jak widzimy, rezultaty badań nad prawdziwością prawa o stanach odpowiednich co do współczynnika rozszerzalności są wątpliwe;

liczby powyższe mogłyby raczej świadczyć przeciw niemu; jednakże ze względu, że zostały one wyprowadzone za pomocą wzorów empirycznych, nie można uważać ich za miarodajne.

Wszystkie zatem sprawdzania wyżej przytoczone są wątpliwe, albo też świadczą przeciw słuszności hipotezy. Nawet pozorna zgodność krzywej eteru z krzywą bezwodnika siarkowego według próby van der Waalsa okazała się nieścisłą zwłaszcza przy niskich ciśnieniach. Z powodu nieścisłości pozytywne sprawdzenia hipotezy, przedsięwzięte przez jej twórcę, nie były w stanie niezbić jej stwierdzić; z powodu niedoprowadzenia do końca negatywne nie mogły jej obalić.

3. W roku 1891 E. Mathias przedsięwziął¹⁾ nowe sprawdzenia hipotezy van der Waalsa, biorąc za ich przedmiot gęstości pary nasyconej i cieczy. Opiera się on również na wzorach empirycznych, co wprowadza do jego badań niepożądany element, obniżający ich wartość.

Z podanych przez Caillieteta i Mathiasa wzorów empirycznych, wyrażających zależność gęstości pary nasyconej Δ od temperatury t (Celsjusza), np.:

$$(38) \quad \begin{cases} \text{dla } \text{SO}_2 & \Delta = 1.0019 - 0.00334 t - 0.07887 \sqrt{t_k - t} \\ \text{„ } \text{C}_4\text{H}_4 & \Delta = 0.1987 - 0.0019364 t - 0.03604 \sqrt{t_k - t} \\ \text{„ } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} & \Delta = 0.514 - 0.001492 t - 0.03606 \sqrt{t_k - t} \\ \text{„ } \text{ClH} & \Delta = 0.5984 - 0.00374 t - 0.07585 \sqrt{t_k - t} \end{cases}$$

wyprowadza Mathias nowe wzory, operujące wielkościami zredukowanymi²⁾. Ponieważ gęstości są odwrotnościami objętości właściwych, zatem, oznaczając przez δ_k gęstość ciała w stanie krytycznym, mamy stosunki:

$$(39) \quad \begin{cases} \Delta = \frac{1}{W} \\ \delta_k = \frac{1}{v_k} \end{cases}.$$

Na mocy tego pierwsze z równań (26*) daje:

$$(40) \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = E_1(6).$$

¹⁾ „Remarques sur le théorème des états correspondants“. Annales de Toulouse 1891. Journal de Physique (3) tom I, str. 53—73.

²⁾ 1-szy z tych wzorów jest ważny od $t = 75^\circ$ do $t_k = 156^\circ$; 2-gi od $t = -30^\circ$ do $t_k = 9.2^\circ$; 3-ci od $t = 140^\circ$ do $t_k = 189.5^\circ$.

Z równania (40) wnosimy, że wyrażenia (38) staną się identyczne dla wszystkich ciał, jeżeli wprowadzimy do nich zamiast zwykłych gęstości i temperatur, zredukowane. W istocie, jeżeli zamiast t podstawimy do (38) jego wartość z równania:

$$(11^*a) \quad \frac{t + 273^0}{t_k + 273^0} = \theta,$$

podzielimy obie strony równań (38) przez δ_k i zużytkujemy dla t_k i δ_k następujące wartości:

SO ₂	$\delta_k = 0.52$, $t_k = 15.6^0$,
C ₄ H ₄	$\delta_k = 0.21$, $t_k = 9.2^0$,
(C ₂ H ₅) ₂ O	$\delta_k = 0.26$, $t_k = 189.5^0$,
HCl	$\delta_k = 0.462$, $t_k = 51.25^0$,
CO ₂	$\delta_k = 0.45$, $t_k = 31^0$,
NO	$\delta_k = 0.41$, $t_k = 38.8^0$;

otrzymamy szereg równań:

$$(38^*) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = 2.755 (1 - \theta - 1.140 \sqrt{1-\theta} + [0.579]^2), \\ \text{C}_4\text{H}_4 \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = 2.60 (1 - \theta - 1.108 \sqrt{1-\theta} + [0.576]^2), \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = 2.65 (1 - \theta - 1.124 \sqrt{1-\theta} + [0.579]^2), \\ \text{ClH} \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = 2.62 (1 - \theta - 1.126 \sqrt{1-\theta} + [0.579]^2), \\ \text{CO}_2 \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = 2.87 (1 - \theta - 1.130 \sqrt{1-\theta} + [0.5794]^2), \\ \text{NO} \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = 2.85 (1 - \theta - 1.124 \sqrt{1-\theta} + [0.580]^2). \end{array} \right.$$

Równania powyższe (38*) wykazują podobieństwo wzajemne, tak, że można utworzyć postać ogólną zredukowaną, która odpowiada mniej więcej wszystkim ciałom badanym, a mianowicie:

$$(41) \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = 2.75 (1 - \theta - 1.124 \sqrt{1-\theta} + [0.579]^2),$$

dla gęstości cieczy δ (granicznej) muszą istnieć równania analogiczne do (39) i (40):

$$(39a) \quad \delta = \frac{1}{w} \quad \text{i} \quad (40a) \quad \frac{\delta}{\delta_k} = E_2(\theta).$$

Dla bezwodników: węglowego i siarkowego znajduje Mathias:

$$(42)^1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \quad \frac{\delta}{\delta_k} = 2.364 (\theta - 0.569 + 1.655 \sqrt{1-\theta}) \\ \text{SO}_2 \quad \frac{\delta}{\delta_k} = 2.367 (\theta - 0.569 + 1.655 \sqrt{1-\theta}) \end{array} \right.$$

Analogia jest tu jeszcze większa niż w równaniach (38*):

Andrejew²⁾ podał dla gęstości cieczy SO₂ odmienne nieco równanie, a Mathias znalazł podobne dla amoniaku NH₃:

$$(43)^3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta}{\delta_k} = 4.171 (1 - 0.5185 \theta - 0.0229 \theta^2) \\ \frac{\delta}{\delta_k} = 4.175 (1 - 0.5185 \theta - 0.0229 \theta^2) \end{array} \right.$$

Równania (38*), (42) i (43) odpowiadają rzeczywistości z bardzo znacznym przybliżeniem według sprawdzeń Mathiasa.

Wszystkie jednak powyższe sprawdzenia, nie mogą mieć znaczenia decydującego, gdyż opierają się na wzorach empirycznych, z natury rzeczy tylko przybliżonych. Prócz tego rodzaju rachunków Mathias stosował inne. Do sprawdzenia zależności (40a) używał on metody podobnej do tej, jaką posiłkował się van der Waals do sprawdzenia zależności (27*); lecz zamiast gęstości krytycznych brał za redukujące inne gęstości, odpowiednie względem siebie. Wł. Natanson już wykazał, że własność redukowania równania charakterystycznego posiadają wszystkie ciśnienia temperatury i objętości, odpowiednie między sobą. To też Mathias przyjął za redukujące gęstości porównywanych ciał, mianowicie bezwodników węglowego i siarkowego, które odpowiadają tej samej temperaturze zredukowanej zwykłej (do temperatury krytycznej); temperaturę zredukowaną przyjął taką, jaka odpowiada temperaturze zwykłej 20°C. dla dwutlenku węgla, ponieważ

¹⁾ 1-szy z tych wzorów jest ważny od $t=34^0$ do $t=21^0$; 2-gi od $t=90^0$ do $t_k=186^0$.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique (3), t. LVI, str. 317. 1859.

³⁾ 1-szy z tych wzorów jest ważny w granicach temperatury od -10^0 do $+40^0$; 2-gi od -25^0 do $+21^0$.

przy tej temperaturze na gęstość tego ciała podają różni badacze mniej więcej jednakową wartość: od 0.751 do 0.755. Mathias przy 7 jednakowych temperaturach zredukowanych (zwykłych) znajduje gęstości zredukowane (do owych specjalnych wartości). Te gęstości zredukowane powinny być identyczne według hipotezy van der Waals'a; nie okazują się takimi, próba więc ma wynik ujemny. W analogiczny sposób porównywał Mathias tlen z bezwodnikiem siarkawym; ponieważ gęstości tlenu ciekłego obliczał za pomocą wzoru W r ó b l e w s k i e g o, więc te zestawienia nie mają charakteru empirycznego sprawdzenia.

Nadto stosował Mathias do gęstości metodę, której van der Waals użył przy sprawdzaniu równania (30*). Według równania (40 a), jeżeli temperatura zredukowana θ dwóch ciał jest jednakowa, muszą być jednakowymi i zredukowane gęstości cieczy tych ciał w tej temperaturze $\frac{\delta}{\delta_k}$; zatem:

$$(44) \quad \frac{\delta'}{\delta_k'} = \frac{\delta''}{\delta_k''}.$$

Innemi słowy: stosunek gęstości dwóch ciał, odpowiadający jednakowym temperaturom zredukowanym, nie zależy od tych temperatur i jest równy stosunkowi gęstości krytycznych:

$$(45) \quad \frac{\delta'}{\delta''} = \frac{\delta_k'}{\delta_k''} = \beta.$$

Mathias znajduje dwie wartości β azotu i SO_2 ; wynoszą one 1.737 i 1.735; różnica nie jest większa od błędów doświadczalnych.

Tę samą metodę zastosował Mathias przy porównaniu amoniaku (według doświadczeń Andrejewa) z bezwodnikiem siarkowym. Stosunek β , obliczony z czterech seryj danych, okazał się prawie stały: waha się między 2.181 i 2.176.

Powyższym dwóm metodom trudno jest cokolwiek zarzucić, jednak pierwsza daje wyniki na niekorzyść hipotezy, druga wprawdzie daje wyniki dodatnie, została jednak zastosowana w szczupłych granicach.

4. Właściwe sprawdzenie hipotezy van der Waals'a wykonał dopiero¹⁾ Sydney Young w r. 1898 na podstawie doświadczeń własnych lub dokonanych wspólnie z Williamem Ramsa'yem. Sprawdzał on prawdziwość hipotezy na podstawie krzywej skraplania zredukowanej i zreduko-

¹⁾ „On the generalizations of van der Waals, regarding corresponding Temperatures, Pressures and Volumes“. Philosophical Magazine (V), t. 33, str. 153 - 185.

wanych krzywych granicznych; mianowicie, o ile następujące zależności są jednakie dla 12 ciał badanych:

$$\begin{array}{ll} (28^*a) & II = X_1(\theta), \\ (27^*) & \left\{ \begin{array}{l} F = I_1(\theta) \\ \psi = I_2(\theta) \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{ll} (28^*b) & \theta = X_2(II), \\ (26^*) & \left\{ \begin{array}{l} F = \Phi_1(II) \\ \psi = \Phi_2(II) \end{array} \right. \end{array}$$

Metody używał takiej samej jak van der Waals i Mathias. W celu sprawdzenia równań (28*a) i (27*) obliczał szereg temperatur odpowiednich owych 12 ciał; dla każdej temperatury zredukowanej otrzymywał 12 odrębnych dla każdego ciała temperatur odpowiednich. Następnie drogą interpolacji obliczał z tablic doświadczalnych ciśnienia nasycenia, z objętości cieczy i pary nasyconej przy tych temperaturach. W końcu sprawdzał, o ile te wielkości wykazują stały wzajemny stosunek przy różnych θ . Podobnie przy sprawdzaniu równań (28*b) i (26*) obliczał szeregi ciśnień odpowiednich, wyszukiwał punkty wrzenia, objętości graniczne cieczy i pary przy tych ciśnieniach i podawał stosunek wzajemny tych wielkości dla różnych ciał przy zmiennem II . Zestawiał następujące ciała: benzol C_6H_6 i jego pochodne: fluorobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, chlorobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, bromobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ i jodobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ¹⁾; czterochlorek węgla CCl_4 i chlorek cyny SnCl_4 ²⁾ i kwas octowy CH_3COOH ³⁾; alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; eter, czyli tlenek etylu (C_2H_5)₂O; alkohol metylowy CH_3OH i alkohol propylowy $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ⁴⁾. Young używał nie objętości właściwych cieczy i pary t. j. objętości, jakie zajmuje jednostka masy danego ciała, lecz objętości molekularnych, t. j. objętości takich, jakie zajmuje tyle jednostek masy (gramów) danego ciała ile wynosi jego ciężar cząsteczkowy. Przy obliczaniu więc stosunków objętości cząsteczkowych otrzymamy w rezultacie iloczyn

¹⁾ „On the vapour-pressures and specific volumes of benzene and its halogen derivatives“. Journal of the Chemical Society 1889, t. 55, str. 486, 521 i „The molecular volumes of the saturated vapours of benzene and of its halogen derivatives“. Transactions of the Chem. Soc. 1891, str. 125—139.

²⁾ „On the vapour-pressures and molecular volumes of carbon tetrachloride and stannic chloride“. Trans. Chem. Soc. 1891, str. 911—936.

³⁾ „On the vapour-pressures and molecular volumes of acetic acid“. Trans. Chem. Soc. 1891, str. 903—911.

⁴⁾ Doświadczenia nad temi ciałami są zebrane w pracy: „On evaporation and dissociation“, umieszczonej w rocznikach: Philosophical Transactions of the Royal Society, mianowicie, część II „A study of the thermal properties of alcohol“, dotyczy się alkoholu etylowego i znajduje się w roczniku 1886. I, str. 123—156, tab. 3—7, część III „A study of the thermal properties of ethyl oxide“, dotyczy eteru 1887 A, str. 57—93, t. 178, tab. 6—10, część V „A study etc... of methyl alcohol“ 1887 A, t. 178, str. 313—334, tab. 14—18, część VIII „A study etc... of propyl alcohol“ 1889 A, str. 137—158, tab. 3—7

stosunku objętości właściwych dwu ciał przez stosunek ich ciężaru drobinowego. Ażeby wprowadzić jednolitość w porównywaniu różnych ciał, Young przyjmuje za medium comparationis fluorobenzol, uważając to ciało za typowe. Stosunki objętości, ciśnień i temperatur wszystkich innych ciał oblicza względem fluorobenzolu.

Rezultaty przedstawia Young na 22 tablicach. W I-ej podaje wartości elementów krytycznych dla ciał, badanych przez siebie¹⁾. Za pomocą tych danych oblicza wartości zredukowane. Dla fluorobenzolu przyjmuje szereg ciśnień, wyrażonych w milimetrach słupa rtęciowego; oblicza ich wartości zredukowane i szuka ciśnień odpowiednich przyjętemu szeregowi innych ciał. Tablica II podaje te ciśnienia odpowiednie. Tablice IV, VI i VIII zawierają punkty wrzenia, objętości graniczne cieczy i pary przy tych ciśnieniach odpowiednich, wyliczone drogą interpolacji z tablic doświadczalnych. Tablice X, XII i XIV podają stosunki tych punktów wrzenia, objętości granicznych cieczy i pary różnych ciał do takich samych wielkości fluorobenzolu. Według hipotezy stosunki te powinny być równe. Siedm ostatnich tablic służy do sprawdzenia równań (28*a) i (26*).

Do sprawdzenia równań (27*a) i (27*) służy 7 innych tablic. Tablica III podaje temperatury odpowiednie ciał badanych. Autor dowolnie przyjmuje szereg temperatur fluorobenzolu, do których następnie za pomocą tablicy I-ej wylicza temperatury odpowiednie innych ciał. Ten szereg temperatur fluorobenzolu przyjmuje Young w ten sposób, że może on posłużyć do nowego sprawdzenia hipotezy van der Waals'a. Bierze on za ten szereg temperatur punkty wrzenia fluorobenzolu przy poprzednio wybranym szeregu ciśnień tego ciała, uwidocznionym w tablicy II-ej. Jeżeliby prawo stanów odpowiednich było prawdziwe, tablica III powinna wskazywać te same temperatury, jak tablica IV dla fluorobenzolu i dla wszystkich innych ciał. W istocie widzimy znaczne różnice. Tak samo miarodajne dla prawdziwości hipotezy van der Waals'a powinno być porównanie tablic II-ej i V-ej, które powinny być identyczne; tablica II podaje ciśnienia odpowiednie, tablica V ciśnienia nasycenia przy odpowiednich temperaturach. W rzeczywistości liczby są nader odmienne o wiele więcej niż na tablicach III-ej i IV-ej. Tablice V, VII i IX wskazują ciśnienia nasycenia, objętości cieczy i pary nasyconej przy odpowiednich temperaturach, tablice XI, XIII i XV podają stosunki tych wielkości u różnych ciał do takich samych wielkości fluorobenzolu. Young wnioskuje: 1) że dla pochodnych benzolu stałość stosunków na tablicach od X-ej do XV-ej włącznie jest prawie doskonała, zatem hipoteza van

der Waals'a sprawdza się dla nich w wysokim stopniu przybliżenia, o ile będziemy porównywali te ciała z fluorobenzolem; 2) co do benzolu, czterochlorku węgla, chlorku cyny i eteru, hipoteza van der Waals'a jest grubym przybliżeniem do prawdy; odstępstwa od stałości stosunków są za duże, ażeby je można było przypisać błędem doświadczalnym; 3) do trzech alkoholi i kwasu octowego prawo stanów odpowiednich nie stosuje się; odstępstwa od stałości stosunków objętości cząsteczkowych cieczy przy ciśnieniach i temperaturach odpowiednich nie są jednak bardzo znaczne. W ogóle zgodność jest większa przy ciśnieniach odpowiednich, aniżeli przy temperaturach.

W innej pracy¹⁾ Young podaje szereg danych dla krzywych (28*b) i (26*), t. j. zredukowanych temperatur i objętości granicznych cieczy i pary w zależności od zredukowanych ciśnień nasycenia. Przytem stosuje wielkości: θ , F i ρ 12 ciał badanych do tego samego szeregu wartości II, co umożliwia ocenę zgodności bez wykreślenia krzywej. Tablice, zawierające rezultaty tych obliczeń, są więc analogiczne do pierwszej tabelki porównawczej van der Waals'a, tyczącej się bezwodnika siarkowego i eteru. Omawiane tablice wykazują znaczne różnice między ciałami; np. przy ciśnieniu zredukowanym $\Pi = 0.00059$, punkt wrzenia zredukowany czterochlorku węgla jest $\theta = 0.4748$, gdy alkohol propylowy ma $\theta = 0.5579$; różnice tak znaczne podają w wątpliwość prawo van der Waals'a; bez wykreślenia atoli krzywych trudno sądzić o przyczynie nieprawidłowości: mogą one pochodzić od niedokładności w oznaczeniu elementów krytycznych lub ciśnień nasycenia przy różnych temperaturach lub od nieściśłości hipotezy. Tablice, wykazujące stosunki objętości granicznych cieczy w temperaturach odpowiednich do objętości krytycznych dają wartości zgodniejsze; tablice, zawierające podobne stosunki objętości granicznych pary w temperaturach odpowiednich są dowodem niezgodności różnych ciał pod tym względem, zwłaszcza grupy eteru i fluorobenzolu z grupą alkoholi i kwasem octowym.

W innej pracy²⁾ Young podaje dalszy ciąg przytoczonej tablicy, mianowicie oblicza owe stosunki przy takich samych ciśnieniach zredukowanych dla 10 dalszych ciał. Są nimi estry kwasu tłuszczowego: mrówczan metylu $H.CO.OCH_3$ (ester metylowy kwasu mrówkowego), mrówczan etylu $H.CO.OCH_2.CH_3$ (ester etylowy kwasu mrówkowego), octan metylu $CH_3.CO.OCH_3$ (ester metylowy kwasu octowego), mrówczan

¹⁾ „Note on the Generalizations of van der Waals regarding corresponding Temperatures, Pressures and Volumes“. Philosophical Magazine 1894, t. 33, str. 1—7.

²⁾ „The vapour-pressures, molecular volumes, and critical constants of ten of the lower esters“ by S. Young and G. L. Thomas Trans. Chem. Soc. 1893, str. 1191—1262.

¹⁾ Elementy krytyczne chloro-, bromo- i jodobenzolu podaje Young nie z doświadczalnych, lecz z obliczeń.

propylu $\text{H} \cdot \text{COO} [\text{CH}_2]_2 \text{CH}_3$ (ester propylowy kwasu mrówkowego), octan etylu $\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (ester etylowy kwasu octowego), czyli eter octowy, propionian metylu $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ (ester metylowy kwasu propionowego), octan propylu $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} [\text{CH}_2]_2 \text{CH}_3$ (ester propylowy kwasu octowego), propionian etylu $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (ester etylowy kwasu propionowego), maslan metylu $\text{CH}_3 [\text{CH}_2]_4 \text{COOCH}_3$ (ester metylowy kwasu masłowego), izomaslan metylu $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$ (ester metylowy kwasu izomasłowego). Dane doświadczalne do obliczeń zawarte są w tej samej pracy. Nadto w pracy, dotyczącej się dwuizopropylu i dwuizobutyli¹⁾, Young oblicza analogiczną tablicę dla izopentanu²⁾, pentanu normalnego, dwuizopropylu, hexanu normalnego, dwuizobutyli i oktanu normalnego.

Tablice Younga świadczą, że dla 28 ciał badanych przez niego samego lub wspólnie z Ramsa'yem, Thomasem i Fortey'em, krzywe nasycenia są niezgodne, ale nie pozwalają wnioskować o przyczynie tej niezgodności; pochodzić ona może: 1) z niedokładności obliczeń punktów wrzenia przy różnych ciśnieniach lub ciśnien nasycenia w różnych temperaturach, 2) z niedokładności temperatur i ciśnien krytycznych, 3) z nieścisłości hipotezy van der Waals'a. Ażeby zbadać przyczynę niezgodności, wykreśliłem te krzywe. Najcharakterystyczniejsze z nich przedstawiłem na figurze 5. Dyskusję ich odkładam do następnego rozdziału.

5. Krzywe nasycenia zredukowane kilkunastu ciał obliczał również Tadeusz Estreicher³⁾. Zwłaszcza ważne jest obliczenie krzywych dwusiarczku węgla i alkoholu izobutyłowego. Obliczenia Estreichera dotyczą się zredukowanej krzywej nasycenia w jej najniższej części: najwyższe ciśnienie zredukowane, do którego dochodzą, wynosi $\Pi = 0.02304$ (na krzywej alkoholu izobutyłowego). Tę ostatnią krzywą przedstawiłem na figurze 5.

6. Powyższe sprawdzania opierały się na danych krytycznych; wartość więc wyników była zależna od dokładności pomiarów elementów krytycznych. Skądinąd wiemy, że istnieją znaczne różnice w podanych przez

¹⁾ „Vapour-pressures, specific volumes, and critical constants of di-isopropyl and di-isobutyl“, przez Sydney Younga wspólnie z Emilem C. Fortey'em. Trans. Chem. Soc. 1900, t. 77, str. 1126—1144.

²⁾ Izopentane: The thermal properties of isopentane. Proceedings of the physical Society of London 1894—95, str. 602—657. Dane pentanu normalnego: The vapour-pressures, spec. vol., and crit. const. of normal pentane, with a note on the critical point. Trans. Chem. Soc. 1897, str. 446—457.

³⁾ „O ciśnieniach nasycenia tlenu“. Rozprawy Akademii Umiejętności w Krakowie. Wydział mat.-przyrodniczy. Serya II. Tom X. 1896, str. 140—157.

różnych eksperymentatorów wartościach tych elementów; ważną zatem rzeczą jest znaleźć metody sprawdzenia hipotezy, do których znajomość elementów krytycznych nie byłaby potrzebna.

Taką metodę podał w roku 1896 E. H. A m a g a t¹⁾. Prawo o stanach odpowiednich głosi, iż sieć zwykła izoterm jakiegokolwiek ciała różni się od sieci izoterm zredukowanych tylko skalą ciśnien i objętości. Ponieważ sieć zredukowana ma być dla wszystkich ciał identyczna, przeto siatki izoterm dwóch ciał różnić się powinny tylko skalami ciśnien i objętości. Zwiększając lub zmniejszając odpowiednio skale rzędnych i odciętych możemy zatem doprowadzić siatki do koincydencji. A m a g a t oparł swą metodę sprawdzania na tej właśnie zasadzie. Przy praktycznem jej przeprowadzeniu zużytkował prawo rzutowania, mianowicie, że rzucając figurę płaską na płaszczyznę nierównoległą do jej płaszczyzny, otrzymamy obraz podobny, lecz w skróceniu. Jeżeli wyobrazimy sobie figurę, wykreśloną na płaszczyźnie (p', v') i następnie tę płaszczyznę wraz z figurą umieścimy w systemacie współrzędnych p, v, z w ten sposób, by środek diagramatu (p', v') leżał w środku współrzędnych systemu (p, v, z) , oś v' na płaszczyźnie (v, z) i oś p na płaszczyźnie (p, z) tak, aby zawierały z osiami v i p pewne kąty, to rzutując figurę daną na płaszczyznę (p, v) , otrzymamy figurę podobną, różniącą się tylko skalą od pierwszej. Jeżeli figurę nakreśloną na diagramacie (p', v') będzie sieć izoterm pewnego ciała (p', v') , a na płaszczyźnie (p, v) będzie nakreślona sieć izoterm innego ciała (p'', v'') , wówczas zmieniając odpowiednio kąty pop' i $vo v'$, powinniśmy znaleźć takie położenie diagramatu (p', v') , by rzut siatki (p', v') na płaszczyznę (p, v) pokrył siatkę (p'', v'') . Oczywiście pokrycie to nie może być takie, by każda izoterma jednej siatki upadła na parną izotermę drugiej, albowiem izotermy bywają zwykle wykreślane nie przy temperaturach przypadkowych. Chodzi o to, by izotermy jednej i drugiej siatki można było uważać za jednolitą sieć.

A m a g a t posługuje się nie zwykłym diagramatem (p, v) lecz diagramatem ściśliwości (pv, p) , co jednak sytuacji rzeczy istotnie nie zmienia. Do rzutowania jednej siatki na drugą używał A m a g a t sposobu optycznego. Fotografował eksperymentalne sieci na małych kwadracikach szklanych, których boki wynosiły od 1 do 2 cm.. Umieszczał przed obiektywem lunety obiedwie siatki. Jedna mogła się obracać w swej płaszczyźnie i przesunąć w kierunku pionowym i poziomym, druga obracać około obydwu osi. Pierwszą ustawiamy tak, by punkt zerowy jej upadł na środek współrzędnych drugiej i by osi odpowiednie obydwu sieci pokrywały się wzajemnie. Drugą manipulujemy w ten sposób, by siatki upadały jedna na drugą, tworząc sieć wspólną. Do obserwowania sieci służył okular lunety.

¹⁾ „Vérification d'ensemble de la loi des états correspondants de van der Waals“. Comptes Rendus 1896, t. 123, str. 30—35.

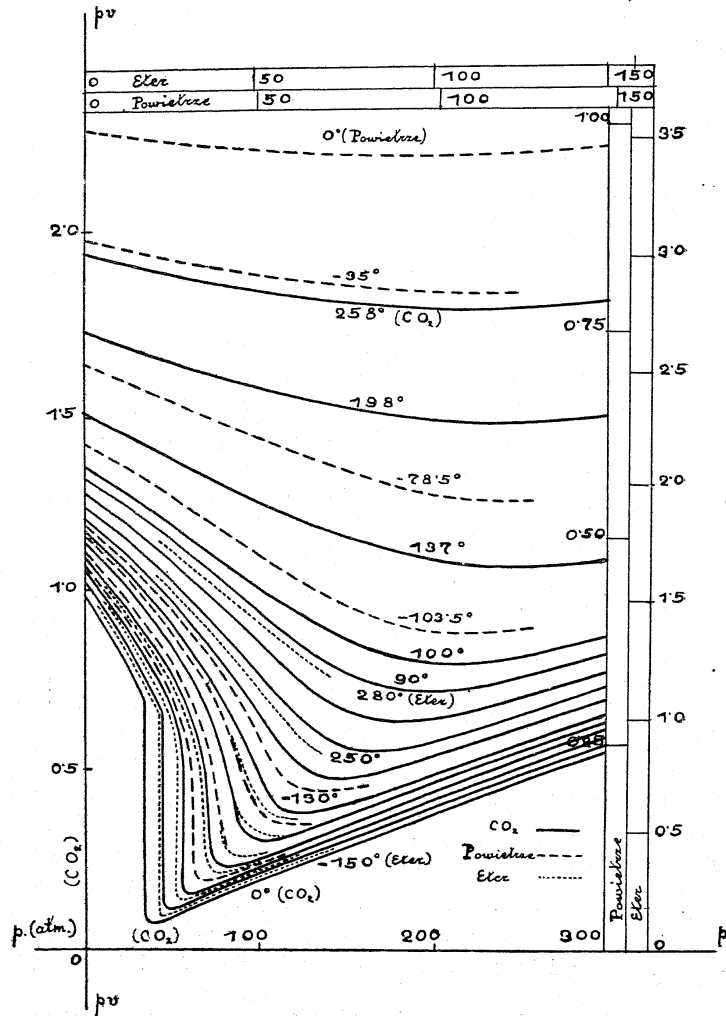


Fig. 2.

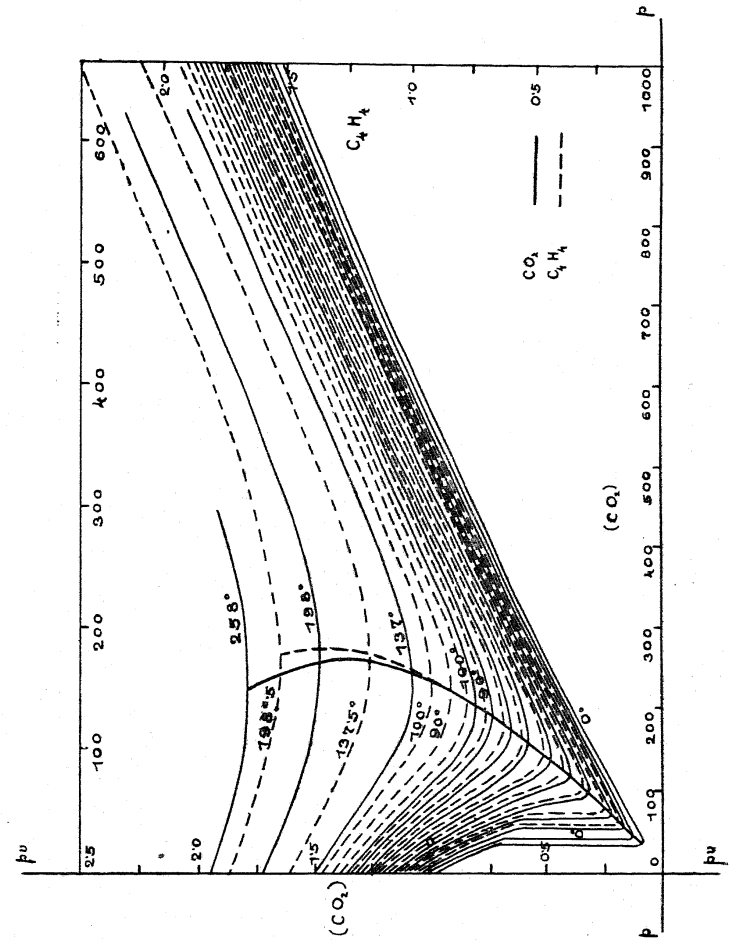


Fig. 3.

Używał on siatek małych, ażeby uczynić promienie świetlne, służące do rzutowania, możliwie równoległymi. A m a g a t porównywał siatki izoterm bezwodnika węglowego, etylenu, eteru i powietrza. Izoterm CO_2 i C_2H_4 dostarczyły jego własne badania, sięgające ciśnień aż do 1000 atmosfer; dane dla eteru wziął A m a g a t z doświadczeń Ramsa'ya i Younga (między 150° i 180°), dla powietrza z doświadczeń Witkowskiego (między 0° i 150°). Siatki, nałożone jedna na drugą, A m a g a t podaje w zwiększonej reprodukcji. Ze względu na różny zakres doświadczeń wykonanych nad etylenem, powietrzem i bezwodnikiem węglowym, wszystkie siatki nie mogły być przedstawione na jednym diagramacie.

Na jednym diagramacie (Fig. 2) podaje autor nałożone sieci CO_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ i powietrza; na drugim (Fig. 3) sieci CO_2 i C_2H_4 .

Kształt tych skombinowanych sieci izoterm robi wrażenie jednej sieci wspólnej. Jedynie krzywe najmniejszości iloczynu pv na drugim diagramacie rozchodzą się cokolwiek, co jednak wobec trudności obliczenia tych najmniejszości i wielkiego wpływu na ich położenie błędów doświadczalnych nie może, jak twierdzi A m a g a t, być poczytywane za odstępstwo udowodnione; przeto można, według niego uważać hipotezę van der Waals'a za stwierdzoną dla 4-ch ciał powyższych z dokładnością, odpowiadającą dokładności doświadczeń.

Należy zauważyć, że opis wykonania doświadczenia, wzięty z pracy A m a g a t a prawie dosłownie, nie jest dokładny. Nasuwają się wątpliwości co do przeprowadzenia rzutowania optycznego. Porównyując dwie siatki, możemy napotkać dwie okoliczności: 1) albo obiedwie skale jednej, więc zarówno objętości, jak ciśnień, są większe niż skale drugiej, 2) albo jedna większa, druga mniejsza. W pierwszym przypadku do koincydencji powinno doprowadzić obracanie około osi tylko drugiej siatki o większych skalach celem skrócenia ich. Ta siatka atoli nie może być wykreślona na takim samym diagramacie, jak pierwsza, t. j. kąt między osiami ciśnień i objętości drugiej siatki nie może być równy takiemuż kątowi pierwszej. Jeżeli więc kąt między osiami pierwszej sieci jest prosty, kąt drugiej musi być rozwarty lub ostry; jeżeli kąt między osiami pierwszej sieci jest rozwarty lub ostry, kąt drugiej nie może być równy kątowi drugiej. A m a g a t przy porównywaniu sieci eteru z powietrzem musiał zatem mieć sieć eteru, wykreśloną na diagramacie o skośnych osiach, albo też sieć powietrza wraz ze zrzutowaną siecią eteru otrzymywał na diagramacie o osiach skośnych. Podobnie przy porównywaniu CO_2 i eteru. Gdy natomiast jedna ze skal pierwszej sieci jest większa od odpowiedniej skali drugiej sieci, druga mniejsza, wówczas nie wystarczy manipulowanie jedną z sieci; obie muszą się obracać około różnych osi; wynika z tego, że i pierwsza sieć musi posiadać zdolność obracania się około osi, co u A m a g a t a zaznaczone nie

jest. W tym przypadku obiedwie sieci powinny być wykreślone na prostokątnym diagramacie. Tak np. musiał postępować A m a g a t przy porównaniu CO_2 z powietrzem i CO_2 z etylenem.

7. Pomysł odmiennej metody, acz na tych samych zasadach opartej, powziął ¹⁾ w roku 1896 C. R a v e a u. Sprawdzania dokonywał on przez

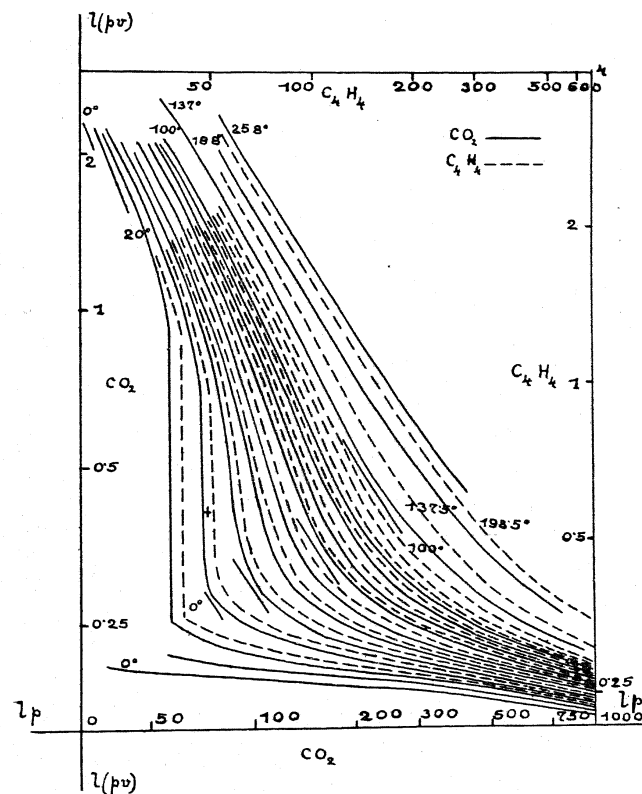


Fig. 4.

¹⁾ „Sur la vérification du théorème des états correspondants“. Comptes rendus 1896, t. 123, str. 100—101.

nakładanie siatek izoterm, lecz nakładanie to osiągał za pomocą przesuwania, a nie rzutowania. Jeżeli siatki izoterm ciał odrębnych różnią się między sobą tylko skalą ciśnień i objętości, można z jednej siatki otrzymać drugą, mnożąc jej ciśnienia i objętości przez pewne stałe współczynniki. Zamiast objętości i ciśnień biorąc logarytmy tych wielkości, otrzymamy siatki izoterm logarytmowych. Z siatki takiej jednego ciała powinniśmy otrzymać siatkę innego przez dodanie do wszystkich rzędnych i odciętych dwu stałych wielkości. Jeżeli zatem mamy sieci logarytmowe izoterm kilku ciał, to przesuwając równolegle wzdłuż osi odciętych i rzędnych, powinniśmy je doprowadzić do koincydencji. Tą metodą sprawdził¹⁾ Raveau hipotezę van der Waalsa co do bezwodnika węglowego i etylenu. Sieci logarytmowe tych ciał, nałożone przez przesuwanie, sprawiają w istocie wrażenie jednej sieci (Fig. 4²⁾).

8. Zdawałoby się, że badania Amagata i Raveau poświadczają, iż prawo van der Waalsa jest ścisłe, że odstępstwa od niego zaobserwowane przez Younga, pochodzą z niedokładności przyjętych ciśnień, temperatur i objętości krytycznych. Trzeba się było jednak przekonać czy i inne ciała prócz czterech, które badali Amagata i Raveau są równie zgodne, o ile przy sprawdzaniu będziemy się obchodzili bez elementów krytycznych. Przedewszystkiem należało sprawdzić, jak się zachowują w tym względzie ciała z którymi eksperymentowali Young i Ramsay.

Sprawdzenia hipotezy stanów odpowiednich co do tych ciał bez pomocy danych krytycznych dokonała w roku 1900 p. Krystyna Meyer³⁾. Określała ona wartości ciśnień i temperatur odpowiednich przez redukcję nie do punktu krytycznego, a do innego punktu odpowiedniego na powierzchni izoterm. Takimi punktami odpowiednimi będą punkta linii granicznej, w których stosunki objętości granicznych pary do objętości granicznych cieczy są jednakowe. Dowieść tego łatwo na podstawie równań (26*) i (27*). Ponieważ dwie wielkości F' i ψ według (26*) są funkcjami innej

¹⁾ „La loi des états correspondants et l'équation caractéristique des fluides”. Journal de Physique (3), t. 6, str. 432—439.

²⁾ Jednostki ciśnień stanowią atmosfery. Dla objętości obrano jednostki 100 razy większe niż jednostki Amagata t. j. takie, przy jakich wartość iloczynu ($p\tau$) dla każdego gazu byłaby 100 przy temperaturze 0° i pod ciśnieniem 1 atm.; jednostki te są dla jednakowych mas gazu w stosunku odwrotnym do ciężarów molekularnych. Punkt krytyczny oznaczony jest na diagramacie krzyżykiem według doświadczeń Amagata nad CO₂. Dla wykazania zmian iloczynu ($p\tau$), wykreślono w kilku punktach diagramatu kawałki prostych o równaniu $p\tau = \text{stałej}$.

³⁾ „Ueber korrespondierende Zustände der Stoffe”. Zeitschrift für physikalische Chemie 1900, t. 32, str. 1—38.

wielkości II , a według (27*) wielkości θ , zatem ich iloraz musi być funkcją jednej i drugiej:

$$(46) \quad \frac{F'}{\psi} = \Phi_0(II) = \Gamma_0(\theta).$$

Podstawiając do tych równań (46) wartości F i ψ według (10a), otrzymamy ich formę nową:

$$(47) \quad \frac{W}{w} = \Phi_0(II) = \Gamma_0(\theta).$$

Zatem dla dwu różnych ciał przy równych ciśnieniach nasycenia zredukowanych lub temperaturach zredukowanych stosunek $\frac{W}{w}$ musi być jedna-

kowy; naodwrot więc równość stosunków $\frac{W}{w}$ dla dwu ciał przy pewnych temperaturach i pewnych ciśnieniach nasycenia świadczy, że te temperatury i te ciśnienia są odpowiednie. Ponieważ zaś wszystkie temperatury i ciśnienia odpowiednie są w stanie redukować równanie charakterystyczne, więc też i temperatury lub ciśnienia, przy których stosunek $\frac{W}{w}$ jest jednakowy, należy uważać za redukujące. Za temperatury i ciśnienia redukujące przyjmuje pani Meyer te, przy których stosunek $\frac{W}{w}$ wynosi 100. Oblicza ona

dla ciał badanych przez Younga stosunek $\frac{W}{w}$ w różnych temperaturach i następnie znajduje drogą interpolacji temperatury, przy których ten stosunek wynosi 100. Temperatury te i ciśnienia nasycenia przy tych temperaturach powinny redukować krzywe nasycenia. Okazuje się, że zredukowane w ten sposób krzywe nasycenia wcale identyczne nie są. Nadto następstwo krzywych o ile się je wykreśli, jest takie same jak następstwo krzywych, zredukowanych do danych krytycznych. Zatem prawo van der Waalsa nie jest ścisłe dla ciał badanych przez Younga nawet wówczas, jeżeli przy sprawdzaniu nie będziemy wcale wprowadzali ciśnień i temperatur krytycznych.

ROZDZIAŁ III.

STOSOWANIE PRAWA van der WAALSA DO KLASYFIKACJI CIAŁ.

1. W poprzednim rozdziale widzieliśmy, że rachunki Younga, Krystyny Meyer, Amagata, Raveau wykazały, iż nie wszystkie ciała w równym stopniu podlegają prawu o stanach odpowiednich. Krzywe zredukowane jednego ciała często zgadzają się lepiej z krzywami pewnego drugiego ciała niż z krzywami innego trzeciego. Już Young podzielił ciała, dla których sprawdzał hipotezę van der Waalsa na grupy według stopnia, w jakim prawo to do nich stosuje się. Okazało się, że grupa alkoholów nie zgadza się z innymi ciałami. Young postanowił zbadać, czy alkohole są wzajemnie względem siebie zgodne co do krzywych nasycenia i krzywych granicznych. W tym celu szukał on stosunków temperatur, objętości molekularnych granicznych pary i cieczy alkoholów etylowego i propylowego do metylowego, alkoholu propylowego do etylowego przy ciśnieniach odpowiednich; podobnie wyliczał stosunki ciśnień nasycenia, objętości granicznych pary i cieczy tych samych ciał przy temperaturach odpowiednich. Okazało się, że przy ciśnieniach odpowiednich stosunki są prawie stałe, zatem prawo van der Waalsa stosuje się ściśle do alkoholów między sobą. Przy temperaturach odpowiednich zgodność jest o wiele mniejsza¹⁾. Można by więc 12 ciał, z którymi pierwotnie eksperymentował Young, podzielić na dwie grupy, wewnątrz których prawo stanów odpowiednich zwłaszcza przy ciśnieniach jest ściśle. Do pierwszej grupy należą: benzol, cztery jego pochodne, eter, czterochlorek węgla i chlorek cyny; do drugiej alkohole: metylowy, etylowy i propylowy; kwas octowy stoi odosobniony lecz zbliża się do alkoholów.

2. Mathias również starał się podzielić ciała na pewne grupy, w których obrębie prawo stanów odpowiednich byłoby słuszne. Użył on odkrytego w roku 1886²⁾ przez siebie i Caillaetet'a prawa średnicy prostoliniowej. Prawo to orzeka, że średnia arytmetyczna gęstości granicznych pary i cieczy jest funkcją liniową temperatury; gdy wykreślimy krzywą zależności gęstości pary nasyconej i gęstości granicznej cieczy od temperatury w ten sposób, aby gęstości były rzędniemi, temperatury odciętami i oznaczmy środki cięciw pionowych tej krzywej, utworzą one prostą „średnicę”, pochyloną pod pewnym kątem do osi x -ów.

¹⁾ Tablice XVIII i XIX, tomu 33, seryi 5, Philosophical Magazine 1892.

²⁾ „Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et des leurs vapeurs saturées“. Comptes Rendus 1886, t. CII, str. 1202—1207.

Caillaetet i Mathias odkryli to prawo, badając gęstości pary nasyconej i gęstości graniczne cieczy bezwodnika podazotawego N_2O , etylenu C_2H_4 i bezwodnika węglowego CO_2 . Mathias następnie sprawdził to prawo na podstawie doświadczeń Younga dla 12 ciał, obejmujących pierwszą seryję doświadczeń tego badacza¹⁾. Okazało się, że jest ono ściśle dla wszystkich ciał badanych z wyjątkiem alkoholów. Te ostatnie związki, a także i woda, posiadają średnicę cokolwiek krzywą. Nadto S. Young i G. L. Thomas sprawdzali o ile stosuje się ono do 5-n estrów, mianowicie: mrówczanu metylowego i etylowego, octanu metylowego i etylowego i propionianu metylowego²⁾. Okazało się, że średnica tych ciał jest z wielkim przybliżeniem prostoliniowa.

W ogóle prawo to jest prawie zupełnie ściśle względem ciał, nieulegających polimeryzacji ani dysocjacji.

Prawo średnicy prostoliniowej napiszemy:

$$(48) \quad \frac{\Delta + \delta}{2} = \alpha \tau + \beta,$$

gdzie Δ oznacza gęstość pary nasyconej, δ gęstość graniczną cieczy, τ temperaturę, α jest współczynnikiem kątowym średnicy, β odcinkiem jej na osi gęstości.

Mathias i Caillaetet zaproponowali użycie tego prawa do obliczania gęstości krytycznej³⁾. Wiemy, że w stanie krytycznym ciała obie gęstości graniczne pary i cieczy stają się równe; równanie (48) przyjmuje dla punktu krytycznego postać:

$$(49) \quad \delta_k = \alpha T_k + \beta.$$

Do obliczenia współczynników α i β wystarcza mieć dwa punkty średnicy, czyli znać gęstości pary i cieczy graniczne przy dwu różnych temperaturach. Znając α i β oraz T_k , możemy obliczyć δ_k . W cytowanej pracy⁴⁾ oblicza Mathias gęstość krytyczną 12-u ciał Younga. Young tą samą drogą⁵⁾ znalazł gęstość krytyczną owych ciał w swej pracy o oznaczaniu objętości

¹⁾ „Sur la densité critique et la théorie des états correspondants“. Annales de Toulouse 1892, t. VI, str. 1—34.

²⁾ „On the Determination of the Critical Density“. Phil. Trans. 1892, t. XXXIV, str. 507—510.

³⁾ Comptes Rendus: tom CII, str. 1202; tom CIV, str. 1563.

⁴⁾ „Sur la densité critique... etc.“. Annales de Toulouse 1892, t. VI, str. 1—34. Comptes Rendus 1892, t. CXV, str. 35.

⁵⁾ „On the Determination of the Critical Volumes“. Philosophical Magazine 1892, t. XXXIV, str. 503—505.

krytycznych i otrzymał zgodne z Mathiasem rezultaty. Nadto w przytoczonej pracy Young i Thomas znaleźli tą drogą gęstość krytyczną 5 estrów. Ten sposób oznaczania gęstości krytycznej okazał się jednym z najdokładniejszych i był wielokrotnie stosowany. Young użył go do wyznaczenia krytycznych objętości molekularnych: $mv_k = \frac{m}{\delta_k}$ przy redukowaniu krzywych granicznych.

Prawa średnicy prostoliniowej użył Mathias¹⁾ do sprawdzenia hipotezy van der Waalsa. Z równań (48) i (49) łatwo wyrugować stałą β ; otrzymamy wówczas:

$$(50) \quad \frac{\delta + \Delta}{2} - \delta_k = a(\tau - T_k).$$

Równaniu (50) możemy nadać postać zredukowaną:

$$(50^*) \quad \delta_k \left(\frac{\delta + \Delta}{2\delta_k} - 1 \right) = a T_k \left(\frac{\tau}{T_k} - 1 \right).$$

Wprowadźmy oznaczenie:

$$(10a) \quad \frac{\tau}{T_k} = \theta,$$

i rozwiążmy równanie (50*) względem wielkości $\frac{\delta + \Delta}{2\delta_k}$; otrzymamy:

$$(51) \quad \frac{\delta + \Delta}{2\delta_k} = 1 - \frac{a T_k}{\delta_k} (1 - \theta).$$

Mathias oznacza przez a współczynnik przy $(1 - \theta)$:

$$(52) \quad -\frac{a T_k}{\delta_k} = a,$$

zatem (51) przybiera postać:

$$(53) \quad \frac{\delta + \Delta}{\delta_k} = 2 [1 + a (1 - \theta)].$$

Stosownie do hipotezy van der Waalsa, według równań:

$$(40a) \quad \frac{\delta}{\delta_k} = E_2(\theta) \quad \text{i} \quad (40) \quad \frac{\Delta}{\delta_k} = E_1(\theta),$$

¹⁾ „Sur la densité critique... etc.“. Annales de Toulouse 1892, t. VI, str. 1—34
Comptes Rendus 1892, t. CXV, str. 35.

gęstość pary nasyconej i gęstość graniczna cieczy zredukowana jest jednakową dla wszystkich ciał funkcją zredukowanej temperatury. Wynika stąd, że i suma obydwu gęstości zredukowanych musi być identyczną dla wszystkich ciał funkcją temperatury zredukowanej:

$$(40b) \quad \frac{\delta + \Delta}{\delta_k} = E(\theta).$$

Ponieważ w równaniu (53) jedynie współczynnik a skupia w sobie wielkości zależne od natury ciała, przeto według hipotezy van der Waalsa, aby warunek (40b) mógł być spełniony, a musi być wielkością dla wszystkich ciał jednakową. Mathias oblicza wartości a dla 12-u ciał Younga, nadto dla bezwodnika siarkawego SO₂, bezwodnika węglowego CO₂ i chlorowodoru HCl, znajduje jednak różne liczby, co wykazuje raz jeszcze, że prawo stanów odpowiednich nie jest ścisłe. Ten współczynnik a służy Mathiasowi za podstawę podziału ciał na grupy, wewnątrz których prawo omawiane należy uważać za prawie ścisłe. Jedna grupa wykazuje dla współczynnika a mniej więcej stałą wartość 0.9518; druga posiada wartość a , wynoszącą przeciętnie 1.050; do żadnej z tych grup nie można zaliczyć bezwodnika węglowego, którego a wynosi 0.858, i chlorowodoru o wartości a znacznie większej niż 1:

Grupa I		Grupa II		Grupa III	
Ciało	a	Ciało	a	Ciało	a
C ₂ H ₅ OH	1.0234	C ₆ H ₅ Fl	0.9165	CO ₂	0.858
SO ₂	1.0534	CCl ₄	0.9181		
C H ₃ OH	1.0575	C ₆ H ₆	0.9359		
C ₃ H ₇ OH	1.0673	C ₆ H ₅ Cl	0.9557		
		C ₆ H ₅ I	0.9572		
		(C ₂ H ₅) ₂ O	0.9600		
		C ₆ H ₅ Br	0.9639		
		CH ₃ COOH	0.9647		
		Sn Cl ₄	0.9945		

W innej pracy Mathias podaje a¹⁾, obliczone dla szeregu ciał różnego składu chemicznego. Wartości a są bardzo różne:

¹⁾ „La loi du diamètre rectiligne et les lois des états correspondants“. Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 3-a serya, tom II 1889, str. 1—28.

Ciało	<i>a</i>	Ciało	<i>a</i>	Ciało	<i>a</i>
Azot	0·6813	Dwusiareczek węgla	0·9537	Izomasłan metylu	1·045
Chlor	0·7675	Hexan	0·9666	Octan metylu	1·049
Tlen	0·8000	Mrówczan metylu	0·997	Propionian metylu	1·055
Izopentan	0·8923	Amoniak	0·002	Octan etylu	1·061
Brom	0·8964	Heptan	1·0135	Masłan metylu	1·074
Dekan norm.	0·9277	Mrówczan etylu	1·021	Octan propylu	1·088
Pentan	0·9307	Mrówczan propylu	1·025	Propionian etylu	1·090

Young podaje cokolwiek odmienne wartości dla kilkunastu ciał, z którymi eksperymentował sam lub wspólnie z Ramsay'em i Thomase'm:

Ciało	<i>a</i>	Ciało	<i>a</i>
C Cl ₄	0·899	CH ₃ COOH	0·993
C ₆ H ₆	0·921	Mrówczan metylu	0·997
C ₆ H ₅ Fl	0·932	Mrówczan etylu	0·021
C ₆ H ₅ Cl	0·953	Propionian metylu	1·021
C ₆ H ₅ Br	0·957	CH ₃ OH	1·030
C ₆ H ₅ I	0·957	Octan metylu	1·047
(C ₂ H ₅) ₂ O	0·972	Octan etylu	1·055
Sn Cl ₄	0·988		

Z powyższego wynika możliwość grupowania ciał według kształtu równania charakterystycznego zredukowanego. Wprawdzie samego kształtu nie znamy, ale możemy się przekonać, czy do danych ciał stosuje się to samo równanie zredukowane, czy różne. Ciała, mające jednakowe równanie zredukowane, stanowią jedną grupę. Amagat zaznacza¹⁾, że prawo van der Waals'a staje się tym sposobem narzędziem nowej klasyfikacji ciał.

3. Young wprowadził inną wielkość *b* przy sprawdzaniu prawa van der Waals'a, której można również użyć do klasyfikacji ciał na grupy. Jest nią stosunek teoretycznej objętości krytycznej *v*₀ do rzeczywistej *v*_k. Przez *v*₀ rozumie się objętość, jaką zajmowałoby ciało przy temperaturze krytycznej, gdyby prawo Gay-Lussaca—Mariotte'a było ściśle: $v_0 = \frac{R T_k}{p_k}$, przeto mamy $b = \frac{v_0}{v_k} = \frac{R \cdot T_k}{p_k v_k}$. Wielkość ta powinna być dla wszystkich ciał jednaka, gdyby prawo van der Waals'a

było ściśle. Okazuje się, że tak nie jest. Young¹⁾ podał *b* dla 22 ciał z którymi eksperymentował. Wartości te wynoszą:

Ciało	<i>b</i>	Ciało	<i>b</i>	Ciało	<i>b</i>
C Cl ₄	3·65	Octan metylu	3·87	Propionian metylu	3·94
C ₆ H ₆	3·71	Izomasłan metylu	3·87	Octan etylu	3·95
Sn Cl ₄	3·76	Mrówczan etylu	3·88	C ₂ H ₅ OH	4·02
C ₆ H ₅ Cl	3·77	Octan propylu	3·90	C ₂ H ₇ OH	4·02
C ₆ H ₅ I	3·88	Masłan metylu	3·90	CH ₃ OH	4·52
C ₆ H ₅ Fl	3·79	Propionian etylu	3·92	CH ₃ COOH	5·00
C ₆ H ₅ Br	3·80	Mrówczan metylu	3·93		
(C ₂ H ₅) ₂ O	3·83	Mrówczan propylu	3·94		

Dieterici²⁾ obliczał również *b* dla tych 22 ciał, nadto dla dwóch węglowodorów; wartości jego różnią się nieco od znalezionych przez Young'a. Próbował przytem podzielić ciała na grupy według wartości *b*. Pierwsza z nich obejmuje 10 ciał, zbliżonych do benzolu i eteru; *b* wynosi dla nich przeciętnie 3·75. Druga również 10 ciał, estry kwasów tłuszczowych, które okazują *b* równe przeciętnie 3·9. Do trzeciej zaliczył alkohole i kwas octowy; wartości *b* w tej grupie okazują znaczne różnice od 4·02 do 5·00:

Grupa I		Grupa II		Grupa III	
Ciało	<i>b</i>	Ciało	<i>b</i>	Ciało	<i>b</i>
C Cl ₄	3·67	Mrówczan propylu	3·87	C ₂ H ₅ OH	4·02
C ₆ H ₆	3·74	Izomasłan metylu	3·87	C ₂ H ₇ OH	4·02
Sn Cl ₄	3·74	Mrówczan etylu	3·89	CH ₃ OH	4·52
C ₆ H ₅ I ₂ Izopentan	3·765	Propionian metylu	3·91	CH ₃ COOH	5·00
C ₆ H ₅ Fl	3·79	Masłan	3·91		
C ₆ H ₅ Cl	3·80	Mrówczan	3·93		
C ₆ H ₅ I	3·80	Propionian etylu	3·93		
(C ₂ H ₅) ₂ O	3·815	Mrówczan propylu	3·945		
C ₆ H ₅ Br	3·82	Octan metylu	3·95		
C ₆ H ₁₄ Hexan	3·83	Octan etylu	3·95		

¹⁾ „Statique expérimentale de fluides“. Congrès International de Physique. Rapports, tom I, 1900, str. 551—582.

¹⁾ „Note on the Generalizations of van der Waals“. Phil. Mg. tom XXXVII, 1894, str. 1—8.

²⁾ „Ueber den kritischen Zustand“. Annalen der Physik 1899, t. 69, str. 685—705.

Natanson ¹⁾ już w roku 1895 obliczył stosunek $\frac{b}{R}$ dla 6-ciu ciał: CO₂, C₂H₄, SO₂, N₂O, (C₂H₅)₂O, N₂. Wyraził ten stosunek $\frac{b}{R} = \frac{T_k}{p_k r_k}$ w jednostce: $\frac{\text{stopień}}{\text{dyna/cm}^2 \cdot \text{cm}^3}$. Z wartości stosunku $\frac{b}{R}$, podanych przez Natansona, możemy otrzymać wartości b , mnożąc przez R . Dieterici podaje $R = 85434 \cdot g = 82893 \cdot 10^3$, wyrażoną w jednostce: $\frac{\text{dyna/cm}^2 \cdot \text{cm}^3}{\text{stopień}}$. Uzupełnioną w ten sposób tablicę Natansona przytaczam:

Ciało	$\frac{b}{R}$	b
N ₂ O	0.389	3.225
C ₂ H ₄	0.424	3.515
(C ₂ H ₅) ₂ O	0.430	3.564
CO ₂	0.4344	3.601
SO ₂	0.436	3.614
N ₂	0.47	3.896

Dla eteru otrzymał Natanson wartość odmienną od podanej przez Younga i Dieterici'ego. Dieterici ²⁾ obliczył niezależnie wartości b dla reszty pięciu ciał innych i dla tlenu. Wartości te przytaczam:

	b	b
N ₂ O	3.19	N ₂ { 3.92 4.66 4.77
C ₂ H ₄	3.42	
CO ₂	3.61	
SO ₂	3.62	O ₂ { 4.85 5.00

4. Klasyfikacją ciał na grupy zajmował się również Happel ³⁾. Porównał on rtęć i ciecze; należące do grupy benzolu i eteru, między sobą i z odkrytymi przez Ramsa'y'a gazami: argonem, kryptonem i xenonem. Rtcę porównywał z grupą benzolu na podstawie równania krzywej nasycenia

zredukowanej, równania czysto empirycznego, które podaje van der Waals ¹⁾, mianowicie:

$$(54) \quad -l^{10} \frac{P}{p_k} = f \frac{T_k - \tau}{\tau}.$$

Ze znanych doświadczeń Younga i Ramsa'y'a, Happel oblicza, iż wartość f , która według van der Waalsa powinna być stała i jednakowa dla wszystkich ciał, nie jest ani jednakowa dla pięciu ciał grupy eteru t.j. eteru, benzolu, fluorobenzolu, czterochloru węgla i chlorku cyny, ani stała dla jednego ciała; waha się ona między 3.061 i 2.778. Ponieważ wahania są niewielkie, można przyjąć wielkość na f średnią, przybliżoną ²⁾.

Young i Regnault podają wartości ciśnienia nasycenia rtęci w temperaturach 280° i 410° C. ³⁾, mianowicie:

t	τ	P		
280°	553°	155.17	157.8	156.5
410°	683°	1833.73	180.1	1832.4

Podstawiając wartości: f , τ i P do równania (54), otrzymamy dwa równania o dwóch niewiadomych, z których dadzą się obliczyć T_k i p_k . Happel otrzymuje dla T_k wartość 1009°, dla p_k — 44700^m/m, czyli 59 atm. Są to wartości zbyt małe, gdyż według badań pary rtęci przez Caillieteta, Collardeau i Riviere'a ⁴⁾ w temperaturze znacznie wyższej, wynoszącej 1153°, której odpowiada ciśnienie nasycenia 162 atm., rtęć znajduje się jeszcze daleko od stanu krytycznego. W analogiczny sposób porównywał autor rtęć z grupą gazów atmosferycznych. Z doświadczeń Ramsa'y'a i Traversa ⁵⁾ oblicza f dla argonu, kryptonu i ksenonu; wartość f waha się między 2.46 i 2.16. Za pomocą wzoru (54) i danych, dotyczących się rtęci, według cytowanych badaczy, mianowicie:

τ	P
1153°	162 atm.,
873°	223 atm.,

¹⁾ „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“. Wydanie 2-gie 1889, str. 138 i 158.

²⁾ Badał również zmienność tej funkcji T. Estreicher w cytowanej pracy: „O ciśnieniach nasycenia tlenu“.

³⁾ Young: Transactions of the Chemical Society, tom 59, 1891, str. 629, t oznacza temperaturę zwykłą, τ — temperaturę bezwzględną, P — ciśnienie nasycenia w milimetrach słupa rtęciowego.

⁴⁾ Comptes Rendus, tom 130, 1900, str. 1585.

⁵⁾ „The experimental study of gases“. Londyn 1901.

¹⁾ „O temperaturze krytycznej wodoru“. Rozprawy Akademii Umiejętności. Serya II, tom VII, 1895, str. 374—383.

²⁾ „Ueber den kritischen Zustand“. Annalen der Physik 1899, t. 69, str. 685—705.

³⁾ „Bemerkungen zum Gesetz der korrespondierenden Zustände und zur Zustandsgleichung“. Annalen der Physik 1904. Serya IV, t. 13, zeszyt 2, str. 340—352.

znajduje H a p p e l, że dla rtęci dane krytyczne wynoszą: $T_k = 1370^\circ$ i $p_k = 456$ atm., które są prawdopodobniejsze. Można więc powiedzieć, że prawo stanów odpowiednich zachowuje swe znaczenie dla rtęci i gazów atmosferycznych, dla rtęci zaś i grupy eteru nie sprawdza się. Wywodom H a p p e l a można by zarzucić, że opierają się na wzorze van der W a a l s a, który sam nie jest ścisły. H a p p e l przytacza również wartości zredukowanych ciśnień nasycenia w zależności od temperatur zredukowanych dla argonu, ksenonu i kryptonu, obliczone według doświadczeń R a m s a y'a i T r a v e r s a; dane te umożliwiają wykreślenie krzywych nasycenia zredukowanych tych gazów; dokonałem tego na figurze 5. Krzywe okazują się dość zgodne. Natomiast porównanie ich z krzywami grupy eteru okazuje rażące sprzeczności między obiema grupami. Wydzielenie nowej grupy gazów atmosferycznych jest zasługą H a p p e l a. Co do rtęci, którą zalicza do tej grupy, niepodobna jest stwierdzić słuszności tego wniosku wobec braku danych krytycznych dla rtęci.

6. Usiłowania M a t h i a s a, Y o u n g a i H a p p e l a, zmierzające do podziału ciał na grupy, wewnątrz których prawo van der W a a l s a byłoby słuszne, zostały uwieńczone dość pomyślnym skutkiem; dlatego pragnąłem przekonać się za pomocą wykreślenia zredukowanych krzywych nasycenia, czy i inne dotychczas zbadane ciała nie dadzą się podzielić na grupy i zarazem sprawdzić, czy pozorne stwierdzenie hipotezy o stanach odpowiednich przez van der W a a l s a, M a t h i a s a, A m a g a t a i R a v e a u nie pochodziło stąd, że ci badacze porównywali między sobą ciała, należące do jednej grupy. Gdyby ciała, przez tych badaczy uznane za zgodne, okazały się należąciami do grup różnych, świadczyłoby to o niedostatecznej dokładności ich rachunków lub doświadczeń; wykreślenie bowiem bezpośrednie krzywych charakterystycznych zredukowanych przenosi dokładnością inne metody sprawdzania, nie komplikując go przez wpływ niezależnych od teorii van der W a a l s a hipotez, wzorów, założeń i t. p., i daje rezultaty najbardziej namacalne; dla tego też N a t a n s o n tak wielką wagę przywiązywał do obliczania elementów termodynamicznych zredukowanych: on to, jak zaznacza A m a g a t ¹⁾, głównie zalecał redukcję izoterm, jako najlepszą metodę sprawdzenia prawa o stanach odpowiednich.

Jako podstawę sprawdzeń obrałem krzywą prężności par nasyconych dla tego, że z jednej strony temperatury i ciśnienia krytyczne są z pomiędzy danych krytycznych najpewniejsze, z drugiej zaś danych co do zależności ciśnień nasycenia od temperatur dostarczają doświadczenia różnych badaczy najobficiej. Krzywe większości ciał, których do sprawdzeń

użyłem, są odtworzone na figurze 5-ej. Nie jest to pierwotna tablica, tej odtworzyć nie mogłem z powodu zbyt zagmatwanego rysunku, powstałego skutkiem skrzyżowania się wielkiej liczby krzywych. Dokładność wykreślenia ciśnień i temperatur zredukowanych sięga do 3-ej cyfry dziesiętnej. Odpowiada ona mniej więcej dokładności doświadczeń Y o u n g a. Rzadko bowiem (jedynie w pobliżu punktu krytycznego) przy tej samej temperaturze otrzymywał on, powtarzając doświadczenie, ciśnienia nasycenia tak różne, by powodowały różnicę w ciśnieniu zredukowanym o jedność na trzecim miejscu; zwykle różnica nie przekraczała czwartej cyfry. Uważałem zatem dokładność moich wykreśleń za wystarczającą.

Przedewszystkiem chodziło mi o zbadanie, jak się zmienia kształt krzywej nasycenia tego samego ciała, przy zmianie wartości elementów krytycznych. W tym celu, biorąc te same dane dla zależności ciśnień nasycenia od temperatur, wyrażonej przez wzór:

$$(28) \quad P = H_1(\tau),$$

przyjmowałem dane krytyczne tego samego ciała według kilku autorów i obliczałem tyleż seryj danych do krzywej nasycenia zredukowanej, wyrażonej przez równanie:

$$(28^*) \quad \Pi = X_1(\theta).$$

W ten sposób na figurze 5-ej wykreśliłem 3 krzywe benzolu; dane zależności (28) pochodzą od Y o u n g a; dane krytyczne brałem raz według Y o u n g a, drugi raz według Z a j o n c z e w s k i e g o, trzeci według R a m s a y'a. Ponieważ Y o u n g zwykle powtarza doświadczenia kilkakrotnie, zmieniając ilość (masę) ciała lub aparat do mierzenia ciśnień i przy jednakowych temperaturach cokolwiek różne otrzymuje ciśnienia nasycenia, przeto brałem zwykle wartość średnią, lecz nie ze wszystkich danych, tylko z dwu skrajnych.

Dane krytyczne benzolu ¹⁾.

	według Younga	według Zajonczeńskiego	według Ramsaya
T_k	561.5° abs	553.6°	564.7°
p_k	36395 ^m /m	37620 ^m /m	45980 ^m /m

¹⁾ Y o u n g: Trans. Chem. Soc., t. XV. 1899, str. 507. Z a j o n c z e w s k i: Wied. Beibl., t. III. 1879, str. 741. R a m s a y: Proc. Roy. Soc., t. XXXI. 1880, str. 194.

¹⁾ Congrès Int. de Physique, Rapports, tom I. 1900, str. 574.

Dane co do ciśnień nasycenia ¹⁾ i rezultaty obliczeń.

Zależność		Zależność		$\Pi = X_1(\theta)$	
$P = H_1(\tau)$		według Younga		według Zajonczeńskiego	
τ	P	θ	Π	θ	Π
263° abs	14·97 ^m / _m	0·4684	0·0004	0·4751	0·0004
273	26·54	0·4862	0·0007	0·4931	0·0007
283	45·19	0·5040	0·0012	0·5112	0·0012
293	74·13	0·5218	0·0020	0·5293	0·0020
303	117·45	0·5396	0·0032	0·5473	0·0031
313	180·2	0·5574	0·0049	0·5654	0·0048
323	268·3	0·5752	0·0074	0·5834	0·0071
333	388·51	0·5930	0·0107	0·6015	0·0103
343	548·16	0·6109	0·0151	0·6196	0·0146
353	755	0·6287	0·0207	0·6376	0·0201
363	1008·5	0·6465	0·0277	0·6557	0·0268
373	1335·5	0·6643	0·0367	0·6738	0·0355
383	1739	0·6821	0·0478	0·6918	0·0462
393	2230	0·6999	0·0613	0·7099	0·0593
403	2815	0·7177	0·0773	0·7280	0·0748
413	3520	0·7355	0·0967	0·7460	0·0936
423	4335	0·7533	0·1191	0·7641	0·1152
433	5300	0·7711	0·1456	0·7821	0·1409
443	6384	0·7889	0·1754	0·8002	0·1697
453	7617	0·8068	0·2093	0·8182	0·2025
463	9045·5	0·8246	0·2485	0·8363	0·2404
473	10649·5	0·8424	0·2926	0·8544	0·2831
483	12454	0·8602	0·3422	0·8725	0·3310
493	14493	0·8780	0·3982	0·8905	0·3853
503	16827·5	0·8958	0·4624	0·9083	0·4473
513	19353	0·9136	0·5317	0·9267	0·5144
523	22180	0·9314	0·6094	0·9447	0·5896
533	25329	0·9492	0·6958	0·9628	0·6731
543	28850·5	0·9670	0·7927	0·9808	0·7669
553	32779	0·9849	0·9007	0·9989	0·8713
557·3	34594	0·9925	0·9505		
559·1	35436	0·9957	0·9736	Większe niż jedność	
561	36226	0·9991	0·9954		
561·5	36395	1·	1·		
				0·9943	0·7915

¹⁾ Young: loc. cit., str. 501, 492 i 493.

Wykreślone krzywe benzolu okazują wspólny początek u dołu i coraz większą rozbieżność ku górze. Kształt ich jest podobny. Jednakże dane Younga co do ciśnień nasycenia nie są w zgodzie z danymi krytycznymi Zajonczeńskiego i Ramsaya; krzywe, według tych danych wykreślone, nie kierują się ku punktowi krytycznemu, gdzie $\Pi = 1$ i $\theta = 1$, są natomiast w zgodzie z danymi krytycznymi Younga, bo odpowiednia krzywa zmierza do punktu o współrzędnych 1,1.

W ogóle dowodem, że dane zależności (28) są w zgodzie z pewnymi danymi krytycznymi, jest dążność krzywej nasycenia zredukowanej ku punktowi 1/1. Opierając się na tem, porównywałem kształt dwóch krzywych jednego ciała takich; by dane co do zależności (28) były w zgodzie z danymi krytycznymi, krótko mówiąc normalnych; jeśli dane dla nich pochodzą od dwu badaczy. Tak postąpiłem z eterem. Zużytkowałem w tym celu doświadczenia Younga i Batelli'ego ¹⁾.

Krzywa nasycenia eteru według Younga i Ramsaya.

Dane krytyczne.

$$T_k = 467·4^{\circ} \text{ abs}, \quad p_k = 27060^{\text{m}}/\text{m} = 35·61 \text{ atm.}$$

Zależność $P=H_1(\tau)$		Zależność $\Pi=X_1(\theta)$		Zależność $P=H_1(\tau)$		Zależność $\Pi=X_1(\theta)$	
τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
255·27° abs	73·65 ^m / _m	0·5461	0·0027	383° abs	6081·5 ^m / _m	0·8194	0·2247
262·67	110·65	0·5620	0·0041	388	6175·5	0·8301	0·2504
272·93	184·1	0·5839	0·0068	393	7515·5	0·8408	0·2777
284·96	361·4	0·6097	0·0117	398	8309	0·8515	0·3071
290·19	392·9	0·6209	0·0145	403	9165	0·8622	0·3387
300·64	593·05	0·6432	0·0219	408	10071	0·8729	0·3722
313	921	0·6696	0·0340	413	11049·5	0·8836	0·4083
318	1085·5	0·6804	0·0401	418	12123	0·8943	0·4480
323	1275·5	0·6910	0·0471	423	13287·5	0·9050	0·4910
328	1491	0·7017	0·0551	428	14510	0·9157	0·5362
333	1735	0·7124	0·0641	433	15783·5	0·9264	0·5833
338	2004·5	0·7231	0·0741	438	17194·5	0·9373	0·6354
343	2303	0·7338	0·0851	443	18670	0·9478	0·6899
348	2638·5	0·7445	0·0975	448	20205·5	0·9585	0·7467
353	2971·5	0·7552	0·1098	453	21733	0·9692	0·8031
358	3389	0·7659	0·1252	458	23646	0·9799	0·8738
363	3832	0·7766	0·1416	463	25558	0·9906	0·9445
368	4326	0·7873	0·1599	465	26329	0·9948	0·9730
373	4856	0·7980	0·1795	466	26801·5	0·9970	0·9904
378	5444	0·8087	0·2012	467·4	27060	1·	1·

¹⁾ Younga doświadczenia prowadzone wspólnie z Ramsay'em są zawarte w cytowanej pracy o eterze: Phil. Trans., t. 178. 1887, str. 57 - 93. Batelli podał rezultaty

Krzywa nasycenia eteru według Batelli'ego.

Dane krytyczne.

$$T_k = 470^\circ \text{ abs}, \quad p_k = 27184^{\text{m}}/\text{m} = 35\,768 \text{ atm.}$$

Zależność $P=H_1(\tau)$				Zależność $\Pi=X_1(\theta)$			
τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
244.59 ³ abs	36.3 ^m /m	0.5204	0.0013	330.22 ³ abs	1612 ^m /m	0.7026	0.0593
251.78	56.2	0.5357	0.0021	351.94	2976	0.7488	0.1095
260.34	94.3	0.5539	0.0035	372.38	4852	0.7923	0.1785
267.76	140	0.5675	0.0051	403.20	9188	0.8579	0.3380
275.92	210.6	0.5871	0.0077	431.85	15316	0.9188	0.5634
279.84	251	0.5954	0.0092	444.40	18536	0.9455	0.6819
281.42	270	0.5988	0.0099	456.15	22452	0.9705	0.8259
283.68	297	0.6036	0.0109	465.25	25383	0.9899	0.9337
287.04	343.6	0.6107	0.0126	470	27184	1	1
299.53	568	0.6373	0.0209				

Krzywe są zbieżne u góry i dołu, okazują kształt cokolwiek odmienny, są najbardziej odległe od siebie mniej więcej w punkcie największej krzywizny. Przedstawiłem te dwa przypadki z tego powodu, że one oraz ich kombinacje wyczerpują możliwe niezgodności między krzywymi różnych ciał, pochodzącymi z niedokładności doświadczeń. Gdy zachodzą inne jakieś nieprawidłowości w tożsamości krzywych, musimy je złożyć na karb nieścisłości samego prawa. Tą drogą, jak sądzę, można by przekonać się w jakim stopniu prawo stosuje się, do jakich ciał i jak się te ciała grupują podług zgodności krzywych:

$$(28^*) \quad \Pi = X_1(\theta).$$

Przy wykreślaniu krzywych użytkowałem obliczenia van der Waals'a, Young'a, Estreichera i Happela, nadto korzystałem z własnych obliczeń. Na pierwotnych dwu tablicach, z których przytoczona figura 5-ta jest wyciągiem, przedstawiłem krzywe 4-ch ciał, obliczonych przez van der

swych badań w pracy p. t.: „Sulle proprietà termiche dei vapori. Parte I. Studio del vapore d'etere rispetto alle leggi di Boyle e di Gay-Lussac”. Torino 1889, str. 72, 61. Dane krytyczne eteru obserwowali jeszcze: Zajonczewski, którego liczby wynoszą: $T_k = 463^\circ$ i $p_k = 36.9$ atm. (Wied. Beibl., t. III. 1879, str. 741); Avenarius, który znalazł wartości: $T_k = 464.05$ (Bulletin de l'Académie de S-Petersbourg, t. XXII. 1877); $T_k = 462.5$ (Tamże) i $T_k = 469.20$ (Pog Ann., t. CLI. 1874, str. 303); W. Ramsay znalazł: $T_k = 468.5$, $p_k = 40$ atm. (Proc. Roy. Soc., t. XXXI. 1880, str. 194); O. Strauss podał wartość $T_k = 468.5$ (J. Soc. Ph. Ch. russe, t. XIV. 1880, str. 207); B. Galicyn znalazł: $T_k = 464.8$ (Wied. Ann., t. XLI. 1890).

Waals'a, 4-ch ciał przez Happela, 6 ciał z tych, które obliczył Estreicher, 28 obliczonych przez Young'a i 16 obliczonych przez siebie. Ponieważ niektóre z tych ciał obliczano kilkakrotnie, więc ogółem przedstawiłem 53 ciała. O ile kilku badaczy eksperymentowało z danym ciałem, starałem się zużytkować rezultaty wszystkich badań. Z danych niektórych badaczy nie mogłem korzystać z powodu, iż nie tworzyły one ciągłej krzywej, tak się rzecz miała np. z danymi Olszewskiego dla selenowodoru, metanu i propanu, z danymi Hainlena dla propanu, Wróblewskiego dla tlenu i azotu, Faradaya dla amoniaku, Villarda dla etylenu. Obliczałem też na nowo niektóre z ciał, umieszczonych w tablicach Young'a, mianowicie (prócz benzolu i eteru, których tablice przytoczyłem) fluorobenzol, chlorobenzol i czterochlorek węgla; nadto z pomiędzy związków, obrachowanych przez van der Waals'a CO_2 i SO_2 .

Tablice obliczonych przezemnie ciał, przytaczam niżej ¹⁾.

Fluorobenzol ²⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$. Dane krytyczne.

$$T_k = 559.55^\circ \text{ abs}, \quad p_k = 33912^{\text{m}}/\text{m} = 44.61 \text{ atm.}$$

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
255.15 ³ abs	6.15 ^m /m	0.4560	0.0002	433	4830	0.7738	0.1424
263.55	12	0.4710	0.0004	443	5842	0.7913	0.1723
273.15	21.05	0.4882	0.0006	453	7009	0.8096	0.2067
283.65	37.5	0.5069	0.0011	463	8377	0.8274	0.2470
292.5	59	0.5222	0.0017	473	9899.5	0.8453	0.2919
303.6	89	0.5426	0.0029	483	11619	0.8632	0.3426
312.15	143.4	0.5578	0.0042	493	13547.5	0.8811	0.3995
321.1	206.25	0.5738	0.0061	503	15734	0.8989	0.4640
332.6	320.2	0.5944	0.0094	513	18162	0.9168	0.5356
344	480	0.6148	0.0142	523	20911.5	0.9347	0.6166
353.7	659.8	0.6321	0.0195	533	23972	0.9526	0.7069
363	882.5	0.6487	0.0260	543	27369	0.9704	0.8070
373	1177	0.6666	0.0347	548	29200	0.9793	0.8610
383	1542	0.6845	0.0455	552.95	31204	0.9882	0.9201
393	1989.5	0.7023	0.0587	553.6	31451	0.9894	0.9274
403	2530	0.7202	0.0746	556.3	32569	0.9942	0.9604
413	3172	0.7381	0.0935	558.7	33608	0.9985	0.9910
423	3929.5	0.7560	0.1159	559.55	33912	1	1

¹⁾ Dane zawarte w nawias [] nie zgadzają się z ogólnym przebiegiem krzywej.

²⁾ Trans. Chem. Soc., t. LV. 1889, str. 508, 490, 493, 494 i 495.

Chlorobenzol ¹⁾ C₆H₅Cl. Dane krytyczne.

$T_k = \text{od } 632.2^\circ \text{ abs — do } 632.45^\circ \text{ abs, } p_k = \text{od } 33926 \text{ mm/m — do } 33998 \text{ mm/m}$							
τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
275.95° abs	3.15 ^m /m	0.4364	0.0001	423	1209	0.66895	0.03555
283.15	5.05	0.4478	0.00015	433	1536.5	0.68475	0.04525
292.6	8.45	0.4627	0.0002	443	1920	0.70055	0.05655
303.3	15.8	0.4797	0.0005	453	2372	0.71645	0.06985
311.95	24.8	0.4933	0.0007	463	2906	0.73225	0.0856
320	36.4	0.5061	0.0011	473	3529.5	0.74805	0.1039
331.65	61.45	0.5245	0.0018	483	4229	0.76385	0.12455
346.05	111.5	0.5473	0.0033	483.7	4282	0.76495	0.12605
357.2	170.85	0.5649	0.0050	493	5052	0.77965	0.14875
363	280.35	0.5741	0.0061	503	5990.5	0.79545	0.1764
373	292.75	0.5899	0.0086	513	7062.5	0.8112	0.20795
383	402.55	0.6057	0.0119	523	8266	0.8271	0.24335
393	542.8	0.6215	0.0160	533	9636.5	0.8430	0.2837
403	718.95	0.63735	0.02115	543	11181	0.8588	0.32925
413	939.5	0.65315	0.02765				

Czterochlorek węgla ²⁾ CCl₄. Dane krytyczne. $T_k = 556.15^\circ \text{ abs, } p_k = 34180 \text{ mm/m} = 44.97 \text{ atm.}$

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
254.9° abs	11.25 ^m /m	0.4583	0.0003	373	1457.5	0.1707	0.0426
263.7	19.4	0.4742	0.0006	383	1877	0.6887	0.0549
273.07	33	0.4910	0.0010	393	2377	0.7066	0.0695
281.9	52.45	0.5069	0.0015	403	3002.5	0.7246	0.0878
293.1	90.3	0.5270	0.0026	413	3725	0.7426	0.1090
302.6	137.15	0.5441	0.0040	423	4557	0.7606	0.1333
311.6	197.5	0.5603	0.0058	433	5538.5	0.7786	0.1620
322.6	302.7	0.5801	0.0089	443	6639.5	0.7965	0.1942
334.25	458	0.6010	0.0134	453	7899.5	0.8145	0.2311
342.55	602.2	0.6159	0.0176	463	9314	0.8325	0.2725
350.15	769.5	0.6296	0.0225	473	10935.5	0.8505	0.3199
363	1111	0.6527	0.0325	483	12763.5	0.8685	0.3734
493	14791	0.8865	0.4327	543	28990.5	0.9764	0.8482
503	17058	0.9044	0.4991	553	32831	0.9943	0.9605
513	19632.5	0.9224	0.5744	556.05	34128	0.9998	0.9985
523	22412	0.9404	0.6557	556.15	34181	1.	1.
533	25527	0.9584	0.7468				

¹⁾ Trans. Chem. Soc., t. LV. 1889, str. 518, 490, 495 i 496.²⁾ Trans. Chem. Soc. 1891, str. 928, 914, 916, 917 i 922. Prócz Younga poszukiwali temperatury i ciśnienia krytycznych czterochloru węgla jeszcze następujący badacze.Woda ¹⁾ H₂O.

Dane krytyczne według Batelliego.

 $T_k = 637.3^\circ \text{ abs, } p_k = 1479000 \text{ mm/m} = 194.61 \text{ atm.}$

Według Younga i Ramsaya.

Według Regnaulta.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
298° abs	23.55 ^m /m	0.4676	0.00016	363	525.5	0.5696	0.0036
303	31.55	0.4754	0.0002	373	760	0.5853	0.0051
313	54.9	0.4911	0.0004	383	1075	0.6010	0.0073
323	92	0.5068	0.0006	393	1491	0.6197	0.0101
348	288.5	0.5461	0.0019	403	2030	0.6324	0.0137
393	1469	0.6167	0.0099	413	2718	0.6481	0.0184
403	1987	0.6324	0.0134	423	3581	0.6637	0.0242
413	2680.5	0.6481	0.0181	433	4652	0.6794	0.0314
423	3534.5	0.6637	0.0239	443	5962	0.6951	0.0403
433	4640	0.6794	0.0314	453	7544	0.7108	0.0510
443	5927.5	0.6951	0.0401	463	9443	0.7265	0.0638
453	7502	0.7108	0.0507	473	11689	0.7422	0.0790
463	9429	0.7265	0.0637	483	14325	0.7579	0.0969
473	11636	0.7422	0.0787	493	17390	0.7736	0.1176
483	14290	0.7579	0.0966	503	20926	0.7893	0.1415
493	17529	0.7736	0.1185				
503	21027	0.7893	0.1422				
513	25101	0.8050	0.1697				
523	29899.5	0.8207	0.2023				
533	35345	0.8364	0.2390				
543	41434.5	0.8520	0.2801				

Według Batelliego.

584.2	79484	0.9167	0.5374
606.6	105017	0.9518	0.7100
631.7	139116	0.9912	0.9406
634.9	143527.5	0.9962	0.9704
636.1	146653.5	0.9981	0.9916
636.8	147640.5	0.9992	0.9982
637	147651.5	0.9995	0.9983
637.1	147810	0.9997	0.9994
637.3	147900	1.	1.

Pawlewski znalazł $T_k = 558.9^\circ \text{ abs}$ (Chem. Ber., t. XVI. 1883, str. 2633); Avenarius $T_k = 565.5$ (Pog. Ann., t. CLI. 1874, str. 303); J. B. Hannay $T_k = 555.51$, $p_k = 57.57 \text{ atm.}$; Hannay i Hogarth $T_k = 550.9$, $p_k = 44166 \text{ mm/m} = 58.1 \text{ atm}$ (Proc. Roy. Soc., t. XXX. 1880, str. 178); Dewar $T_k = 555$, $p_k = 43776 \text{ mm/m} = 57.6 \text{ atm.}$ (Phil. Mag., seria 5, t. XVIII. 1883, str. 210).

¹⁾ Dane Batelliego: „Sulle proprietà termiche dei vapori. Parte II. Temperatura, pressione ed volume critici del solfuro di carbonio e dell'acqua“. Torino 1890, str. 54, 47—50. Dane Younga i Ramsaya: „On some of the properties of Water and of Steam“. Phil. Trans. of Royal Soc. 1892. A, str. 120 i 121. Dane Regnaulta: „Mémoires de l'Acad.“, t. 21. 1847, str. 624. Prócz Batelliego dane krytyczne wody wyznaczali:

Bezwodnik węglowy CO₂.

Serya I.

Dane krytyczne ciśnienia według Andrews'a, temp. według Amagata.

$$T_k = 304.35^\circ \text{ abs}, \quad p_k = 77 \text{ atm.}$$

Według Caillieteta.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
[193° abs	1.00 atm.	0.6341	0.0137]	219	5.46	0.7196	0.0743
[199	1.55	0.6539	0.0158]	223	6.80	0.7327	0.0939
203	2.08	0.6670	0.0285	229	8.72	0.7524	0.1196
209	3.10	0.6867	0.0425	233	10.25	0.7656	0.1406
213	3.90	0.6999	0.0535	239	12.70	0.7853	0.1742

Serya II i III.

Dane krytyczne według E. Amagata¹⁾.

$$T_k = 304.35^\circ \text{ abs}, \quad p_k = 72.9 \text{ atm.}$$

Według Regnaulta.

Według Faradaya.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
248°	17.12 atm.	0.8149	0.2223	193.7° abs	1.14 atm.	0.6364	0.0156
253	19.93	0.8313	0.2588	202.4	2.28	0.6650	0.0313
258	23.14	0.8477	0.3005	213.6	4.60	0.7012	0.0631
263	26.76	0.8642	0.3475	227.5	8.38	0.7475	0.1218
268	30.84	0.8806	0.4005	242.4	15.45	0.7964	0.2119
273	35.40	0.8970	0.4597	255.2	22.84	0.8385	0.3133
278	40.47	0.9134	0.5256	268	33.15	0.8806	0.4547
283	46.05	0.9299	0.5981	273	38.50	0.8970	0.5281
288	52.17	0.9463	0.6775				
293	58.84	0.9627	0.7641				
298	66.07	0.9791	0.8580				
303	73.84	0.9956	0.9590				
308	82.17	{ Większe niż }					
313	91.03						
318	100.41						

Nadieżdin $T_k = 631.1$ (Kiewer Uniw. Unters., t. 6. 1885, str. 32 lub Wied. Beibl., t. 9. 1885, str. 721); Caillietet wraz z Collardeau $T_k = 638$, $p_k = 200.5$ atm. (Comp. Rend., t. CIII. 1886, str. 379) i O. Strauss $T_k = 643$, $p_k = 195.5$ atm. (J. Soc. Ph. Ch. russe, t. XIV. 1880, str. 510).

¹⁾ Prócz Amagata dane krytyczne CO₂ wyznaczali: Andrews $T_k = 308.92^\circ \text{ abs}$, $p_k = 77$ atm. (Trans. of Roy. Soc., t. 166. 1876, str. 421); J. Dewar $T_k = 304.9$, $p_k = 77$ (Phil. Mag., ser. 5, t. XVIII. 1885, str. 210) i J. Chappuis $T_k = 304.4$. Dane co do ciśnienia nasycenia według Caillieteta: Arch. de Genève, t. 66. 1878, str. 16; według Regnaulta: Mém. de l'Acad., t. 26. 1862, str. 535; według Faradaya: Phil. Trans. t. 113. I. 1845, str. 155.

Bezwodnik siarkawy¹⁾ SO₂.

Dane krytyczne według Zajonczewskiego.

$$T_k = 428.4^\circ \text{ abs}, \quad p_k = 78.9 \text{ atm.}$$

Według Blümcke'go.

Według Zajonczewskiego.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
253.5° abs	0.60 atm.	0.5917	0.0076	323° abs	8.43 atm.	0.7540	0.1068
261.5	0.95	0.6108	0.0120	333	11.09	0.7773	0.1406
273	1.51	0.6372	0.0191	343	14.31	0.8006	0.1814
308	5.45	0.7189	0.0691	353	18.09	0.8240	0.2293
319.7	7.55	0.7463	0.0957	363	22.47	0.8473	0.2848
338	12.33	0.7890	0.1626	373	27.82	0.8707	0.3526
[360.5	17.12	0.8415	0.2170]	393	41.56	0.9174	0.5267
371.2	26.96	0.8665	0.3417	423	71.45	0.9874	0.9056

Według Picteta.

Według Regnaulta.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
243° abs	0.36 atm.	0.5672	0.0046	243	0.39	0.5672	0.0049
[248	0.55	0.5789	0.0070]	248	0.49	0.5789	0.0062
253	0.61	0.5906	0.0076	253	0.63	0.5906	0.0080
258	0.76	0.6022	0.0096	258	0.80	0.6022	0.0101
263	1.00	0.6139	0.0127	263	1.00	0.6139	0.0127
268	1.25	0.6256	0.0158	268	1.25	0.6256	0.0158
273	1.51	0.6371	0.0191	273	1.53	0.6372	0.0194
278	1.90	0.6489	0.0241	278	1.87	0.6489	0.0237
283	2.35	0.6606	0.0298	283	2.26	0.6606	0.0286
288	2.78	0.6723	0.0353	288	2.72	0.6723	0.0345
293	3.30	0.6839	0.0418	293	3.24	0.6839	0.0411
298	3.80	0.6956	0.0481	298	3.94	0.6956	0.0487
303	4.60	0.7073	0.0583	303	4.52	0.7073	0.0573
308	5.30	0.7189	0.0672	308	5.28	0.7189	0.0669
313	6.20	0.7306	0.0786	313	6.15	0.7306	0.0779
318	7.20	0.7423	0.0913	318	7.11	0.7423	0.0901
323	8.30	0.7540	0.1052	323	8.19	0.7540	0.1038
				328	9.38	0.7656	0.1189
				333	10.69	0.7773	0.1355
				338	12.11	0.7890	0.1535

Według Faradaya.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
255.2	0.725	0.0092	0.0092				
265.8	1.12	0.0142	0.0142				
269.7	1.33	0.0169	0.0169				
277.4	1.78	0.0226	0.0226				
296.1	3.28	0.0416	0.0416				
305.2	4.35	0.0551	0.0551				
310.8	5.16	0.0654	0.0654				

¹⁾ Dane krytyczne według Zajonczewskiego: Izwiestja Kirowskogo Uniwersyteta. 1878 № 4, str. 21. № 8, str. 29 lub Wied. Beibl., t. 3. 1879, str. 741. Ladenburg

Bezwodnik podazotowy ¹⁾ N₂O.

Dane krytyczne według Villarda.

$T_k = 311.8^\circ$ abs, $p_k = 77.5$ atm.

Według Regnaulta.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
248	20.95	0.7954	0.2665	227.4	6.89	0.7293	0.0889
253	23.14	0.8114	0.2986	241.3	12.04	0.7739	0.1554
258	25.9	0.8274	0.3342	255.2	19.34	0.8185	0.2496
263	28.96	0.8435	0.3737	269.1	28.90	0.8630	0.3729
268	32.34	0.8595	0.4173	274.7	33.40	0.8810	0.4310
273	36.08	0.8755	0.4656				
278	40.21	0.8916	0.5188				
283	44.76	0.9076	0.5775				
288	49.77	0.9237	0.6422				
293	55.30	0.9397	0.7136				
298	61.38	0.9557	0.7920				
303	68.03	0.9718	0.8778				
308	75.36	0.9878	0.9724				
313	83.37	większe niż 1					

Według Faradaya.

[185.8	1.00	0.5959	0.0129]	223	7.63	0.7152	0.0984
199.8	1.77	0.6405	0.0228	229	9.60	0.7344	0.1239
213.6	3.58	0.6851	0.0462	233	11.02	0.7473	0.1422
				239	13.19	0.7665	0.1702

znalazi temperaturę krytyczną $T_k = 432^\circ$ abs (Ber. d. d. chem. Ges., t. 11. 1878, str. 818.; Drion $T_k = 430$ (Ann. chim. phys., t. [3] 56. 1859, str. 221); Clark $T_k = 430$ (Phil. Mag., s. 5, t. 10. 1880, str. 149); Schueck $T_k = 428$ (Journ. d. Soc. russe phys. chem., t. 13. 1881, str. 229 lub Wied. Beibl., t. 6. 1882, str. 86); Caillietet i Mathias $T_k = 429$ (Com. Ren., t. 104. 1887, str. 1563). Dane co do ciśnień nasycenia według Blümcke'go znajdują się w Wied. Ann., t. 34. 1888, str. 10; według Picteta Arch. de Gén., t. 13. 1885, str. 212 lub Wied. Beibl., t. 11. 1887, str. 620; według Faradaya, Regnaulta i Zajączewskiego loc. cit.

¹⁾ Prócz Villarda znaleźli dane krytyczne N₂O następujący uczeni: J. Dewar $T_k = 308.4$, $p_k = 75$ atm. (Phil. Mag., ser. 5, t. XVIII, str. 210) i W. J. Janssen $T_k = 309.4$, $p_k = 73.07$ (Wied. Beibl., t. II. 1878, str. 136). Dane co do ciśnień nasycenia według wszystkich 3-ch autorów znajdują się loc. cit.

Chlor ¹⁾ Cl₂.

Dane krytyczne.

$T_k = 419^\circ$ abs, $p_k = 93.5$ atm.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
185° abs	37.5 ^m /m	0.4415	0.0005	273	3.66	0.6516	0.0391
188	45	0.4487	0.0006	278	4.25	0.6635	0.0454
193	62.5	0.4606	0.0009	283	4.95	0.6754	0.0529
198	88	0.4726	0.0012	288	5.75	0.6834	0.0615
203	118	0.4845	0.0017	293	6.62	0.6993	0.0708
208	159	0.4964	0.0021	298	7.63	0.7112	0.0816
213	210	0.5084	0.0029	303	8.75	0.7231	0.0936
218	275	0.5203	0.0039	308	9.95	0.7351	0.1064
223	350	0.5322	0.0049	313	11.50	0.7470	0.1230
228	445	0.5441	0.0062	323	14.70	0.7709	0.1572
233	560	0.5561	0.0079	333	18.60	0.7948	0.1989
238	705	0.5680	0.0099	343	23	0.8186	0.2460
240.6	760	0.5742	0.0107	353	28.4	0.8425	0.3037
243	1.20 atm.	0.5800	0.0128	363	34.5	0.8664	0.3690
248	1.50	0.5919	0.0160	373	41.7	0.8902	0.4460
253	1.84	0.6038	0.0197	383	50.8	0.9141	0.5433
258	2.23	0.6158	0.0238	393	60.4	0.9379	0.6460
263	2.63	0.6277	0.0281	403	71.6	0.9618	0.7658
268	3.14	0.6396	0.0336				

¹⁾ Wszystkie dane według Knietscha; znajdują się w Lieb. Ann., t. 259. 1890, str. 100. Prócz niego dane krytyczne chloru wyznaczali: Dewar $T_k = 414^\circ$ abs, $p_k = 83.9$ atm. (Phil. Mag., ser. 5, t. XVIII, 1885, str. 210) i Ladenburg $T_k = 421$ (Ber. d. d. chem. Ges., t. 11. 1884, str. 818).

Chlorowódór¹⁾ HCl.

Dane krytyczne:

temperatura wedl. Vincenta i Chappuisa, ciśnienie wedl. Ansdella.

 $T_k = 324.5^\circ \text{ abs}$, $p_k = 86 \text{ atm}$.

Według Faradaya.				Według Ansdella.			
τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
199.7	1.80	0.6154	0.0209	277	29.8	0.8536	0.3465
205.2	2.38	0.6324	0.0277	282.25	33.9	0.8698	0.3942
210.8	3.12	0.6496	0.0363	286.8	37.75	0.8838	0.4390
227.5	6.30	0.7011	0.0732	291.1	41.8	0.8971	0.4860
238.6	9.22	0.7353	0.1072	295	45.75	0.9091	0.5320
244.1	10.92	0.7522	0.1270	299.75	51	0.9237	0.5930
249.7	12.82	0.7695	0.1491	306.4	58.85	0.9447	0.6843
255.2	15.04	0.7864	0.1749	312.4	66.95	0.9627	0.7785
[269.1	23.08	0.8293	0.2684]	317.8	75.2	0.9793	0.8744
[277.4	30.67	0.8549	0.3566]	321	80.8	0.9892	0.9395
				[322.4	84.75	0.9935	0.9855]
				323.56	85.33	0.9966	0.9922

Acetylen C₂H₂.

Dane krytyczne według Ansdella.

 $T_k = 300.05 \text{ abs}$, $p_k = 68 \text{ atm}$.

Według Villarda.				Według Cailleteta.			
τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
183	0.69	0.6099	0.0101	274	48	0.9132	0.7059
188	1.00	0.6266	0.0147	283	63	0.9432	0.9265
192	1.25	0.6399	0.0184	291	83	{	większe niż 1
203	2.22	0.6765	0.0326	298	94		
213	3.55	0.7099	0.0522	304	103		
223	5.3	0.7432	0.0779				
233	7.7	0.7765	0.1132	Według Ansdella.			
249.2	13.2	0.8305	0.1941	250	11.01	0.8332	0.1619
273	26.05	0.9098	0.3831	263	17.06	0.8765	0.2509
278.8	30.3	0.9291	0.4456	[273	21.53	0.9098	0.3166]
284.5	34.8	0.9482	0.5118	286.5	32.77	0.9548	0.4819
288	37.9	0.9598	0.5573	293.15	39.76	0.9770	0.5847
293.2	42.8	0.9771	0.6294	304.6	56.20	{	większe niż 1
				309.9	67.96		

¹⁾ Vincent i Chappuis znaleźli nadto ciśnienie krytyczne: $p_k = 96 \text{ atm}$. (Journ. de Phys. (2), t. V. 1886, str. 58), a Ansdell temperaturę kryt. $T_k = 324.25^\circ \text{ abs}$ (Chem. News., t. 41. 1880, str. 75). Prócz tego wyznaczył Dewar: $T_k = 325.3^\circ$, $p_k = 86$ (loc. cit.) i Sacerdote z Leduc'em: $T_k = 325$, $p_k = 83$. Dane co do ciśnień nasyceń obu autorów znajdują się loc. cit.

Etylen¹⁾ C₂H₄.

Dane krytyczne według Dewara.

 $T_k = 283.1^\circ \text{ abs}$, $p_k = 51 \text{ atm}$.

Według Olszewskiego.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
122.6	9.8 ^m / _m	0.4331	0.0002	165	441	0.5828	0.0114
125	12	0.4415	0.0003	168	546	0.5934	0.0141
134	31	0.4733	0.0008	Według Faradaya.			
141	56	0.4981	0.0014	221.9	9.14 atm.	0.7838	0.1792
143.3	72	0.5062	0.0019	227.4	11.1	0.8032	0.2176
147	107	0.5193	0.0028	[230	13.46	0.8124	0.2639]
151	146	0.5334	0.0038	241.3	17.75	0.8524	0.3480
157.5	246	0.5563	0.0063	249.7	22.94	0.8820	0.4498
162	346	0.5722	0.0089	255.2	26.9	0.9014	0.5274

Tlenek azotu²⁾ NO.

Dane krytyczne według Olszewskiego.

 $T_k = 179.5^\circ \text{ abs}$, $p_k = 71.2 \text{ atm}$.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
96.5	0.024	0.5376	0.0003	163	31.6	0.9081	0.4439
106	0.182	0.5905	0.0026	168	41	0.9359	0.5758
135	5.4	0.7521	0.0758	172.1	49.9	0.9588	0.7008
144	10.6	0.8022	0.1489	175.5	57.8	0.9777	0.8118
154	20	0.8579	0.2809				

¹⁾ Dane Dewara znajdują się loc. cit. Prócz niego znaleźli van der Waals $T_k = 282.2^\circ$, $p_k = 58$ (Wied Beibl., t. 4. 1880, str. 704) lub (Continuität..., str. 100); Cailletet $T_k = 286$ (Com. Ren., t. 94. 1882, str. 1224); L. Bleekrode $T_k = 282.2^\circ$ (Journ de phys. ser. 2, t. IV. 1885, str. 115). Dane Faradaya znajdują się loc. cit.

²⁾ Wszystkie dane znajdują się w Com. Ren., t. C. 1885, str. 940.

A m o n i a k ¹⁾ NH₃.

Dane krytyczne według Vincenta i Chappuis'a.

 $T_k = 404^\circ \text{ abs}, p_k = 113 \text{ atm.}$

Według Picteta.

Według Regnaulta.

Od $\tau = 243^\circ$ do $\tau = 303^\circ$ tak samo jak u Picteta

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
243°	1·14 atm.	0·6015	0·0101	308	13·25	0·7624	0·1173
248	1·45	0·6139	0·0128	313	15·26	0·7747	0·1350
253	1·83	0·6262	0·0162	318	17·48	0·7871	0·1547
258	2·28	0·6386	0·0202	323	19·95	0·7995	0·1765
263	2·82	0·6510	0·0249	328	22·66	0·8119	0·2005
268	3·45	0·6634	0·0305	333	25·63	0·8242	0·2268
273	4·19	0·6757	0·0371	338	28·9	0·8366	0·2558
278	5	0·6881	0·0442	343	32·47	0·8490	0·2873
283	6·02	0·7005	0·0533	348	36·35	0·8615	0·3217
288	7·12	0·7129	0·0630	353	40·59	0·8738	0·3592
293	8·4	0·7252	0·0743	358	45·17	0·8861	0·3997
298	9·8	0·7376	0·0867	363	50·14	0·8985	0·4437
303	11·44	0·7500	0·1012	368	55·52	0·9109	0·4913
308	13·08	0·7624	0·1158	373	61·32	0·9233	0·5426
313	15·29	0·7747	0·1353				
318	17·38	0·7871	0·1538				
323	19·98	0·7995	0·1768				

Według Blümcke'go.

254·5	1·91	0·6300	0·0169
273	4·22	0·6757	0·0373
307	12·8	0·7599	0·1133
336·5	28·04	0·8329	0·2481

Siarkowodór ¹⁾ H₂S.

Dane krytyczne według Olszewskiego.

 $T_k = 373 \text{ abs}, p_k = 88·7 \text{ atm.}$

Według Regnaulta.

Według Faradaya.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
248	4·93	0·6649	0·0556	199·7	1·02	0·5354	0·0115
253	5·83	0·6783	0·0657	205·2	1·09	0·5501	0·0123
258	6·84	0·6917	0·0771	214·1	1·50	0·5740	0·0169
263	8·01	0·7051	0·0903	227·5	2·35	0·6099	0·0265
268	9·30	0·7185	0·1048	241·9	3·95	0·6485	0·0445
273	10·80	0·7319	0·1218	244·1	4·24	0·6544	0·0478
278	12·48	0·7453	0·1407	254·1	5·90	0·6812	0·0665
283	14·34	0·7587	0·1617	255·2	6·10	0·6842	0·0688
288	16·38	0·7721	0·1847	269·7	9·36	0·7230	0·1055
293	18·62	0·7855	0·2099	283	14·14	0·7587	0·1594
298	21·07	0·7989	0·2375	284·1	14·60	0·7617	0·1646
303	23·73	0·8123	0·2675				
308	26·62	0·8257	0·3001				
313	29·72	0·8391	0·3351				
318	32·83	0·8525	0·3701				
323	36·60	0·8659	0·4126				
328	40·38	0·8793	0·4552				
333	44·39	0·8927	0·5005				
338	48·63	0·9062	0·5482				
343	53·10	0·9196	0·5986				

Według Olszewskiego.

273	10·25	0·7319	0·1156
291·2	16·95	0·7807	0·1911
323	35·66	0·8659	0·4020
325	37·17	0·8713	0·4191

E t a n ²⁾ C₂H₆.

Dane krytyczne według Hainlena.

 $T_k = 307·5 \text{ abs}, p_k = 50 \text{ atm.}$

Według Olszewskiego.

180	1 atm.	0·5874	0·0200	296·5	40·4	0·9642	0·8080
273	23·8	0·8878	0·4760	302	46·7	0·9821	0·9340

¹⁾ Dane krytyczne: Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział mat.-przyrodniczy. 1890, t. XX, str. 282—286. Prócz Olszewskiego znaleźli: Dewar $T_k = 373·2$, $p_k = 92$ (loc. cit.); Leduc i Sacerdote: $T_k = 373$, $p_k = 90$. Dane co do ciśnień nasycenia loc. cit.

²⁾ Dane krytyczne: Adolf Hainlen „Ueber Propan und Aethan im flüssigen Zustande“ Liebigs Ann., t. 282. 1894, str. 229—245. Prócz niego znaleźli: Olszewski $T_k = 307$, $p_k = 50·2$ (Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział mat.-przyrodniczy, t. XX. 1890, str. 12—17); Dewar $T_k = 308$, $p_k = 45·2$ (loc. cit.) i J. P. Kuenen $T_k = 305·16$, $p_k = 48·86$. Dane co do ciśnień nasycenia loc. cit.

¹⁾ Dane krytyczne loc. cit. Nadto znalazł Dewar: $T_k = 403$, $p_k = 115$ (loc. cit.). Dane co do ciśnień nasycenia loc. cit.

Tlen¹⁾ O₂.

Dane krytyczne według Wróblewskiego.

 $T_k = 155$ abs, $p_k = 50$ atm.

Według Morrisa, W. Traversa, Geor. Sentera i Adr. Jaqueroda.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
77.17	150 ^m /m	0.4979	0.0039	85.47	450	0.5573	0.0132
82.19	300	0.5303	0.0079	90.70	800 ^m	0.5852	0.0210

Azot²⁾ N₂.

Dane krytyczne według Olszewskiego.

 $T_k = 127$ abs, $p_k = 35$ atm.

Według Fischera i Alta.

62.48	86 ^m /m	0.4920	0.0032	75.44	600	0.5940	0.0226
67.80	200	0.5339	0.0075	77.33	760	0.6089	0.0286
71.46	350	0.5629	0.0132				

Wodór³⁾ H₂.

Dane krytyczne według J. Dewara.

 $T_k = 32^{\circ}$ abs, $p_k = 19.4$ atm.

Według Traversa, Sentera i Jaqueroda.

14.11	50 ^m /m	0.4409	0.0034	18.35	400	0.5734	0.0271
15.14	100	0.4731	0.0068	19.03	500	0.5947	0.0339
15.95	150	0.4984	0.0102	20.60	800	0.6438	0.0543
17.11	250	0.5347	0.0170				

¹⁾ Dane krytyczne: Stzb. d. Wien. Akad., t. 91. 1885, str. 696 i 709. Nadto K. Olszewski $T_k = 154.2$, $p_k = 50.8$ (Com. Ren., t. 100. 1885, str. 350) i J. Dewar $T_k = 160$, $p_k = 50$ (loc. cit.). Dane co do ciśnienia nasycenia: Phil. Trans., t. 200 A. 1902, str. 105).

²⁾ Dane krytyczne podał Olszewski: Comptes Rendus, t. XCIII. 1884, str. 914. Dalej Wróblewski: a) $T_k = 127^{\circ}$ abs, $p_k = 35$ atm. (Comptes Rendus, t. 99. 1884, str. 133); b) $T_k = 127$, $p_k = 33$ (Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften, t. 91. 1883, str. 696 i 709); c) $T_k = 128$, $p_k = 33.6$ (Stzb. d. Wien. Ak. d. Wiss., 1885); d) $T_k = 126.5$ (Stzb. d. Wien. Ak. d. Wiss., t. 97. 1888, str. 378). Dane co do ciśnienia nasycenia zawarte są w Münchener Berichte 1902, str. 113—151 lub w Annalen der Physik, serja 4, t. 9. 1902, str. 1149—1185.

³⁾ Dane krytyczne podał Dewar w roku 1889. Dane co do ciśnienia nasycenia: Philosophical Transactions of the Royal Society, t. 200 A. 1902, str. 105.

Fluorek metylu¹⁾ CH₃F.

Dane krytyczne według Collie'go.

 $T_k = 317.9$ abs, $p_k = 62$ atm.

τ	P	θ	Π	τ	P	θ	Π
268	11365 ^m /m	0.8430	0.2412	298	28840	0.9374	0.6121
273	14696	0.8588	0.3118	303	32756	0.9531	0.6952
278	17740	0.8745	0.3765	308	36204	0.9689	0.7683
283	20091	0.8902	0.4264	313	40496	0.9846	0.8594
288	23003	0.9059	0.4882	318	46010	> 1	
293	25621	0.9217	0.5437				

Chlorek metylu²⁾ CH₃Cl.

Dane krytyczne według J. P. Kuenena.

 $T_k = 416^{\circ}$ abs, $p_k = 65.98$ atm.

Według Regnaulta.

243	0.762 atm.	0.5841	0.0115	283	3.51	0.6803	0.0532
253	1.16	0.6082	0.0176	293	4.83	0.7043	0.0732
263	1.72	0.6322	0.0261	303	6.50	0.7284	0.0985
273	2.49	0.6563	0.0377	308	7.49	0.7404	0.1135

Cyan³⁾ (CN)₂.

Dane krytyczne według Dewara.

 $T_k = 397$ abs, $p_k = 61.7$ atm.

Według Faradaya'a.

Według Chappuis'a i Rivière'a.

255.2	1.25	0.6428	0.0203	252.3	0.99	0.6355	0.0160
260.8	1.35	0.6569	0.0219	273	2.37	0.6876	0.0384
266.3	1.89	0.6708	0.0306	278	2.83	0.7002	0.0459
283	3.28	0.7128	0.0532	283	3.38	0.7128	0.0548
296.3	4.79	0.7463	0.0776	288	4.04	0.7254	0.0655
312.4	7.50	0.7866	0.1216				

¹⁾ Dane fluorku metylu: Journal of the Chemical Society, t. 55. 1889, str. 110.

²⁾ Dane krytyczne podał J. P. Kuenen w roku 1893. Dalej: C. Vincent i J. Chappuis $T_k = 414.5^{\circ}$ abs i $p_k = 73$ atm. (Com. Ren., t. CIII. 1886, str. 379). Dane co do ciśnienia nasycenia według Regnaulta zawarte są w Mémoires de l'Académie, t. 26. 1862, str. 535.

³⁾ Dane krytyczne Dewara loc. cit. Dane co do ciśnienia nasycenia według Faradaya'a: Philosophical Transactions of Royal Society, t. 113, I. 1845, str. 155; według Chappuis'a i Rivière'a: Comptes Rendus, t. CIV. 1887, str. 1504.

Z 53-ch ciał, których krzywe wykreśliłem na figurze 5-ej, odtworzyłem tylko zredukowane krzywe nasycenia 24-ch najbardziej charakterystycznych.

Wykreślenie okazało przedewszystkiem, że nie wszystkie ciała badane posiadają wspólną krzywą; następnie dało podstawy do klasyfikacji ciał, chociaż nie tak ściśle, jakby się można było spodziewać.

Linie nasycenia zredukowane nie tylko rozbiegają się ku górze, co możnaby wyjaśnić źle przyjętymi danymi krytycznymi, nie tylko rozchodzą się w miejscu największej krzywizny, co możnaby złożyć na karb niedokładności doświadczeń nad zależnością ciśnienia nasycenia od temperatury, ale nie zaczynają się w jednym miejscu, co nie da się wyjaśnić błędami doświadczałnymi, lecz dowodzi, iż prawo van der Waals'a ściśle nie jest.

Możnaby zapytać, czy w istocie krzywe wszystkich ciał przy zmianie elementów krytycznych nie rozchodzą się również i u dołu. Zbadaliśmy to tylko względem benzolu; uogólnienie do wszystkich ciał może być błędne. Rozważmy rzecz teoretycznie. Przypuśćmy, że ciśnienie i temperatura krytyczna ciała p_k , T_k nie są pewne, że są o $\pm \Delta p_k$ i $\pm \Delta T_k$ większe lub mniejsze. Oznaczmy ciśnienie nasycenia i punkty wrzenia zredukowane do elementów T_k i p_k przez θ i Π , zaś zredukowane do elementów $T_k \pm \Delta T_k$, $p_k \pm \Delta p_k$ przez θ' i Π' , różnice $\theta - \theta'$ i $\Pi - \Pi'$ niech będą $\Delta \theta$ i $\Delta \Pi$. Wartości tych różnic przy najmniejszych θ i Π wyjaśnia, czy krzywe, obliczane przy nieznacznym różnych elementach krytycznych, schodzą się u dołu lub nie i jak dalece się schodzą lub rozbiegają. Różnice te będą:

$$(55) \quad \begin{cases} \Delta \Pi = \Pi - \Pi' = \frac{P}{p_k} - \frac{P}{p_k \pm \Delta p_k} = \frac{\pm P \cdot \Delta p_k}{p_k (p_k \pm \Delta p_k)} = \frac{\pm \Pi \cdot \Delta p_k}{p_k \pm \Delta p_k}, \\ \Delta \theta = \theta - \theta' = \frac{\tau}{T_k} - \frac{\tau}{T_k \pm \Delta T_k} = \frac{\pm \tau \cdot \Delta T_k}{T_k (T_k \pm \Delta T_k)} = \frac{\pm \theta \cdot \Delta T_k}{T_k \pm \Delta T_k}; \end{cases}$$

są zatem: 1) wprost proporcjonalne do wartości zredukowanych ciśnień i temperatur, 2) wprost proporcjonalne do różnic w elementach krytycznych, 3) odwrotnie proporcjonalne do zmienionych elementów krytycznych.

Pierwsza reguła orzeka, że zredukowane krzywe nasycenia tego samego ciała przy różnych elementach krytycznych więcej powinny się rozchodzić ku górze, gdzie są wysokie Π i θ , niż na dole gdzie są niskie Π i θ . W istocie tak się zachowują krzywe benzolu. Zmiana ΔT_k ma nierównie większy wpływ na zmianę $\Delta \theta$, aniżeli zmiana Δp_k na zmianę $\Delta \Pi$, a to z tego powodu, że wartości Π schodzą do najniższych (np. $\Pi = 0.0001$), gdy najmniejsze wartości θ leżą między 0.4 a 0.6. Pierwszy z przykładów (55) głosi, że już przy $\Pi = 0.001$ różnica $\Delta \Pi$ ma wartość mniejszą niż dokładność wykreślenia (0.001), gdyż $\frac{\Delta p_k}{p_k \pm \Delta p_k}$ musi być ułamkiem wła-

ściwym. Stąd wniosek, że niedokładność w wyznaczeniu ciśnienia krytycznego nie wpływa w sposób mogący się ujawnić na rysunku; innemi słowy, wskutek tej niedokładności pionowe przesunięcie początku krzywej nasycenia nastąpić nie może. Inaczej rzecz się ma z różnicą $\Delta \theta$; wobec tego, że najmniejsze θ wynosi 0.4—0.6, więc ma wartość znaczną, na wartość $\Delta \theta$ według drugiego wzoru (55) ma decydujący wpływ ułamek $\frac{\Delta T_k}{T_k \pm \Delta T_k}$; ułamek

ten jest tem mniejszy, im mniejszą jest różnica ΔT_k , a im większą temperaturę krytyczną T_k . U ciał o wysokiej temperaturze krytycznej, wyższej od 0°C, ułamek ten jest nieznacznym, a zatem $\Delta \theta$ niewielka; np. $\Delta \theta$ benzolu, którego najmniejsze θ leży koło 0.45, T_k wynosi średnio 559°, a $\Delta T_k = \pm 5.5^\circ$ u spodu krzywej nasycenia będzie miało wartość $\frac{\pm 5.5 \cdot 0.45}{559 \pm 5.5}$, czyli ± 0.004 .

Jest to przesunięcie poziome przy wykreśleniu krzywej nieuchwytne wobec nieznacznego nachylenia krzywej nasycenia u spodu względem osi temperatur. Dla tego wszystkie krzywe benzolu zbiegały się ku dołowi. Tak samo zachować się muszą wszystkie ciała o temperaturze krytycznej, wyższej od 0°C, w ogóle wysokiej.

U ciał blizkich temperatury zerowej wprawdzie T_k jest mniejsze, różnica zatem $\Delta \theta$ wzrastać z tego powodu powinna, jednak ich temperatury krytyczne są pewniejsze, ΔT_k nieznacznym, z tego powodu $\Delta \theta$ niewielkie. Weźmy dla przykładu azot, ciało z badanych mające najniższą temperaturę krytyczną $T_k = 127^\circ$; najmniejsze θ leży koło 0.4, ΔT_k wynosi najwięcej ± 1 , więc $\Delta \theta$ będzie miało u spodu krzywej wartość $\pm \frac{0.4}{127 \pm 1} = 0.003$.

Jedynie ciała o temperaturze krytycznej nadzwyczaj niskiej, jak np. z badanych ciał wodór, którego temperatura krytyczna $T_k = 32^\circ$, są wątpliwe i krzywe ich podlegają specjalnej analizie. Twierdzenie zatem, jakoby brak wspólnego początku krzywych nasycenia zredukowanych dowodził nieścisłości prawa van der Waals'a, jest słuszne dla wszystkich ciał badanych z wyjątkiem wodoru, którego zachowanie się wymaga niezależnego roztrząsania.

Brak wspólnego początku krzywych u dołu przy małych ciśnieniach służy za podstawę podziału ciał na grupy. Ciała, których krzywe biorą początek u spodu w jednym mniej więcej miejscu, można uważać za należące do jednej grupy, o ile kierunek ich jest jednakowy i o ile spotykają się znów w punkcie krytycznym u góry. Można je również uważać za należące do jednej grupy, nawet gdy się rozchodzą u góry, byleby przedstawiały takie analogie kształtu, jak np. trzy wyżej omawiane krzywe benzolu.

Na tych zasadach dadzą się ciała podzielić na trzy główne grupy i kilka pomniejszych. Niektóre tak odbiegają od głównych typów, że ich

do żadnej z tych grup włączyć nie można. Do pierwszej grupy należą następujące ciała:

- | | | | |
|------------------------------------|--|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. Fluorobenzol | } Krzywa zderzeniowa nasyconia zupełnego identyczna. | 14. Octan etylu | } Krzywa identyczna. ¹⁾ |
| 2. Bromobenzol | | 15. Isomaslan metylu | |
| 3. Jodobenzol | | 16. Dwuizobutyl | |
| 4. Dwuizopropyl | | 17. Propionian metylu | |
| 5. Pentan normalny | | 18. Woda ¹⁾ | |
| 6. Mrówczan metylu ¹⁾ | | 19. Maslan metylu ¹⁾ | |
| 7. Chlorobenzol ¹⁾ | | 20. Octan propylu | |
| 8. Eter | | 21. Propionian etylu | } Krzywa identyczna |
| 9. Mrówczan etylu ¹⁾ | 22. Oktan normalny | | |
| 10. Hexan normalny ¹⁾ | 23. Benzol | | |
| 11. Chlorek cyny ¹⁾ | 24. Izopentan | | |
| 12. Octan metylu | 25. Czterochlorek węgla | | |
| 13. Mrówczan propylu ¹⁾ | | | |

Do tej obszernej grupy eteru i fluorobenzolu należy zaliczyć jeszcze 5 ciał następujących:

- | | |
|------------------------|----------------------------------|
| 26. Acetylen | 29. Fluorek metylu ²⁾ |
| 27. Bezwodnik siarkawy | 30. Amoniak ²⁾ |
| 28. Cyan ²⁾ | |

Wszystkie te ciała w jednych krzywych są podobne do normalnych, w innych do anormalnych krzywych benzolu. Gdybyśmy innych ciał nie znali, prawo van der Waals'a możnaby uznać za ścisłe; lecz istnieją ciała, których krzywe nie zbiegają się wcale z krzywymi ciał powyższych u dołu. Jedną z grup takich ciał wyodrębnił Young; wykreślenie potwierdziło słuszność tej klasyfikacji. Druga więc główna grupa leży po prawej stronie grupy eteru i benzolu i zawiera 4 alkohole, mianowicie:

- | | |
|---------------------|------------------------------------|
| 1. Alkohol metylowy | 3. Alkohol propylowy ²⁾ |
| 2. " etylowy | 4. " izobutyłowy. |

Krzywa alkoholu propylowego krzyżuje się z krzywymi alkoholów etylowego i metylowego.

¹⁾ Krzywych tych ciał niema na tablicy 5-ej. Wszystkie one mają przebieg bardzo podobny i zawarte są między krzywymi czterochloru węgla i octanu propylu.

²⁾ Krzywych tych ciał niema na tablicy 5-ej.

Trzecią grupą główną, której odrębność wykazał H a p p e l, stanowią gazy atmosferyczne. Należy do niej prawdopodobnie także rtęć. Oto ciała tej grupy:

- | | |
|------------|----------|
| 1. Argon | 4. Tlen |
| 2. Krypton | 5. Azot |
| 3. Ksenon | 6. Rtęć. |

Grupa ta początkiem odbiega znacznie na lewo od grupy benzolu i eteru o wiele dalej, niż grupa alkoholów na prawo.

Prócz tych grup głównych dadzą się wydzielić jeszcze grupy pomniejszych przejściowe. Jedną stanowi kwas octowy i tlenek azotu. Jest ona jakby przejściem od grupy eteru i benzolu do grupy alkoholów. Charakterystyczne jest, że krzywe kwasu octowego i tlenku azotu krzyżują się; pochodzi to zapewne stąd, że dane krytyczne przyjęte dla tlenku azotu nie zgadzają się z danymi co do ciśnień nasycenia: krzywa tego ciała, odchylając się stale ku górze od krzywej kwasu octowego, przecina wszystkie trzy krzywe alkoholów i w najwyższym swym punkcie nie okazuje kierunku ku punktowi 1/1. Za czwartą zatem grupę możemy uważać:

- | | |
|----------------|--------------------------------|
| 1. Kwas octowy | 2. Tlenek azotu. ¹⁾ |
|----------------|--------------------------------|

Piąta grupa stanowi przejście od grupy eteru i benzolu do grupy gazów atmosferycznych; zawiera cztery następujące ciała:

- | | | |
|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| 1. Chlor | } Krzywa identyczna | 3. Chlorek metylu ¹⁾ |
| 2. Dwusiarek węgla ¹⁾ | | 4. Etylen. |

Jedna z krzywych etylenu (według F a r a d a y'a) wykazuje bieg odmienny od krzywej chloru; zdaje się, że jest anormalna. Do szóstej grupy, można zaliczyć dwa ciała:

- | | |
|-----------------------|-----------------|
| 1. Etan ¹⁾ | 2. Siarkowódor. |
|-----------------------|-----------------|

Główną częścią przebiegu zajmują one również środkowe pole między pierwszą i trzecią grupą, początkiem jednak wybiegać się zdają znacznie po za pierwszą grupę; jak się można domyślać, krzywe tych ciał są anormalne, górne ich punkty zwłaszcza etanu nie okazują kierunku ku punktowi krytycznemu.

Siódmą grupę w pewnej mierze tworzą dwa inne ciała:

- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1. Chlorowódor ¹⁾ | 2. Bezwodnik podazotawy. |
|------------------------------|--------------------------|

¹⁾ Krzywych tych ciał niema na figurze 5-ej.

Chlorowódor wykazuje pokrewieństwo do bezwodnika podazotawego; krzywa jego według doświadczeń *Ans d e l l a*, jak się zdaje normalna, przebieg ma nader zbliżony do jednej, zdaje się, najnormalniejszej krzywej bezwodnika podazotawego; druga prawdopodobnie anormalna, gdyż przecina inne krzywe normalne różnych ciał, nie ma kształtu analogicznego do krzywych N_2O , ale początek zdaje się leżeć w jednej okolicy; odmienny kształt dałby się wytłumaczyć nienormalnością krzywej i niepełną pewnością danych, na podstawie których została wykreślona. Co do bezwodnika podazotawego, to z trzech, wykreślonych przezemnie jego krzywych, jedna tylko zdaje się być normalną, lecz nie jest pewna; szkoda, że brak doświadczeń nad tem ciałem w niskich temperaturach i ciśnieniach; w każdym razie krzywe zdają się zmierzać ku pewnemu wspólnemu początkowi, leżącemu w obrębie pierwszej grupy.

Nie dadzą się włączyć do żadnej z tych 7-iu grup trzy ciała:

1. Chlorek etylu ¹⁾
2. Bezwodnik węglowy
3. Wodór.

Chlorek etylu możnaby uznać za należący do pierwszej grupy, gdyby nie najniższy punkt jego krzywej, świadczący o odmiennym kierunku; miejsce więc tego ciała jest wątpliwe.

Nader charakterystyczny jest przebieg krzywych bezwodnika węglowego: wszystkie krzywe tego ciała zmierzają ku początkowi odległemu od początków wszystkich grup i ciał innych; jest to przypadek zgoła wyjątkowy.

Wodór wykazuje zupełnie odrębny kierunek krzywej i początek, najskrajniej na lewo posuniętej, daleko po za trzecią grupę gazów jedno- i dwuatomowych. Pewne wyjaśnienie tej odrębności stanowić może fakt, iż temperatura krytyczna wodoru jest bardzo niska, a ciśnienie niepewne, więc krzywa nasycenia przy dokładniejszym wyznaczeniu danych krytycznych może uleść znacznemu przesunięciu. Według wzorów (55) przesunięcia pionowe i poziome najniższego punktu krzywej wodoru o współrzędnych $\theta = 0.4409$ i $\Pi = 0.0034$ (ponieważ $T_k = 32^\circ$, ΔT_k nie przekracza zapewne $\pm 1^\circ$, $p_k = 19.4 \text{ atm.}$, Δp_k dojsz może 5 atm.), wynoszą $\Delta \Pi = \frac{-5.0 \cdot 0.0034}{14.4} = -0.001$;

$\Delta \theta = \frac{\pm 0.4409}{32 \pm 1} = \pm 0.014$. Względnie znaczne przesunięcie poziome nie wystarcza jednak do wyjaśnienia anomalii wodoru, gdyż nieznacznie zbliża się jego krzywą do krzywych innych ciał.

¹⁾ Krzywych tego ciała niema na figurze 5-ej.

Ogólnym wnioskiem, jaki wyciągnąć można z analizy tablic przedstawiających krzywe nasycenia 53-ch ciał jest ten, że klasyfikacya na grupy w obrębie których prawo van der Waalsa byłoby ściśle, nie może się opierać na podstawach bezwzględnych, że istnieją przejścia od jednej grupy do drugiej. Bliższych wskazówek co do klasyfikacyi ciał na grupy udzielić mogłoby wykreślenie początków krzywych nasycenia w większej skali. Obecnie jednak nie posiadamy dla wielu ciał zwłaszcza najciekawszych doświadczeń nad punktami wrzenia przy niskich ciśnieniach.

Co do odpowiedzi na pytanie, czy wyniki, otrzymane przez van der Waalsa, Mathiasa, Amagata i Raveau, były prawdziwe, to wypada ona niejednokowo. Van der Waals, uznając eter i bezwodnik siarkawy za zgodne na podstawie danych co do krzywych nasycenia, eter i wodę co do krzywych granicznych według równania (30), nie popełnił błędów. Również nie odbiegł od prawdy, uważając estry kwasów tłuszczowych za zgodne z powyższymi ciałami. Wątpliwą okazała się jedynie zgodność z niemi chlorku etylu. Natomiast sprawdzania Mathiasa były za mało dokładne: stwierdzał on zgodność ciał w istocie niezgodnych. Pochodziło to z tej przyczyny, że stosował do sprawdzeń wzory empiryczne i że zużytkował nieliczne spostrzeżenia, nie obejmujące całości krzywych gęstości, czy też innych krzywych charakterystycznych. Tak samo próby jego klasyfikacyi ciał na podstawie różnic współczynnika a z wzoru średnicy prostoliniowej nie były szczęśliwe, nie wszystkie ciała pozostały w grupach przeznaczonych im przez Mathiasa. Bardziej szczęśliwymi nie okazali się w swych badaniach Amagata i Raveau: uznane przez nich za zgodne etylen, eter i bezwodnik węglowy okazały się niezgodnymi.

ROZDZIAŁ IV.

POJĘCIE STANÓW ODPOWIEDNICH I JEGO ZNACZENIE FIZYCZNE.

1. Mimo to, iż prawo van der Waalsa stosuje się tylko w obrębie pewnych grup, samo pojęcie stanów odpowiednich nie utraciło swego ogólnego charakteru. Są bowiem cechy w zachowaniu się termodynamicznem ciał, które wskazują na odpowiedniość w stanach, scharakteryzowanych przez każdemu ciału właściwe odrębne elementy termodynamiczne: ciśnienia, temperatury, objętości lub tym podobne wielkości. Już kształt analogiczny izoterm *Andre w s a* wszystkich ciał, istnienie na izotermach niższych od krytycznej trzech odrębnych części, odpowiadających: 1) cieczy jednolitej, 2) układowi dwóch faz: cieczy i pary nasyconej, 3) parze przegrzanej,

fakt, który się powtarza dla wszystkich ciał bez względu na ich skład, daleki istnienie linii granicznych, linii nasycenia, w ogóle linii skraplania podobnego kształtu na powierzchni izoterm wszystkich ciał, charakterystyczne położenie punktu krytycznego, dającego się analitycznie wyrazić jako punkt maximum krzywej granicznej, albo punkt przegięcia izoterm, która ma styczną poziomą w tym punkcie, wreszcie analogiczny kształt izoterm ciągłych powyżej punktu krytycznego dla wszystkich ciał, — wszystko to wskazywało pewną odpowiedniość stanów ciał różnych.

Hypoteza Jamesa Thomsona, według której niema zasadniczej różnicy między izotermami poniżej i powyżej punktu krytycznego, rozszerzyła pojęcie analogii w zachowaniu się ciał.

Potwierdzenie drogą empiryczną tej hipotezy stanowi zasługę Younga i Ramsaya: wprawdzie była to droga pośrednia, gdyż bezpośrednich doświadczeń w obrębie par nasyconych, o który chodziło, nie można wykonać: uczeni ci wykreślili domniemane części izoterm w obrębie par nasyconych i wykazali, że mają one w istocie kształt taki, jaki przypuszczał J. Thomson. W roku 1886 ogłosili oni pracę¹⁾, w której stwierdzają, że dla eteru, alkoholów etylowego i metylowego istnieje prosta zależność między ciśnieniem a temperaturą w stałej objętości; linie stałej objętości (izochory) są liniami prostymi:

$$(56) \quad p = bT - a.$$

Fakt ten sam przez się, o ileby się okazał prawdziwy i dla innych ciał, powiększa liczbę analogii w zachowaniu się termodynamicznem ciał. Po za tem posłużył on Youngowi i Ramsayowi do obliczenia i wykreślenia bezpośrednio niedostępnych części izoterm. Oparwszy się na tem równaniu (56), można z danych doświadczalnych znaleźć a i b , odpowiadające każdej objętości v , następnie z pomocą tegoż równania obliczyć p i T , leżące poza obrębem doświadczeń na przedłużeniu linii prostych, określonych przez doświadczenia. Tą drogą jesteśmy w stanie poznać kształt części izoterm, niedostępnych bezpośrednio. Części te stosują się do prawa Maxwella i Clausiusa, wyrażonego przez równanie:

$$(57) \quad \int_p^w p dv = P(W-w).$$

¹⁾ „Preliminary Note on the Continuity of the Liquid and Gaseous State of Matter”. Proceedings of the Royal Society, t. 42, str. 3—6.

W innej pracy¹⁾ Young i Ramsay podają przebieg rozumowań i rezultaty pośrednich obliczeń dokładnie.

Pierwszem ciałem, dla którego wytworzyli sieć izoterm, był eter. Na podstawie spostrzeżeń własnych²⁾ wykreślili na diagramacie (p, v) kształt izoterm tego ciała między 100° i 280° w granicach objętości od 1.85 do 300 cm. gr. Na tych izotermach odczytano ciśnienia, odpowiadające jednokowym objętościom właściwym, które autorowie podają na tablicy I-ej i wykreślono izochory na diagramacie (p, t), uwidocznione przez szeregi kółek na Fig. 8 wspomnianej pracy. Nadto obliczyli oni wartości b i a z równania (56) dla każdej wartości objętości właściwej; są one podane na tablicy II-ej. Tą drogą otrzymali izochory ciągłe, również zaznaczone na Fig. 8. Dane, odczytane wprost z izoterm doświadczalnych, nie wiele od nich odbiegają. Figura 9 zawiera pełniejszy obraz tych izochor w zmniejszonym formacie. Równanie (56) pozwala obliczyć izotermę w całej rozciągłości, więc i części nieznane doświadczalnie, jeżeli znamy a i b dla różnych objętości. Ramsay i Young podają obliczone ciśnienia w zależności od objętości dla każdej izoterm na tablicy III. Figura 7 pokazuje izotermę tą drogą otrzymaną; są one oznaczone jako linie ciągłe. Obejmują te linie, jak to widać na figurze, nieznane części izoterm, a kształt ich jest w ogólnym zarysie zgodny z hypotetycznymi liniami J. Thomsona. Na dowód, że w znanej doświadczalnie części izotermę te okazują zgodność z doświadczeniami, autorowie oznaczają na tej samej figurze znane z doświadczeń Younga wartości przez kółka. Figurę 7 pracy Ramsaya i Younga odtwarzam poniżej w jej najcharakterystyczniejszej części na Figurze 6-ej.

Po przejściu gałęzi, odpowiadających parom przegrzanym, izotermę, wkraczając w dziedzinę objętości na diagramacie Andrews'a przez linię graniczną, więc w obszar stanu nasycenia, podnoszą się ku górze aż do maximum, później opadają w dół szybko, przedstawiając nienormalny fakt zmniejszania się objętości wraz ze zmniejszaniem się ciśnienia aż do pewnego minimum ciśnienia.

Izoterma 160° przechodzi przez zero ciśnień. Niższe izotermę mają minimum ciśnienia pod osią odciętych przy ciśnieniach ujemnych; ciśnienia te mogą być olbrzymie. Izoterma zerowa sięga przy 1.85 cm. cub./gram. objętości właściwej ciśnienia ujemnego, wynoszącego 271, 700^m/m. Po przejściu najmniejszości izotermę wznosi się w górę do przekroczenia linii granicznej, odkąd wstępuje w doświadczalnie dostępny obszar cieczy.

¹⁾ „On Evaporation and Dissociation. Part VI. On the Continuous Transition from the Liquid to the Gaseous State of Matter at all Temperatures”. Phil Mag. 1887, ser. 5, t. 23, str. 435—458; t. 24, str. 196—212.

²⁾ Phil. Trans. 1887, t. 178 A, str. 57—93.

Young i Ramsay sprawdzali, czy znalezione przez nich izotermy odpowiadają warunkowi (57), według którego pola, zawarte między częścią izoterm ponad linią prostą stanu nasylenia a tą prostą, powinny być równe połom między częścią izoterm ponad prostą nasylenia a tą prostą. Że ten

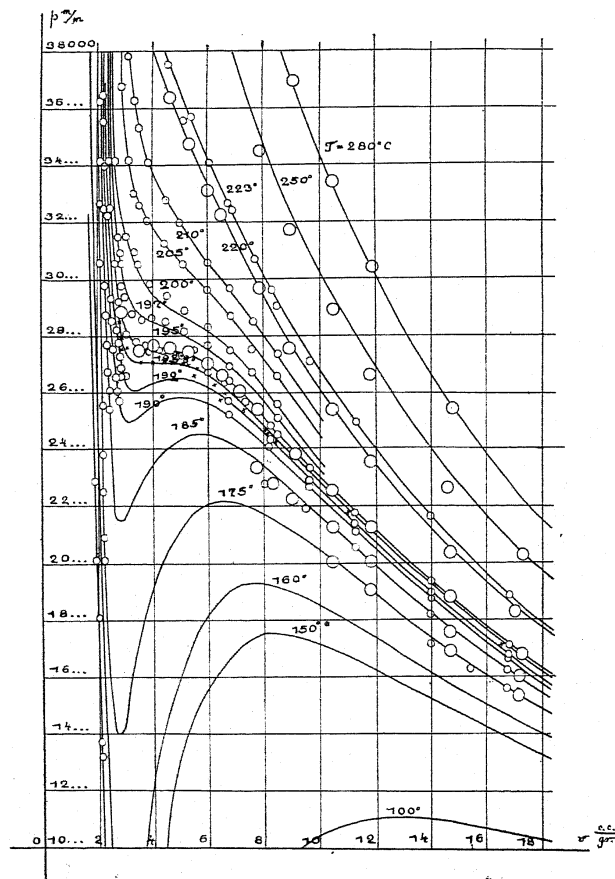


Fig. 6.

(192)

wniosek wypływa z równania (57), wykazuje rysunek, przedstawiający położenie izotermy i linii nasylenia. Umieszczona poniżej figura 7 przedstawia izotermę eteru w temperaturze 185° C. wraz z linią nasylenia według doświadczeń Younga i Ramsaya nad eterem. Przytoczona w Rozdziale III tablica zależności ciśnień nasylenia eteru od temperatury wskazuje, że temperaturze 185° C. odpowiada ciśnienie 23646^{mm}/m.

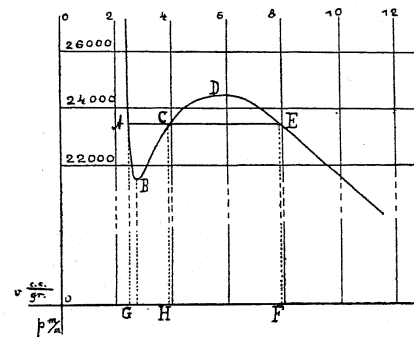


Fig. 7.

Według prawa Clausiusa-Maxwella, prostokąt $AEFGA$ musi mieć powierzchnię równą $ABCEFGA$. Ponieważ powierzchnia ta równa się prostokątowi $AEFGA$ więcej $CDEC$ mniej $ABCA$, przeto $ABCA$ musi być równe $CDEC$. Warunek ten pozwala obliczyć ciśnienie nasylenia: linia nasylenia będzie prostą poziomą, która odcina odcinki $ACBA$ i $CDEC$ równe. Zestawienie znalezionych w ten sposób ciśnień nasylenia z wyznaczonymi doświadczalnie przekona, czy izotermy znalezione poddają się prawu Clausiusa-Maxwella. Ciśnienie nasylenia z izoterm wykreślonych obliczali Young i Ramsay w dowcipny sposób. Mając do czynienia z pewną izotermą, badali oni za pomocą planimetru, jakie jest pole zawarte powyżej i poniżej trzech linii poziomych, odpowiadających ciśnieniom, między którymi było zawarte znane z doświadczeń ciśnienie nasylenia; następnie przedstawiali rezultaty na diagramacie, za rzędne brali ciśnienia, za odcięte pola $ACBA$ i $CDEC$; pola obliczali w calach kwadratowych; skala była taka, iż jeden cal kwadratowy wyobrażał iloczyn z 2000^{mm}/m ciśnienia przez 2 centymetry sześciennego objętości właściwej. Zmienność pola $ACBA$ w zależności od ciśnienia charaktery-

zowała pewna krzywa; inna krzywa wydlatniała zmienność pola $CDEC$ przy zmianie ciśnienia. Krzywe te przecinały się w pewnym miejscu. W tym punkcie $ACBA$ i $CDEC$ są równe, zatem przypada on przy ciśnieniu nasylenia.

Rysunek poniższy (Fig. 8) przedstawia diagramat podobny dla izoterm 175° ; okazuje się, że ciśnienie nasylenia przy tej temperaturze wynosi $20260^m/m$.

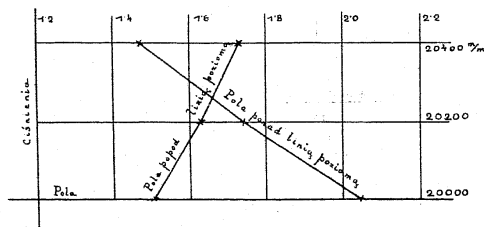


Fig. 8.

Ciśnienia nasylenia, w ten sposób znalezione, dla sześciu temperatur są nader bliskie ciśnieniom, otrzymanym z doświadczeń, jak to przedstawia niżej umieszczona tablica, w której podane są też ciśnienia maximum i minimum izoterm, tworzące krzywe w zależności od temperatur. Wraz z krzywą nasylenia tworzą one system trzech linii, spotykających się w punkcie krytycznym.

Temperatura	Ciśnienie nasylenia obliczone	Ciśnienie nasylenia obserwowane	Ciśnienie w najmniejszości izoterm	Ciśnienie w największości izoterm
192°C.	26350 ^{m/m}	26331 ^{m/m}	26125 ^{m/m}	26490 ^{m/m}
190	25554	25513	24960	25870
185	23703	{	{	{
175	20259	{	{	{
160	15900	15778	— 20	19090
150	13405	13262	— 10400	17380

Zgodność danych doświadczalnych i obliczonych z wzoru (56) jest tak ścisła, iż można ją uważać za znakomite potwierdzenie prostoliniowości izochor.

Ramsay i Young przedsięwzięli jeszcze podobne rachunki nad innymi ciałami, mianowicie alkoholami: metylowym, etylowym i kwasem octowym. Okazało się, że izochory alkoholów są również prostoliniowe. Natomiast kwas octowy wykazuje krzywoliniowe izochory, co należy wytłómaczyć tą okolicznością, że kwas octowy ulega zmianom składu drobinowego. Istotnie N_2O_4 , ciało również niestalego składu drobinowego, okazuje, jak stwierdzili wymienieni badacze na podstawie danych doświadczalnych Edw. i Wł. Natansonów¹⁾, podobne krzywoliniowe izochory.

Nadto badali Ramsay i Young bezwodnik węglowy. Danych dostarczyły doświadczenia Andrews'a²⁾. Postępowali oni w tym razie analogicznie jak z eterem, kończąc wykreśleniem izoterm wraz z nieznanymi doświadczalnie częściami. Wykreślenie to zawiera Fig. 10 cytowanego ich dzieła. Kształt izoterm okazał się analogiczny do kształtu izoterm eteru.

Powyższe badania uzupełniły wszechstronnie nasze wiadomości o analogiach w zachowaniu się termodynamicznym ciał, znane już z diagramatów Andrews'a i z hipotezy J. Thomsona.

2. Stwierdzenie innych, równie uderzających, analogii zawdzięczamy Amagatowi i Wróblewskiemu.

Już sprawdzenia prawa Boyle'a-Mariotte'a, czy i jak dalece iloczyn (p_v) w stałej temperaturze okazuje się stały, dowodziły pewnej analogii w zachowaniu się różnych gazów. Z badań Regnaulta i Natterera nad ściśliwością gazów wynikało, że iloczyn (p_v) w tej samej temperaturze ($4^{\circ}C$) zależy od ciśnienia i u wszystkich gazów z wyjątkiem wodoru przechodzi przez najmniejszość. Cailletet znalazł, że dla azotu najmniejszość iloczynu (p_v) w stałej temperaturze $15^{\circ}C$ przypada pod ciśnieniem 75 atm. Andrews odkrył, że dla CO_2 najmniejszość (p_v) w temperaturze $35.5^{\circ}C$ leży przy ciśnieniu 90 atm. Krokiem naprzód w badaniach nad ściśliwością gazów było określenie przez Amagata ciśnienia, przy którym (p_v) jest najmniejszością, na różnych izotermach. Spółrzedne takich najmniejszości oznaczmy na diagramatach ściśliwości³⁾ przez p_m i $(p_v)_m$. Doświadczenia Amagata dowiodły, że są one związane ze sobą związkiem $(p_v)_m = \varphi(p_m)$, a same są funkcjami temperatury: $(p_v)_m = \varphi_1(T_m)$ i $p_m = \varphi_2(T_m)$. Amagat zbadał ściśliwość azotu, wodoru, metanu, acetyleny i bezwodnika węglowego w granicach temperatury od 15° Celsjusza do 100 , ciśnienia od 40 atm. do 430 atm.⁴⁾ Dla azotu i me-

¹⁾ Wied. Ann., t. 27. 1886, str. 606, Kosmos (Lwów) 1886.

²⁾ Phil. Trans. 1869, II, str. 575; 1876, str. 421.

³⁾ Odczytami są ciśnienia, rzędniemi iloczynu (p_v).

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. 1880 i 1881.

tann p_m maleje, dla bezwodnika węglowego i etylenu wzrasta z podnoszeniem się temperatury. Wykazuje to poniższa tabelka Wróblewskiego¹⁾.

Etylen.		Bezwod. węglowy.		Azot.		Metan.	
t_m	p_m	t_m	p_m	t_m	p_m	t_m	p_m
16.3° C.	72.4 atm.	35.1° C.	92.1 atm.	17.7	65.8	14.7	165.7
20.3	79	42	105.2	30.1	57.9	29.5	163.1
30.1	92.1	50	128.9			40.6	153.9
40	105.2	60	151.3			79.8	144.7
50	115.7	70	171			100.1	131.5
60	125	80	184.2				
70	131.5	90.2	197.3				
79.9	138.1	100	210.5				
89.9	151.3						
100	157.9						

Rezultaty przedstawił Amagat na diagramatach ściśliwości, z których dwa dla CO_2 i wodoru reprodukuje na Fig. 15 i 16 według Natanson'a²⁾.

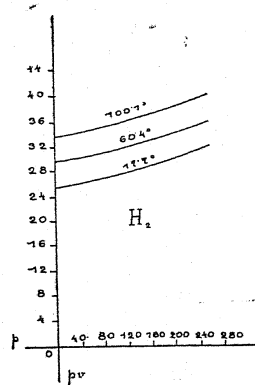


Fig. 9.

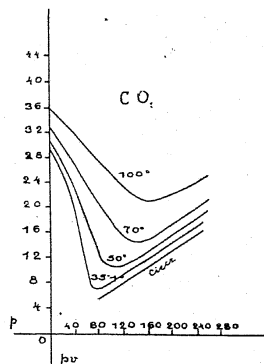


Fig. 10.

¹⁾ Sitzb. Wien. Akad., t. XCVII. 1888; „Wstęp do Fizyki teoretycznej“ Wł. Natanson'a. Warszawa 1890, str. 258.

²⁾ „Wstęp do Fizyki teoretycznej“. Warszawa 1890, str. 259, fig. 19. Za jednostkę ciśnienia służy metr słupa rtęciowego.

Izotermy azotu różnią się od krzywych wodoru lekką wklęsłością ku osi ciśnień; krzywe metanu są bardziej wklęsłe w tym samym kierunku; krzywe etylenu okazują się zbliżonemi do krzywych dwutlenku węgla, lecz uginają się szybciej przy obniżaniu się temperatury. Diagramat bezwodnika węglowego okazuje, że izotermy przy ciśnieniach większych od p_m zbliżają się do prostych, nachylonych do osi odciętych. Im bardziej temperatura opada, tem bardziej zbliża się ta część izotermy w sposób asymptotyczny do prostej, przechodzącej przez środek współrzędnych a odpowiadającej zupełnej nieściśliwości.

Badania Amagata dowiodły, że prawa, rządzące zachowaniem się termodynamicznem gazów, są podobne. Zachowania się wodoru nie można uważać za wyjątkowe. Izotermy jego składają się tylko z gałęzi, zbliżonych do prostych, dla temperatur między 17° i 100° C. Ponieważ jednak wodor jest gazem trudnym do skroplenia, zwykle temperatury są dla niego za wysokie, ażeby najmniejszości (pv) wystąpiły. Stanie się to jasne, jeżeli przypuścimy, że p_m , jako funkcja temperatury, przechodzi przez największość, następnie z podwyższaniem temperatury zmniejsza się tak, że w temperaturach wysokich izotermy nie okazują najmniejszości (pv). Takimi wysokimi temperaturami są dla wodoru już temperatury między 17° i 100° C. Podobnie można wyjaśnić niejednakowe zachowanie się bezwodnika węglowego i etylenu z jednej strony, metanu i azotu z drugiej. W przypadku bezwodnika węglowego i etylenu maximum p_m leży nad temperaturą 100° C., zatem ciśnienia p_m , odpowiadające najmniejszości (pv), na izotermach między 17° i 100° C. wzrastają szybko z podwyższeniem temperatury. Metan i azot mają największość p_m poniżej 100°, zatem na izotermach tych ciąż między 17° i 100° ciśnienia p_m opadają przy podwyższaniu temperatury. Hypotezę tę przeczuwał już Amagat, sformułował ją Z. Wróblewski w r. 1888. Późniejsze badania Witkowskiego¹⁾ i Amagata dowiodły słuszności hipotezy Wróblewskiego.

Amagat w r. 1891²⁾ podał nową siatkę ściśliwości CO_2 , wykazującą kształt linii najmniejszości (pv), czyli t. zw. linii Wróblewskiego; diagramat ściśliwości bezwodnika węglowego, odtworzony według spostrzeżeń Amagata przedstawiam na Fig. 11. Sieci Amagata prócz linii Wróblewskiego, zwanej także według Younga ortobaryczną, wykazują także linię skraplania. Są one nowym dowodem analogii w zachowaniu się termodynamicznem ciał; dowodem tem ważniejszym, że obejmują szerszy zakres zjawisk niż sieci izoterm na zwykłym diagramacie Andrieu'sa, ograniczonym linią skraplania ku górze lub nie wiele za nią posuniętym.

¹⁾ Nowe badania prof. Witkowskiego nad wodorem zostaną niebawem ogłoszone

²⁾ Comptes Rendus, t. CXIII, str. 3 i 4 (odbitki), fig. 1 i 2.

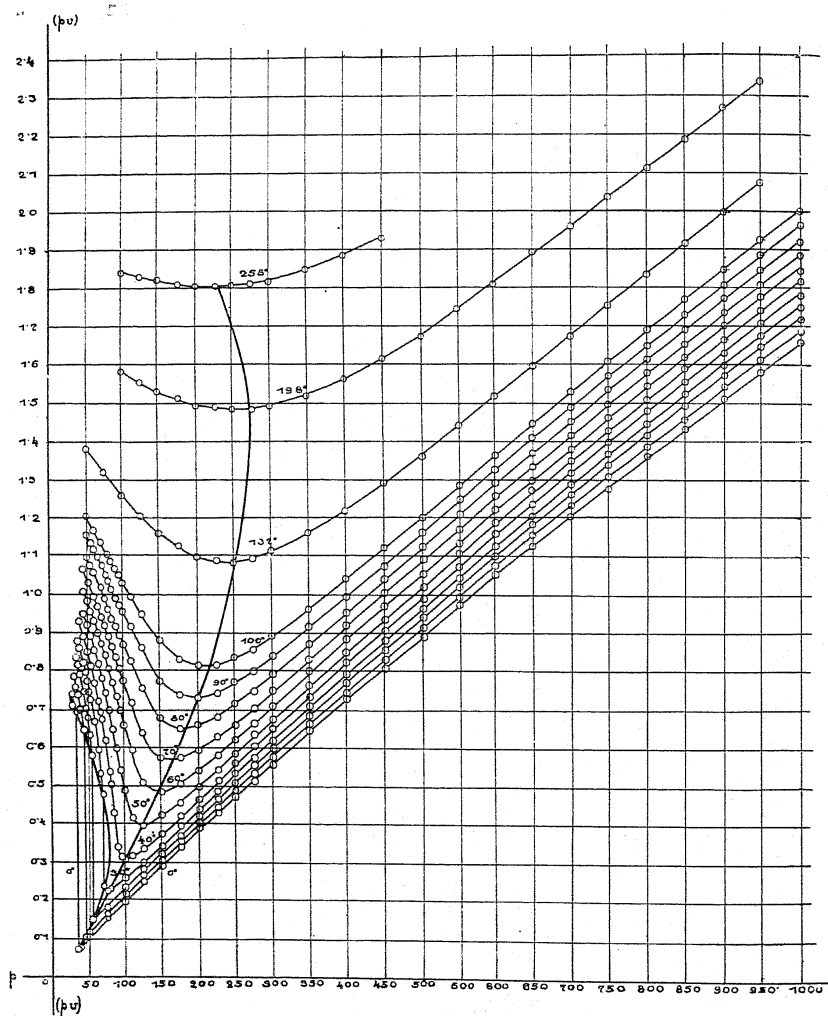


Fig. 11.

Punkt największości ciśnienia p_m jest więc charakterystycznym, podobnie jak punkt krytyczny. Wł. Natanson¹⁾ i D. Berthelot²⁾ wyprowadzają odmiennymi drogami wartości współrzędnych tego punktu z równania charakterystycznego van der Waalsa na zasadzie równań:

$$(58) \quad \frac{\partial(pv)}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial p_m}{\partial T} = 0.$$

Znaleźli oni, że współrzędne tego punktu, wyrażone bądź przez parametry równania van der Waalsa, bądź przez współrzędne punktu krytycznego, wynoszą:

$$(59) \quad \begin{cases} p_a = \frac{1}{8} \frac{a}{b^2} \\ T_a = \frac{9}{16} \frac{a}{bR} \\ v_a = 4b \end{cases} \quad (60) \quad \begin{cases} p_a = \frac{27}{8} p_k \\ T_a = \frac{243}{128} T_k \\ v_a = \frac{4}{3} v_k \end{cases}$$

Berthelot nazywa ten punkt punktem cofania się minimum iloczynu (pv) .

3. Krzywa ortobaryczna ma, jak wykazuje Berthelot³⁾, doniosłe znaczenie w teorii zjawiska Joule'a - Kelvina, rozprężania się gazów przez zatyczkę porowatą. Zjawisko to wywołuje, jak wiadomo, skutki termiczne. Początkowo próbowano badać rozprężanie się gazów do próżni. Wówczas gaz nie wykonywał pracy żadnej. Jeżeli przez δQ , δW , δU oznaczmy pochłaniane elementarne ilości ciepła, pracy i zmianę energii wewnętrznej gazu, mamy według pierwszej zasady Termodynamiki:

$$(61) \quad \delta Q = \delta U + \delta W,$$

ponieważ:

$$(62) \quad \delta W = 0,$$

więc:

$$(63) \quad \delta U = \delta Q.$$

¹⁾ „Wstęp do Fizyki teoretycznej“, str. 297 i 299.

²⁾ „Quelques remarques sur l'équation caractéristique des fluides“. Livre Jubilaire dédié à H. A. Lorentz. La Haye 1900, str. 420—440, 445 i 446.

³⁾ „Sur la notion des états correspondants et sur divers points correspondants remarquables“. Bulletin des séances de la Société française de Physique 1903. Zeszyt 1-szy, str. 36—52.

Ilość pochłoniętego ciepła zależy tylko od zmian energii wewnętrznej gazu. Gay-Lussac pierwszy prowadził badania nad rozprężaniem się gazów do próżni. Później badali to zjawisko Joule i Regnault; doszli do wniosku, że gazy nie okazują w niem zmiany temperatury. Ugruntowane na tych doświadczeniach twierdzenie, że energia wewnętrzna gazów przy rozprężaniu się do próżni nie zmienia się, nosi, jak wiadomo, nazwę prawa Mayera-Joule'a. Atoli jest rzeczą niewątpliwą, iż zjawisko rozprężania się gazów do próżni, jest połączone ze zmianą temperatury gazu; w doświadczeniach wyżej wymienionych metody wykrywania tych zmian były za mało czułe. Lord Kelvin zmodyfikował warunki zjawiska, każąc rozprężać się gazom przez zatyczkę porowatą. Mamy znowu równanie powyższe (61); tu wszakże praca elementarna jest ¹⁾:

$$(64) \quad \delta W = p \delta v + v \delta p = \delta(pv),$$

zatem:

$$(61^*) \quad \delta Q = \delta U + \delta(pv),$$

oraz

$$(65) \quad \int \delta Q = \int \delta U + \int \delta(pv).$$

Oznaczmy:

$$(66) \quad \Delta Q = \int \delta Q, \quad \Delta U = \int \delta U, \quad \Delta(pv) = \int \delta(pv).$$

Wówczas równanie (65) będzie:

$$(67) \quad \Delta Q = \Delta U + \Delta(pv).$$

Joule i Kelvin wykonali doświadczenia tego rodzaju nad powietrzem, wodorem, azotem, tlenem i bezwodnikiem węglowym przy rozmaitych ciśnieniach i temperaturach ²⁾. Jeżeli przez δt oznaczmy zmianę temperatury, odpowiadającą rozprężaniu się gazu od ciśnienia p do $(p - \delta p)$, wówczas za miarę skutku termicznego w zjawisku Joule'a-Kelwina możemy wziąć $\frac{\delta t}{\delta p}$. Okazało się, iż ta wielkość jest w zwykłych temperaturach dla wodoru dodatnia, dla innych gazów ujemna, t. j. wódór przy rozprężaniu ogrzewa się, inne gazy oziębiają się.

¹⁾ Patrz: „Wstęp do Fizyki teoretycznej“, str. 239.

²⁾ „Scientific Papers of J. P. Joule“, t. II. 1887; „Mathematical and physical Papers by Sir William Thomson (Lord Kelvin)“, t. I. 1882.

Lord Kelvin wykazał, że istnieje następująca zależność:

$$(68) \quad \frac{\delta t}{\delta p} = \frac{1}{T c_p} \left(T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right),$$

gdzie c_p oznacza ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem. Podobnie w zjawisku Gay-Lussaca-Joulea, jeżeli oznaczmy przez δt zmianę temperatury odpowiadającą zmianie objętości δv , mamy:

$$(69) \quad \frac{\delta t}{\delta v} = \frac{1}{T c_v} \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right),$$

gdzie c_v oznacza ciepło właściwe gazu w stałej objętości. Równania te pozwalają na wskazanie krzywych i punktów na diagramacie ściśliwości, mających doniosłe znaczenie termodynamiczne. Berthelot wyodrębnił 6 miejsc na diagramacie, które odpowiadają pewnemu zachowaniu się funkcji $p v$, $(p v + U)$ i U . Na każdej z niższych izoterm między $T=0$ i $T=3.375 T_k$ znajdziemy miejsce, gdzie $\Delta(pv)$ jest największością. Miejsca te na izotermach, połączone w jedną linię, dadzą krzywą w kształcie paraboli. Podobnie każda z wyższych izoterm okaże miejsce, w którym $\Delta(pv) = 0$. Punkty, odpowiadające temu warunkowi, utworzą inną krzywą paraboliczną. Posuwając się na izotermach w górę, przy wyższych ciśnieniach znajdziemy punkty, gdzie $[\Delta(pv) + \Delta U]$ będzie największością; jeszcze wyżej takie, w których ta zmiana funkcji $(U + pv)$ stanie się $= 0$; punkty te utworzą nowe krzywe, również parabolicznego kształtu; według równania van der Waalsa te kategorie punktów leżą na wszystkich izotermach między $T=0$ i $T=6.75 T_k$. Warunki, że zmiana energii wewnętrznej gazu ΔU osiąga maximum lub staje się zerem, dają źródło nowym krzywym hyperbolicznego kształtu.

Powyższe miejsca geometryczne charakterystycznych punktów na izotermach, można by wyznaczyć za pomocą pomiarów termicznych w zjawiskach Gay-Lussaca-Joule'a i Joule'a-Kelwina, gdyż pierwsze dają wskazówki o zmianach ΔU , drugie o zmianach $[\Delta U + \Delta(pv)]$. Na zasadzie dotychczasowych danych doświadczalnych nie jest to jeszcze możliwe. Natomiast jesteśmy w stanie wyznaczyć te punkty inną drogą.

Weźmy miejsce geometryczne punktów, gdzie zmiana temperatury wskutek pracy zewnętrznej, a więc i sama praca zewnętrzna, przez gaz wykonywana, osiąga największość. $\Delta(pv)$ przedstawia się jako różnica iloczynu (pv) w punkcie danym izotermi i iloczynu $p_0 v_0$, odpowiadającego początkowi izotermi. Praca zewnętrzna, wykonywana przez gaz, rozprężający się przez ściankę porowatą od ciśnienia p do ciśnienia $p_0 = 0$, jest:

$$(70) \quad \Delta(pv) = \int_{p_0}^p \delta(pv) = pv - p_0 v_0.$$

Iloczyn (pv) na izotermach między $T=0$ i $T=3.375 T_k$ początkowo zmniejsza się aż do punktu, w którym osiąga minimum, następnie wzrasta; przeto $\Delta(pv)$ ma wartość ujemną, gdyż (pv) jest stale mniejsze od $(p_0 v_0)$, a nadto zmniejsza się aż do minimum (pv) wraz ze zmniejszaniem się (pv) , gdyż $(p_0 v_0)$ jest stałe. Wartość pracy bezwzględna jest największa w punkcie najmniejszości (pv) ; znak pozostaje ujemny. Po przejściu minimum (pv) praca zewnętrzna maleje, bo (pv) wzrasta, a bezwzględna wartość $\Delta(pv)$ zmniejsza się. Że $\Delta(pv)$ ma wartość ujemną, znaczy, że aby gaz w tych warunkach rozprężyć, należy nad nim pracę wykonać. Praca ta ma wartość największą przy najmniejszości iloczynu (pv) , t. j. jeżeli rozprężenie gazu rozpoczyna się w temperaturze danej izotermi od ciśnienia, przy którym (pv) jest najmniejszością od ciśnienia p_m , gaz osiąga największe oziębienie, możliwe w danej temperaturze wskutek pracy zewnętrznej. Koniecznym i wystarczającym warunkiem, ażeby $\Delta(pv)$ było maximum, jest więc ten, że ciśnienie, przy którym rozpoczynać się ma rozprężanie, powinno być $= p_m$, czyli:

$$(58) \quad \left[\frac{\partial (pv)}{\partial p} \right]_T = 0.$$

Jest to znany warunek, charakteryzujący krzywą Wróblewskiego; zatem roztrząsania Berthelota doprowadzają do wykrycia nowych cech tej krzywej. Wierzchołek krzywej Wróblewskiego, punkt charakterystyczny na równi z krytycznym, może być nazwany punktem cofania się największości oziębienia w zjawisku Joule'a-Kelvina wskutek pracy zewnętrznej.

Roztrząsania Berthelota stały się narzędziem do odkrycia nowych punktów, nie mniej charakterystycznych od dwu poprzednich. Miejsce geometryczne punktów, gdzie $\Delta(pv)$ staje się zerem, daje się wyznaczyć na diagramacie ściśliwości, ponieważ dla niego $pv = p_0 v_0$; jest to zatem przecięcie izotermi z prostą poziomą, przechodzącą przez jej początek. Ponieważ zaś praca zewnętrzna w danym punkcie znika, pozostaje zatem wpływ pracy wewnętrznej, czyli: skutek cieplny zjawiska Joule'a-Kelvina jest tu taki sam, jak zjawiska Gay-Lussaca-Joule'a, jeżeli zjawiska zachodzą pomiędzy tym samym stanem początkowym i końcowym, t. j. od stanu (p, v) na początku do stanu $p=0, v=\infty$ na końcu. Mamy wówczas:

$$(71) \quad \int_0^p c_p \frac{\delta t}{\delta p} dp = \int_{\infty}^v c_v \frac{\delta t}{\delta v} dv.$$

Wobec (68) i (69), zależność (71) zamieni się na

$$(72) \quad \int_0^p \left[\frac{\partial \left(\frac{r}{T} \right)}{\partial T} \right]_p dp = \int_{\infty}^v \left[\frac{\partial \left(\frac{r}{T} \right)}{\partial T} \right]_v dv.$$

Początek tej krzywej leży w tym samym punkcie diagramatu (pv, p) , jak początek krzywej ortobarycznej; wierzchołek jej ma tę samą rzędną (pv) , jak wierzchołek krzywej Wróblewskiego. Wierzchołek ten służy znowu za źródło wartości p, v, T , redukujących równanie charakterystyczne. Jeżeli oznaczmy współrzędne tego punktu przez p_f, v_f, T_f , znajdziemy z równania van der Waalsa:

$$(73) \quad \begin{cases} p_f = 6.75 p_k, \\ v_f = 0.666 v_k, \\ T_f = 1.6875 T_k. \end{cases}$$

Gdy się posuniemy na izotermach dalej, znajdziemy miejsce, gdzie $[\Delta(pv) + \Delta U]$ osiąga maximum (maximum bezwzględnej wartości, gdyż algebraiczna wartość jest ujemna). Oziębienie w tym miejscu jest największością, zatem $\frac{\delta t}{\delta p} = 0$. Równanie (68) daje $T \frac{\partial v}{\partial T} - v = 0$ lub

$$(74) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{v}{T}.$$

Inaczej:

$$(75) \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = 0.$$

Geometryczne miejsce tych punktów można wyznaczyć na diagramacie odstępstw od połączonego prawa Mariotte'a-Gay-Lussaca lub Avogadro-Amper'a; diagramat ten ma za rzędne wartości $\left(\frac{pv}{T} \right)$, za odcięte temperatury. Jeżeli na takim diagramacie wykreślimy izobary, znajdziemy, że posiadają one najmniejszości rzędnych w tych miejscach:

$$(76) \quad \frac{\partial \left(\frac{pv}{T} \right)}{\partial T} = 0,$$

ponieważ leżą one na izobarach i p ma wartość skończoną, zatem spełnia się warunek (75).

Berthelot podaje (Fig. 12) diagramat podobnych izobar, wykreślonych według równania van der Waalsa w zmiennych zredukowanych do punktu krytycznego $\left(\frac{\pi v}{\phi}, \phi \right)$.

Krzywa tych najmniejszych:

$$(77) \quad \left(\frac{pv}{T} \right)_m = f(T_m)$$

okazuje wierzchołek, w którym $\left(\frac{pv}{T} \right)_m$ przechodzi przez największość, gdzie zatem:

$$(78) \quad \frac{d \left(\frac{pv}{T} \right)_m}{dT_m} = 0.$$

Punkt ten jest tak samo charakterystyczny, jak punkty wyżej wspomniane, i jest w stanie redukować równanie charakterystyczne. Nazwał go Berthelot punktem cofnięcia się zjawiska Joule'a - Kelvina;

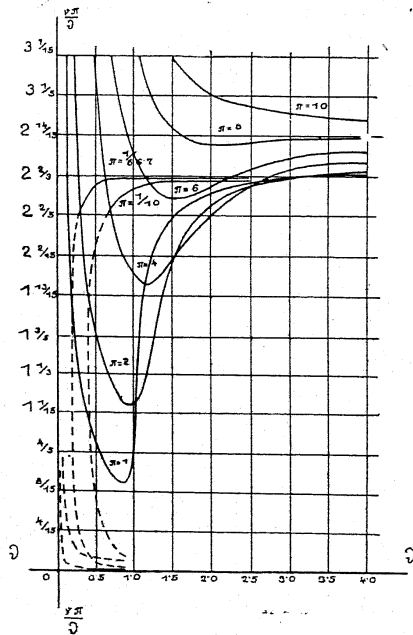


Fig. 12.

według równania van der Waalsa spółrzedne tego punktu, które oznaczam przez p_b , v_b i T_b , wynoszą:

$$(79) \quad p_b = 9 p_k, \quad v_b = v_k, \quad T_b = 3 T_k.$$

Krzywa największego oziębienia jest jednocześnie krzywą największej wydajności maszyn oziębających, opartych na zjawisku Joule'a - Kelvina, np. maszyny Lindego - Hampsona, powszechnie dziś używanej do skraplania gazów.

Jeżeli przeniesiemy krzywą największego oziębienia z diagramatu $\left(\frac{pv}{T}, T \right)$, na diagramat ściśliwości (pv, p) , okaże się ona krzywą paraboliczną podobnego kształtu jak krzywa ortobaryczna i będzie okazywała największość odciętej p_m . Punkt ten charakteryzują związki:

$$(80) \quad \frac{dp_m}{p(pv)_m} = 0 \quad \text{lub} \quad (81) \quad \frac{dp_m}{dT_m} = 0.$$

Wierzchołek ten jest identyczny z wierzchołkiem krzywej największego oziębienia na diagramacie $\left(\frac{pv}{T}, T \right)$.

Gdy posuniemy się na izotermach po za parabolę największego oziębienia, znajdziemy miejsca obojętne, gdzie gaz ani ogrzewa się, ani oziębia przy rozprężaniu; w istocie po przejściu krzywej, gdzie zmiana funkcji (pv) staje się zerem, wielkość ta musi być dodatnia i stale wzrasta; skoro zaś oziębienie całkowite wzrasta, przeto zawdzięczamy je zmianie funkcji U ; ΔU musi być ujemne i wzrastać w wartości bezwzględnej równocześnie ze zmianą funkcji $U + pv$ aż do punktów maximum oziębienia; odtąd ΔU zmniejsza się pozostając ujemnem; ponieważ praca zewnętrzna $\Delta(pv)$, jak wskazują izotermy ściśliwości, dalej wzrasta, nie przestając być dodatnią, musi w końcu zająć przypadek, kiedy wielkości: ujemna ΔU i dodatnia $\Delta(pv)$ sparaliżują się wzajemnie, kiedy $\Delta(pv) + \Delta U$ będzie zerem; wówczas gaz ani się oziębia, ani ogrzewa. Miejsce to określa warunek:

$$(82) \quad \int_0^p \left[\frac{\partial \left(\frac{u}{T} \right)}{\partial T} \right] dp = 0.$$

Po za tą krzywą, mającą również kształt paraboli, następuje ogrzewanie się gazów przy rozprężaniu się w zjawisku Joule'a - Kelvina. Parabola ta ma początek w tem samym miejscu diagramatu ściśliwości, jak krzywa największego oziębienia. Wierzchołek jej ma tę samą rzędną (pv) , jak wierzchołek poprzedniej paraboli. Wierzchołek ten nie może służyć za źródło jednostek redukujących równanie charakterystyczne, ponieważ wła-

ściwa mu temperatura jest zerem absolutnem. Na izotermach wyższych od tej, która zawiera początek ostatnio omówionych krzywych, gaz przy rozprężaniu będzie się ogrzewał pod wszelkimi ciśnieniami. Tak się rzecz ma z wodorem przy zwykłych temperaturach. Za pomocą przytoczonych równań można znaleźć równania tych krzywych charakterystycznych, jeżeli znamy kształt równania charakterystycznego. Berthelot znajduje ich równania, wynikające z równania van der Waals'a. Podaję ich rzut na płaszczyznę (pv, p) w zmiennych zredukowanych, oznaczając iloczyn $\pi\gamma$ przez φ :

$$(83) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ Krzywa Wróblewskiego ma równanie } \pi = \varphi \frac{9-\varphi}{6} \\ 2. \text{ Krzywa znikania pracy zewnętrznej } \pi = \varphi \frac{9-\varphi}{3} \\ 3. \text{ Krzywa największego oziębienia } \pi = \varphi \frac{18-\varphi}{9} \\ 4. \text{ Krzywa oziębienia zerowego } \pi = \varphi \frac{18-\varphi}{3} \end{array} \right.$$

Oznaczając zmienne zredukowane do wierzchołka krzywej najmniejszości iloczynu (pv) przez P, V, T , a więc:

$$(84) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{p}{p_a} = P, \\ \frac{v}{v_a} = V, \\ \frac{T}{T_a} = T, \end{array} \right.$$

otrzymamy równanie zredukowane:

$$(85) \quad \left(P + \frac{1}{2V^2} \right) \left(V - \frac{1}{4} \right) = \frac{9}{8} T.$$

Redukując do wierzchołka krzywej znikania pracy zewnętrznej:

$$(86) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{p}{p_b} = \Pi, \\ \frac{v}{v_b} = \Gamma, \\ \frac{T}{T_b} = \Theta, \end{array} \right.$$

otrzymamy:

$$(87) \quad \left(\Pi + \frac{1}{3\Gamma^2} \right) \left(\Gamma - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{9} \Theta.$$

Nakoniec, gdy wierzchołek krzywej największego oziębienia dostarcza zmiennych zredukowanych:

$$(88) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{P} = \frac{p}{p_f}, \\ \mathfrak{V} = \frac{v}{v_f}, \\ \mathfrak{T} = \frac{T}{T_f}, \end{array} \right.$$

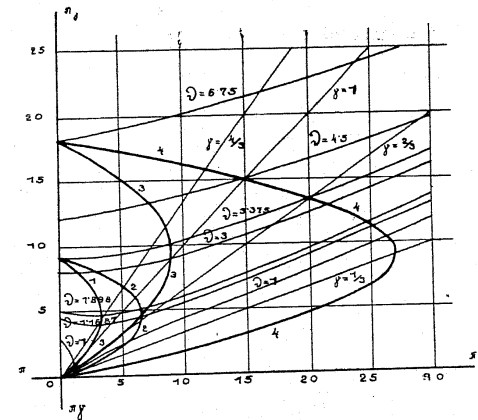
znajdziemy równanie zredukowane kształtu:

$$(89) \quad \left(\mathfrak{P} + \frac{1}{\mathfrak{V}^2} \right) \left(\mathfrak{V} - \frac{1}{2} \right) = \mathfrak{T}.$$

Równania zredukowane (85), (87) i (89) są analogiczne do równania (11), zredukowanego do punktu krytycznego:

$$(11) \quad \left(\pi + \frac{3}{\gamma^2} \right) \left(\gamma - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \phi.$$

Przytaczam tu jeszcze diagramat $(\pi\gamma, \pi)$, obliczony z wzoru van der Waals'a przez Berthelota (Fig. 13).


Fig. 13¹⁾.

¹⁾ Linie proste na figurze 13 i 14, nachylone do osi odejtych, przechodzące przez początek współrzędnych, są izochorami.

Ponieważ warunki analityczne pozwalają obliczyć kształt krzywych wprost z danych doświadczalnych, przeto Berthelot przedstawił również diagramat na zasadzie doświadczeń A mag a t a nad azotem, powietrzem, tlenem, CO₂ i etylenem (Fig. 14).

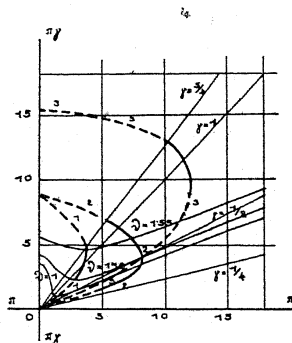


Fig. 14.

Krzywe, scharakteryzowane przez warunki $\Delta U = \text{maximum}$ i $\Delta U = 0$ dają również odpowiednie warunki. Pierwsza z nich wymaga, by $\frac{\delta t}{\delta v} = 0$; zatem według równania (69) musi istnieć zależność:

$$(90) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{p}{T}$$

lub:

$$(91) \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial T} \right]_v = 0.$$

Drugiej zadość czyni warunek:

$$(92) \quad \int_{\infty}^v \left[\frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial T} \right] dv = 0.$$

Ażby określić kształt pierwszej z nich, użyć można diagramatu $\left(\frac{pv}{T}, T \right)$, wykreślając zamiast izobar — izochory; wówczas skrajności tych krzywych dadzą krzywą szukaną, gdyż:

$$\frac{\partial \left(\frac{pv}{T} \right)}{\partial T} = v \left[\frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial T} \right]_v = 0.$$

(208)

Badania A mag a t a i Wróblewskiego oraz Berthelota, rozszerzyły wiadomości nasze o analogiach w zachowaniu się ciał. Pole, objęte przez krzywe skraplania, jest małe wobec obszarów, zakreślonych przez krzywe odkryte przez Berthelota. Dość zestawie następujące dane: dla CO₂ mamy $p_k = 73$ atm., $p_l = 606$ atm.; dla azotu $p_k = 34$ atm., $p_l = 408$ atm. Wierzchołki krzywych, tyjących zachowania się energii wewnętrznej rozprężających się gazów, leżą pod jeszcze wyższymi ciśnieniami.

4. Przytoczone wyniki stwierdzają istnienie analogii w termodynamicznym zachowaniu się ciał w określonych stanach. Stany te zasługują na miano odpowiednich. Odpowiedniość ich daje się wyrazić za pomocą równań, wiążących zmienne termodynamiczne p , v i T . Takimi równaniami są następujące pary: (13) i (14), (58), (74) i (80) i t. p. Odpowiedniość ta odbija się na kształcie analogicznym izoterm, izobar, izochor i krzywych pochodnych na diagramatach Andrews'a, ściśliwosci, odstępstw od prawa Mariotte'a - Gay - Lussac'a. Przedewszystkiem odpowiedniość tych stanów znajduje wyraz w podobieństwie ich fizycznem; występuje ono np. w samym stanie krytycznym. Z tego powodu nazywamy stany podobne „odpowiedniami fizycznie”, chcąc odpowiedniość ich odróżnić od odpowiedniości hypotetycznej van der Waals'a.

Nie znamy matematycznej postaci tej odpowiedniości. Gdybyśmy zależność tę znali, kwestya prawa stanów odpowiednich byłaby rozwiązana: umielibyśmy redukować elementy, sprowadzać diagramaty ciał do wspólnego kształtu; moglibyśmy wyszukiwać nieskończoność stanów odpowiednich, znając elementy dwu lub kilku z nich. Według hipotezy van der Waals'a dość jest znać elementy jednego z tych stanów (np. krytycznego), aby znaleźć wszystkie inne stany odpowiednie; zależność, łącząca elementy stanów odpowiednich, jest proporcjonalnością. Analitycznie stan jednego ciała o elementach: p', v' i T' uważamy za odpowiedni stanowi drugiego o elementach: p'', v'' i T'' , jeżeli oznaczając przez p_0', v_0', T_0' i p_0'', v_0'', T_0'' elementy jakichkolwiek stanów „odpowiednich fizycznie” tych ciał mamy:

$$(93) \quad \begin{cases} \frac{p'}{p_0'} = \frac{p''}{p_0''} = \pi, \\ \frac{v'}{v_0'} = \frac{v''}{v_0''} = \gamma, \\ \frac{T'}{T_0'} = \frac{T''}{T_0''} = \vartheta. \end{cases}$$

Zależność tych zmiennych zredukowanych π, γ, ϑ ma być według van der Waals'a identyczna dla wszystkich ciał:

$$(18) \quad F(\pi, \gamma, \vartheta) = 0;$$

równanie charakterystyczne zredukowane powinno być to samo bez względu na skład ciała. Tej postaci prawa stanów odpowiednich dał Wł. Natanson nazwę twierdzenia o jedności równań charakterystycznych¹⁾.

Jak widzieliśmy, doświadczenia nie stwierdziły tego prawa. Widocznie dla określenia stanów odpowiednich nie dość jest znać elementy jednego ze stanów odpowiednich fizycznie; trzeba znać elementy dwu lub kilku takich stanów. Widocznie zależność między elementami stanów odpowiednich nie jest zwykłą proporcjonalnością, lecz funkcją bardziej złożoną.

Równanie (18) nie jest zależne od kształtu równań (93), streszcza tylko zasadniczy warunek odpowiedniości, zdolność sprowadzania diagramów ciał do wspólnego kształtu. Natomiast zależności, określone przez równanie (93), nie są tak proste jak te równania podają.

Marceli Brillouin²⁾ w roku 1893 podaje kilka wzorów zależności między temperaturami stanów odpowiednich, jako to:

1) zależność liniową:

$$(94) \quad \frac{T' - T'_1}{T'_2 - T'_1} = \frac{T'' - T''_1}{T''_2 - T''_1} = \vartheta;$$

2) zależność 2-go stopnia:

$$(95) \quad \vartheta = \frac{(T'^2_2 - K'^2 T'^2_1) T' - (T'_2 - K' T'_1) T'^2}{T'_2 T'_1 (T'_2 - T'_1)} = \frac{(T''^2_2 - K''^2 T''^2_1) T'' - (T''_2 - K'' T''_1) T''^2}{T''_2 T''_1 (T''_2 - T''_1)};$$

3) zależność ułamkową:

$$(96) \quad \vartheta = \frac{K' (T'_2 - T'_1) T'}{(T'_2 - K' T'_1) T' - (1 - K') T'_1 T'_2} = \frac{K'' (T''_2 - T''_1) T''}{(T''_2 - K'' T''_1) T'' - (1 - K'') T''_1 T''_2}.$$

Analogiczne zależności można pomyśleć dla ciśnień objętości.

Brillouin zaznacza, że koncepcja stanów odpowiednich, w ten sposób pojęta, nie powinna być uważana za prawo tylko przybliżone; powinna wskazać drogę do odkrycia istotnej zależności między stanami odpowiednimi.

¹⁾ „O jedności linii ortobarycznych dla roztworów i płynów jednorodnych“. Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział mat.-przyrod. Ser. II, t. III. 1891, str. 390—406.

²⁾ „Sur la loi de compressibilité isotherme des liquides etc.“. Journal de Physique. Ser. 3, t. 2, str. 113—118.

³⁾ Dla temperatury T' pewnego ciała, określają te równania (94), (95) i (96) temperaturę T'' odpowiednią innego ciała. T'_1 i T'_2 są temperaturami pewnych określonych stanów jednego ciała, T''_1 i T''_2 temperaturami stanów fizycznie im odpowiednich drugiego; K' i K'' są wielkościami stałymi.

Analogie w zależności elementów zwykłych (nie zredukowanych) między sobą są uderzające; należy więc przypuszczać przedewszystkiem zależność elementów w stanach odpowiednich najprostszą według wzoru (94). Dla objętości i ciśnień miałyby ona następujący wygląd:

$$(97) \quad \begin{cases} \frac{p' - p'_1}{p'_2 - p'_1} = \frac{p'' - p''_1}{p''_2 - p''_1} = \pi, \\ \frac{v' - v'_1}{v'_2 - v'_1} = \frac{v'' - v''_1}{v''_2 - v''_1} = \gamma. \end{cases}$$

Zależność ta byłaby również proporcjonalnością, ale wówczas, kiedy mierzono by elementy p , v i T nie od zera absolutnego, lecz od punktu jednego ze stanów odpowiednich fizycznie (p_1 , v_1 , T_1); byłoby to przeniesieniem początku współrzędnych do punktu charakterystycznego.

5. Ścisłych prób w tym kierunku nie przedsięwzięto dotychczas, natomiast Krystyna Meyer¹⁾ przeprowadziła próby pokrewne. Posługuje się ona elementami jednego, mianowicie krytycznego stanu fizycznie odpowiedniego. Nie mogąc wobec tego sprawdzać hipotezy, wyrażonej przez (18), (94) i (97), założyła a priori, że zależność między elementami stanów odpowiednich zachodzi według wzorów (94) i (97) i obliczała, jakie stany będą odpowiadały u 30-u różnych ciał temu stanowi fluorobenzolu, w których wszystkie jego elementy są równe zeru.

Jeżeli oznaczymy przez p_0 , v_0 i T_0 elementy właściwe tym stanom, a dla stanu krytycznego przyjmijemy zwykłe oznaczenia, wzory (94) i (97) przyjmą postać:

$$(98) \quad \begin{cases} \frac{p' - p'_k}{p'_0 - p'_k} = \frac{p'' - p''_k}{p''_0 - p''_k} = \pi, \\ \frac{v' - v'_k}{v'_0 - v'_k} = \frac{v'' - v''_k}{v''_0 - v''_k} = \gamma, \\ \frac{T' - T'_k}{T'_0 - T'_k} = \frac{T'' - T''_k}{T''_0 - T''_k} = \vartheta. \end{cases}$$

W celu znalezienia wartości p'_0 , v'_0 i T'_0 p. Meyer stosowała metodę Raveau, przytem szukając p_0 i T_0 , posilkowała się krzywą nasycenia:

$$(28^*) \quad \Pi = X_1(\theta),$$

szukając zaś v_0 krzywą graniczną cieczy:

$$(27^*) \quad \psi = \Gamma_2(\theta).$$

¹⁾ „Ueber korrespondierende Zustände... etc.“.

Równania (98) przyjmą w pierwszym razie postać:

$$(99) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{P' - p_k'}{p_0' - p_k'} = \frac{P'' - p_k''}{p_0'' - p_k''} = \Pi, \\ \frac{\tau' - T_k'}{T_0' - T_k'} = \frac{\tau'' - T_k''}{T_0'' - T_k''} = \theta; \end{array} \right.$$

w drugim:

$$(100) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{w' - v_k'}{v_0' - v_k'} = \frac{w'' - v_k''}{v_0'' - v_k''} = \psi, \\ \frac{\tau' - T_k'}{T_0' - T_k'} = \frac{\tau'' - T_k''}{T_0'' - T_k''} = \theta. \end{array} \right.$$

W licznikach i mianownikach możemy zmienić znaki, nadto założyć $p_0'' = v_0'' = T_0'' = 0$, chcąc obliczyć elementy stanów ciał p_0' , v_0' , T_0' odpowiednie takiemu stanowi fluorobenzolu, w którym wszystkie jego elementy są równe zeru. Logarytmując, otrzymamy:

$$(101) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lg(p_k' - P') - \lg(p_k'' - P'') = \lg(p_k' - p_0') - \lg p_k'', \\ \lg(T_k' - \tau') - \lg(T_k'' - \tau'') = \lg(T_k' - T_0') - \lg T_k''; \end{array} \right.$$

$$(102) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lg(v_k' - w') - \lg(v_k'' - w'') = \lg(v_k' - v_0') - \lg v_k'', \\ \lg(T_k' - \tau') - \lg(T_k'' - \tau'') = \lg(T_k' - T_0') - \lg T_k''. \end{array} \right.$$

Zmiennymi są tu tylko po lewych stronach wielkości P' , w' , τ' i P'' , w'' , τ'' ; prawe strony są stałe. Z doświadczeń Younga, Ramsaya, Batelliego, Amagata i Ausdella — p. Meyer oblicza wartości $(p_k' - P')$, $(T_k' - \tau')$ i $(v_k' - w')$ dla 28 ciał, także: $(p_k'' - P'')$, $(T_k'' - \tau'')$ i $(v_k'' - w'')$ dla fluorobenzolu; następnie metodą przesuwania równoległego znajduje, ile wynosi lewa strona równań (101) i (102), wykreśliwszy poprzednio krzywe zależności $(p_k' - P')$ od $(T_k' - \tau')$ i $(v_k' - w')$ od $(T_k' - \tau')$. Ponieważ dane krytyczne są znane, obliczyć łatwo wielkości p_0' , v_0' i T_0' .

Przy przesuwaniu krzywych zależności:

$$(103) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_k' - P' = H_0(T_k' - \tau'), \\ v_k' - w' = G_0(T_k' - \tau'), \end{array} \right.$$

wykreślonych dla różnych ciał w celu otrzymania koincydencji z krzywymi fluorobenzolu:

$$(104) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_k'' - P'' = H_0(T_k'' - \tau''), \\ v_k'' - w'' = G_0(T_k'' - \tau''), \end{array} \right.$$

(212)

okazało się, że krzywe jak najlepiej padają jedna na drugą, co można uważać za stwierdzenie równań (18) i (98). Rezultaty obliczeń p_0 wykazują, że jest ono dla wszystkich ciał równe zeru. T_0 i v_0 podaję w następującej tablicy. Należy zauważyć, że p. Meyer obliczała nie właściwe objętości v_k , v_0 , mierzone w cm^3 na gram, ale objętości cząsteczkowe Mv_k i Mv_0 .

Ciało	$T_k - T_0$	T_0	$M(v_k - v_0)$	Mv_0	M
Fluorobenzol	559.55	0	270.5	0	95.8
Chlorobenzol	631.2	+ 1.1	306.7	-1.0	112.2
Bromobenzol	669.7	+ 0.3	322.8	-1.4	156.6
Jodobenzol	721.1	- 0.1	348.9	-1.0	203.4
Benzol	572.19	-10.69	257.1	-0.8	77.84
Czterochlorek węgla .	573.41	-17.2	275.8	-0.2	153.45
Chlorek cyny	586.69	+ 5.01	353.3	-2.9	259.3
Eter	462.13	+ 5.27	282.9	-1.5	73.84
Pentan normalny . . .	471.19	- 1.0	309.4	-0.2	71.85
Izopentan	468.4	- 7.6	305.3	+1.2	"
Hexan	495.3	+12.5	367.2	-0.9	85.82
Heptan	511.67	+28.23	428.8	-2.4	99.79
Mrówczan metylu . . .	485.62	+ 1.38	173.1	-1.8	59.86
Mrówczan etylu	499.19	+ 9.11	230.9	-2.5	73.83
Octan metylu	487.23	+19.47	229.8	-3	"
Mrówczan propylu . . .	518.49	+19.36	286.6	-2.9	87.8
Octan etylu	491.61	+31.49	288.2	-3.2	"
Propionian metylu . . .	502.25	+28.15	283.5	-2.4	"
Octan propylu	508.86	+40.34	347.9	-4.5	101.77
Propionian etylu	506.35	+39.55	347.4	-4.6	"
Masła metylu	517.45	+36.8	342.7	-3.8	"
Izomasła metylu	508.46	+32.09	340.2	-2.9	"
Bezwodnik węglowy . .	314.88	-10.53	93.704	+1.1	44
Alkohol metylowy . . .	436.11				
Alkohol etylowy	429.54				
Alkohol propylowy . . .	456.72				
Kwas octowy	534.76				
Dwusiarczek węgla . . .	586.27	-40.2	222.09	-20.6	76
Woda	605				
Chlorowódor	346.67	+32.3			36.5

P. Meyer sprawdza jeszcze o ile wartości T_0 , v_0 i p_0 odpowiadają warunkom (99) i (100). Wartości θ różnych ciał okazują się jednakowe w znacznym przybliżeniu przy jednakowym Π ; podobnie wartości ψ . Wyjątek stanowią jedynie alkohole i kwas octowy. Niestosowanie się tych

(213)

ciał do ogólnego prawa objaśnia autorka tem, że ulegają zmianom składu.

Tablica zależności $\theta = \frac{T_k - \tau}{T_k - T_0}$ od $\Pi = \frac{P}{p_k}$ jest następująca:

Przy $\Pi = 0.05898$	0.01180	0.02241	0.04423	0.14745	0.2064	0.5898	0.7373	0.8257
Ciało	Wartości θ							
Fluorobenzol	0.4277	0.3946	0.3600	0.3173	0.2229	0.1908	0.0712	0.0421
Chlorobenzol	0.4283	0.3953	0.3603	0.3170	0.2216	0.1898	0.0714	0.0421
Bromobenzol	0.4285	0.3953	0.3599	0.3169	0.2224	0.1911		
Jodobenzol	0.4282	0.3951	0.3598	0.3169				
Benzol	0.4270	0.3936	0.3595	0.3173	0.2233	0.1911	0.0716	0.0428
Czteroch. węgla	0.4272	0.3935	0.3595	0.3174	0.2234	0.1916	0.0718	0.0422
Chlorek cyny	0.4273	0.3944	0.3596	0.3172	0.2231	0.1911	0.0719	0.0426
Eter	0.4272	0.3947	0.3597	0.3170	0.2226	0.1908	0.0731	0.0437
Pentan normal.	0.4283	0.3952	0.3596	0.3170	0.2226	0.1905	0.0721	0.0426
Izopentan	0.4270	0.3950	0.3595	0.3170	0.2231	0.1901	0.0723	0.0427
Hexan	0.4291	0.3953	0.3600	0.3171	0.2224	0.1902	0.0708	0.0418
Heptan	0.4313	0.3970	0.3610	0.3179	0.2216	0.1894	0.0702	0.0413
Mrówcz. metylu	0.4272	0.3941	0.3597	0.3171	0.2228	0.1909	0.0723	0.0427
Mrówcz. etylu	0.4278	0.3944	0.3596	0.3170	0.2224	0.1909	0.0718	0.0423
Octan metylu	0.4309	0.3960	0.3602	0.3170	0.2219	0.1902	0.0713	0.0421
Mrówcz. propylu	0.4297	0.3961	0.3609	0.3179	0.2230	0.1911	0.0711	0.0420
Octan etylu	0.4314	0.3975	0.3617	0.3173	0.2220	0.1899	0.0702	0.0413
Propion. metylu	0.4308	0.3960	0.3612	0.3173	0.2220	0.1899	0.0706	0.0416
Octan propylu	0.4318	0.3979	0.3616	0.3174	0.2214	0.1891	0.0694	0.0406
Propion. etylu	0.4317	0.3975	0.3618	0.3179	0.2214	0.1891	0.0695	0.0408
Maslan metylu	0.4319	0.3981	0.3614	0.3173	0.2214	0.1890	0.0700	0.0412
Izomasł. metylu	0.4309	0.3969	0.3614	0.3175	0.2218	0.1894	0.0699	0.0410
Bezw. węglowy							0.0713	0.0419
Dwusiar. węgla	0.4275	0.3947	0.3602	0.3179	0.227			
Woda	0.4306		0.3589					
Alkohol metyl.	(0.4665)	(0.4058)	(0.3670)	(0.3203)	0.2224	0.1887	0.0728	0.0420
Alkohol etyl.	(0.4372)	(0.4007)	(0.3627)	0.3178	0.2209	0.1888	0.0707	0.0418
Alkohol propyl.	(0.4371)	(0.3929)	(0.3572)	0.3142	0.2211	0.1889	0.07.5	0.0427
Kwas octowy	(0.4402)	(0.7033)	(0.3652)	(0.3188)	(0.2190)	0.1866	0.0703	0.0416

Badania p. Meyer tracą na doniosłości, z powodu, że ciała, o których dowodzi, iż podlegają prawu wyrażonemu przez (18) i (96), stosują się do samego prawa van der Waalsa, musieliśmy je zaliczyć do jednej głównej grupy ciał, w obrębie której prawo van der Waalsa sprawdza się dokładnie. Do tej grupy nie należał jedynie CO_2 , którego liczby jednak obejmują w tablicy p. Meyer okolice najbliższą punktu krytycznego, CS_2 ,

którego krzywa jest identyczna z krzywą chlornu, a więc niedaleko odbiega od grupy benzolu i eteru. Są to zdobycze zbyt małe, ażeby mogły przekonać, iż prawo stanów odpowiednich, wyrażone przez równania (18) i (96), jest bliższe prawdy, aniżeli prawo stanów odpowiednich w pierwotnej postaci, wyrażone przez (18) i (93). Co do sposobu rozumowania autorki, wydaje się on trafny, nie bowiem nie usprawiedliwia założenia, iż punkt zerowy jest odpowiednim stanem różnych ciał. Można jednak zarzucić jej metodzie dowolność w obiorze drugiego punktu odpowiedniego p_0 , v_0 i T_0 ; nie jest on odpowiedni fizycznie na podobieństwo punktu krytycznego lub punktów Berthelota. Z tego powodu rezultaty jej badań nie mogą wyjaśnić, jaką postać matematyczną ma odpowiedniość fizyczna ciał. Metoda jej w ogóle tego wyjaśnić nie zdoła.

6. Pewne światło na zagadnienie nasze rzucił Berthelot. Jako drugi stan odpowiedni. jako początek współrzędnych wprowadza on stan najmniejszej objętości (covolume). Myśl tę podniósł już wprawdzie w roku 1897 Raveau¹⁾, twierdząc, że wydaje się mało prawdopodobnem, by stosunek objętości dwu ciał grał rolę istotną, gdyż objętość nie może nigdy zejść poniżej pewnej granicy skończonej. Byłoby racjonalniej badać zmiany objętości, począwszy od najmniejszej objętości (covolume) lub od punktu krytycznego. Berthelot zastosował tę uwagę i do temperatury. Autor ten zaznacza²⁾, że do prawa stanów odpowiednich należy wnieść tę poprawkę, że objętości i temperatury zredukowane nie tylko należy mierzyć jednostkami dla każdego ciała specjalnemi, mianowicie objętością i temperaturą krytyczną, ale nadto należy rozpoczynać mierzenie od pewnych, właściwych każdemu ciału najmniejszych objętości v_m i temperatur najmniejszych T_m . Co do ciśnień, doświadczenia nad ciśnieniami słabymi dowodzą, że należy je liczyć od zera. Jest to zgodne z wynikami obliczeń p. Meyer. Równania, wyrażające charakter redukcji, mają według Berthelota postać następującą:

$$(105) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{p'}{p_k'} &= \frac{p''}{p_k''} = \pi, \\ \frac{v' - v_m'}{v_k' - v_m'} &= \frac{v'' - v_m''}{v_k'' - v_m''} = \gamma, \\ \frac{T' - T_m'}{T_k' - T_m'} &= \frac{T'' - T_m''}{T_k'' - T_m''} = \vartheta. \end{aligned} \right.$$

Berthelot próbował³⁾ obliczyć v_m i T_m dla różnych ciał.

¹⁾ „La loi des états correspondants... etc“.

²⁾ „Sur la loi des états correspondants“. Com. Ren. 1900, t. CXXXI, str. 175—178.

³⁾ „Sur le volume minimum des fluides“. Com. Ren. 1900, t. CXXX, str. 175.

Wobec braku dokładnych metod wyszukiwania tych wielkości, sprawdzenie, o ile stosunki (105) odpowiadają rzeczywistości, wydaje się trudnem.

Ponieważ jednak jest prawdopodobne, że zależność między temperaturami i objętościami stanów odpowiednich istnieje taka, jaką wskazują wzory (94) i (97), ciśnienia zaś stosują się do (93), że zatem równanie charakterystyczne gazów posiada nie 3 lecz 5 parametrów, przeto znacznej wagi nabierają studia nad stanami „odpowiednimi fizycznie”, na które zwrócił uwagę Berthelot: wyznaczenie wartości elementów tych stanów i sprawdzenie, o ile spółrzędne stanów takich odpowiadają warunkom (94) i (97), powinno być zadaniem przyszłych badaczy.

Kraków, w kwietniu 1905 r.

UEBER DIE van der WAALS'SCHE HYPOTHESE DER ÜBEREINSTIMMENDEN ZUSTÄNDE.

Die Hypothese von van der Waals ist unabhängig von der charakteristischen Gleichung, welche seinen Namen trägt, obwohl sie auf Grund dieser Gleichung gefunden wurde. Die charakteristische Gleichung von van der Waals hat sich als unrichtig erwiesen; nichtsdestoweniger könnte seine Hypothese streng richtig bleiben, wenn sie nur durch das experimentelle Material der modernen Physik bestätigt wäre. Theoretisch bewies Meslin, dass die Waals'sche Hypothese eine notwendige Folge des gegenseitigen Zusammenhanges zwischen Druck, Volumen und Temperatur der Fluida wäre, wenn die Sicherheit existierte, die charakteristische Gleichung habe nicht mehr als drei Parameter. Da uns aber Beweise darüber mangeln, blieb die experimentelle Prüfung der Hypothese notwendig.

Solche Prüfungen wurden von mehreren Forschern unternommen. Es beschäftigte sich damit van der Waals selber, Mathias, Amagat, Raveau u. A., aber erst Young und nach ihm Frau Meyer wandten richtige Methoden zur Prüfung an und zogen eine genügende Anzahl Beobachtungen und Versuche ins Prüfungsgebiet hinein; nach ihnen erwies sich die Hypothese unhaltbar, obwohl der Grad der Abweichungen unbestimmt blieb, so dass man geneigt sein könnte, die letzteren den Ungenauigkeiten der Versuche zuzuschreiben.

Aus der Gesamtheit dieser Prüfungen ergab sich, dass einige Stoffe ganz gut miteinander hinsichtlich der Waals'schen Hypothese übereinstimmen, während sie von anderen Stoffen stark abweichen. Nun lag der Gedanke nahe, alle Stoffe in Gruppen zu theilen, innerhalb welcher die reducierte charakteristische Gleichung identisch, darnach auch die Hypothese der übereinstimmenden Zustände streng richtig wäre. Versuche eine solche Classification durchzuführen unternahmen Young, Mathias, Happel.

Der Verfasser, sich auf die vorigen Prüfungen stützend, kam zur Ueberzeugung, dass die allein massgebende Prüfung, inwieweit die Hypothese der übereinstimmenden Zustände richtig sei und wie sich darnach die Stoffe classificieren lassen, darin bestände all das bisjetzt bekannte Versuchsmaterial graphisch zu veranschaulichen in der Form von reducierten charakteristischen Curven; mehr oder weniger gute Uebereinstimmung der letzteren würde uns über beides Aufschluss geben.

Als „medium comparationis“ wählte der Verfasser die Dampfdruck-curve, weil einerseits die kritischen Temperaturen und Drücke viel sicherer sind, als die betreffenden Volumina, andererseits Daten über die Abhängigkeit der Dampfdrücke von der Temperatur am zahlreichsten sind.

Die Genauigkeit bei der graphischen Darstellung reicht bis zur 3-ten Decimalstelle nach dem Komma der decimalen Brüche; dieselbe entspricht nahezu der Genauigkeit der Young'schen Versuche. Der Verfasser hielt sie für eine genügende, weil die Experimente anderer Forscher, soweit er weiss, nicht genauer als die von Young sind.

Es handelte sich vor allem darum, zu versuchen, wie sich die Gestalt der reducierten Dampfdruckcurve eines und desselben Stoffes bei der Aenderung der Werte von kritischen Daten ändert. Zu diesem Behufe nahm der Verfasser bei denselben Daten über die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur verschiedene kritische Daten eines und desselben Stoffes nach verschiedenen Autoren und berechnete jedesmal die reducierte Dampfdruckcurve. Zunächst wurden auf diese Weise drei reducierte Dampfdruckcurven des Benzols berechnet und gezeichnet, wobei man die kritischen Daten nach Young, Zajoncowski und Ramsay benutzte, indem alle übrigen nach Young genommen wurden.

Die dargestellten Curven des Benzols zeigten unten einen gemeinsamen Ursprung und stufenweise immer grössere Tendenz nach aufwärts auseinanderzugehen. Im Allgemeinen behalten die Curven eine ähnliche Gestalt bei. Es zeigte sich nunmehr, dass nur die Young'schen kritischen Daten mit seinen Daten über Dampfdrücke im Einklang sind, nicht aber die von Zajoncowski und Ramsay, weil nur die nach den ersten gezeichnete Reducionscurve gegen den kritischen Punkt hinstrebt, wo $H=1$ und $\theta=1$ ist, dagegen die beiden anderen die H -Achse viel tiefer schneiden.

Solche Curven, welche sich nicht gegen den kritischen Punkt in stetiger Weise richten, bei welchen also die kritischen Daten mit denen über die Dampfdrücke nicht übereinstimmen, nannte der Verfasser *abnormale* reducierte Dampfdruckcurven.

Die zweite vorbereitende Untersuchung des Verfassers bestand darin, zu prüfen, wie sich die Gestalt der reducierten Dampfdruckcurven ändert, wenn wir zwei verschiedene, von zwei Forschern stammende, aber beide normale Datensysteme zur Berechnung benützen. Als typisches Untersuchungsobjekt nahm der Verfasser die Dampfdruckcurve des Aethers. Das eine Datensystem stammte von Young und Ramsay, das andere von Batelli. Beide Curven erwiesen sich als unten und oben zusammen fallend, am meisten in der Mitte gegen den Punkt der grössten Krümmung abweichend; die Gestalt der Curven war nicht in dem Grade ähnlich, wie im ersten Falle.

Beide Fälle unterzog der Verfasser einer besonderen Prüfung, weil sie samt einigen Combinationen unter ihnen alle möglichen Abweichungen von der typischen Gestalt der reducierten Dampfdruckcurve erschöpfen,

welche man der Ungenauigkeit der Versuche zuschreiben konnte. Wenn ausserdem Abweichungen vorhanden wären, müsste man dafür die Hypothese selbst verantwortlich machen.

Die zur Darstellung reducierter Dampfdruckcurven nöthigen Berechnungen führte der Verfasser theils selber durch, theils benutzte er die Berechnungen von Young, van der Waals, Estreicher und Happel. Insgesamt zeichnete er Dampfdruckcurven von 53 Stoffen, theils Gasen, theils Flüssigkeiten und benutzte dabei alle ihm bekannten Daten über Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur d. h. die von Young, Ramsay, Batelli, Regnault, Cailletet, Faraday, Pictet, Blümcke, Zajoncowski, Knietzsch, Anodell, Villard, Olszewski, Travers, Senter, Jacquerod, Fischer, Alt, Collie, Chappuis, Rivière u. A..

Leider nicht alle Daten konnte man zur Darstellung von reducierten Dampfdruckcurven verwerten, da einige so ungenau waren, dass sich keine stetige Curve formierte. Dies war der Fall bei den Daten Olszewski's für Selenwasserstoff, Metan und Propan. Hainlen's für Propan, Wróblewski's für Sauerstoff und Stickstoff, Faraday's für Ammoniak und Villard's für Äthylen.

Die Resultate seiner Berechnungen sammelt der Verfasser in einer Reihe von Tabellen, auf Grund welcher er dann auf zwei grossen Figuren die Curven graphisch repräsentiert. Die zur genannten Arbeit gehörige Fig. 5 enthält nur diejenigen Curven, deren Verlauf mehr charakteristisch war.

Die graphische Darstellung reducierter Curven zeigte erstens, dass keineswegs alle untersuchten Stoffe eine gemeinsame Curve besitzen, zweitens ergab dieselbe gewisse Grundlagen zur Classification der Stoffe, obwohl nicht so strenge und absolute, wie man erwarten konnte.

Die reducierten Dampfdruckcurven gehen nicht nur nach oben hin aneinander, was man durch nicht passend angenommene kritische Daten erklären könnte, lassen nicht nur eine mehr oder weniger breite Strecke zwischen einander an der Stelle der grössten Krümmung, was man der Ungenauigkeit der Versuche über die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur zuschreiben könnte, sondern beginnen auch keineswegs an derselben Stelle, was sich nicht mehr durch experimentelle Fehler erklären lässt und beweist, dass das Gesetz der übereinstimmenden Zustände nicht streng richtig ist.

Da dieser wichtige Schluss aus dem Satze folgt, dass bei verschiedenen kritischen Daten eines und desselben Stoffes die Curven unten nicht auseinander weichen, und derselbe sich auf der einzigen Untersuchung des Benzols stützt, so dass er als nicht genügend begründet erscheinen könnte, beschloss der Verfasser ihn noch theoretisch zu prüfen. Die Prüfung ergab,

dass der Satz für alle Stoffe streng richtig ist mit Ausnahme derer, welche eine sehr niedrige kritische Temperatur (wie z. B. Wasserstoff: $T_k = 32^\circ$) haben. Für solche muss eine Extra-Untersuchung durchgeführt werden.

Die Thatsache, dass bei niedrigen Drücken der gemeinschaftliche Anfang unten fehlt, dient als Basis für die Classification der Stoffe. Stoffe, deren Curven an derselben Stelle unten beginnen, darf man in eine und dieselbe Gruppe einschliessen, wenn nur ihre Richtung die gleiche ist und wenn sie sich im kritischen Punkte oben treffen. Man kann einen Stoff auch noch zur selben Gruppe zuzählen, wenn sogar das obere Ende seiner Curve von der normalen Richtung der Gruppe abweicht, da die Curve dann abnormal sein kann; sie muss aber in diesem Falle solche Gestaltsanalogien mit der Normalcurve aufweisen wie die zwei abnormalen Curven des Benzols mit seiner Normalen.

Auf diese Weise lassen sich die untersuchten Stoffe in drei grosse Hauptgruppen und einige kleinere Gruppen theilen; ausserdem weichen einige Stoffe durch die Gestalt ihrer Curven von den Haupttypen so ab, dass man sie total sonderstellen muss.

Unter den letzteren zeigt der Wasserstoff eine am meisten abweichende Richtung und einen am weitesten nach links verschobenen Anfang. Man könnte diese Abnormität durch die niedrige kritische Temperatur erklären, aber eine nähere Untersuchung darüber ergibt, dass dieser Umstand sogar bei falsch angenommenen kritischen Daten nicht eine solche Verschiebung der reducierten Dampfdruckcurve des Wasserstoffs hervorgerufen könnte, dass sie mit anderen zusammenfalle.

Aus dem Zusammenstellen der Curven aller dieser 53 Stoffe kann man die allgemeine Folge ziehen, dass die Classification der Stoffe nach Gruppen, innerhalb welcher das van der Waals'sche Gesetz streng richtig wäre, auf keine Weise scharf werden kann, dass es bindende Glieder zwischen den Gruppen giebt. Näheres über die Frage, ob eine solche Classification überhaupt einen Sinn hat, könnte vielleicht eine Darstellung der Anfänge der Curven im grösseren Masstabe ergeben; leider haben wir bis jetzt sehr wenige Daten über die Dampfdrücke der Stoffe, in erster Linie der interessantesten, bei niedrigen Temperaturen.

Obwohl aber das Waals'sche Gesetz nur innerhalb gewisser Gruppen von Stoffen richtig ist, also keine allgemeine Gültigkeit besitzt, behält die Conception der übereinstimmenden Zustände ihren allgemeinen Charakter. Denn es giebt Merkmale im thermodynamischen Verhalten der Stoffe, welche auf eine strenge Uebereinstimmung in gewissen Zuständen hinweisen.

Die ähnliche Gestalt der Isothermen aller Stoffe auf den Diagrammen von Andrews; die Thatsache, dass auf den Isothermen, die tieferen Temperaturen, als die kritische, entsprechen, drei verschiedene Theile exi-

stiren und zwar: 1) homogene Flüssigkeit, 2) das System zweier Phasen der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes, 3) der überhitzte Dampf (eine Erscheinung, die sich bei allen Stoffen ohne Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung wiederholt); ferner die Existenz der Grenzlinien, der Dampfdrucklinien, überhaupt der Verflüssigungslinien von ähnlicher Gestalt auf der Isothermenfläche aller Stoffe, dann die sehr charakteristische Stellung des kritischen Punktes, welcher analytisch als Punkt-Maximum der Grenzcurve definiert werden kann oder als Wendepunkt solcher Isotherme (der kritischen), welche im letzteren eine zur Abscissenachse parallele Tangente besitzt; endlich die ganz analoge Gestalt der stetigen Isothermen oberhalb des kritischen Punktes bei allen Stoffen; all das wies auf eine gewisse Uebereinstimmung der Zustände bei verschiedenen Stoffen hin.

Die Hypothese von James Thomson, welche dadurch eine neue Verallgemeinerung brachte, dass sie annahm, es existiere kein principieller Unterschied zwischen den Isothermen oberhalb und unterhalb des kritischen Punktes, dehnte den Begriff von Analogie im Verhalten der Stoffe weit aus.

Einen weiteren Schritt in dieser Beziehung bildete die empirische Bestätigung dieser Hypothese auf indirectem Wege, was wir zu den Verdiensten von Ramsay und Young rechnen.

Die Entdeckung weiterer Analogien verdanken wir Amagat und Wróblewski, die die Existenz der Minimum-Curve von Product ($p v$) bewiesen und einen Maximum-Punkt auf derselben fanden, welcher ebenso charakteristisch ist wie der kritische Punkt.

Eine ganze Reihe charakteristischer Curven und Punkte entdeckte in neuerer Zeit Berthelot und vermehrte somit reichlich die Zahl der Analogien im thermischen Verhalten der Stoffe. Der Bereich dieser Analogien ist viel (10-fach ungefähr) umfassender, als derjenige, welchen wir auf den Andrews'schen Diagrammen kennen gelernt haben.

Diese neuentdeckten Thatsachen beweisen die Existenz einer Analogie im thermodynamischen Verhalten verschiedener Stoffe in gewissen klar bestimmten Zuständen. Solche Zustände verdienen wohl den Namen: „übereinstimmende“. Ihre Uebereinstimmung lässt sich mit Hilfe von Gleichungen ausdrücken, welche auf unzweideutige Weise die thermodynamischen Variablen: p, v, T binden und somit die Bedingungen der Entstehung solcher Zustände bestimmen.

Aber am deutlichsten tritt die Uebereinstimmung durch die physikalische Aehnlichkeit solcher Zustände hervor, wie z. B. bei dem kritischen Punkte. Deshalb nennen wir sie physikalisch übereinstimmende Zustände. Die Existenz solcher physikalischer Uebereinstimmung ist eine geprüfte Thatsache. Wir kennen aber die Natur dieser Uebereinstimmung

nicht, wir wissen nicht, was für Abhängigkeit die Elemente einzelner Zustände verbindet, die im obigen, physikalischen Sinne übereinstimmend sind.

Sicher ist nur, dass diese Abhängigkeit keine einfache Proportionalität zu den Elementen bekannter, physikalisch übereinstimmender Zustände ist, wie z. B. des kritischen Zustandes.

Um diese Abhängigkeit analytisch definieren zu können, muss man sehr wahrscheinlich noch eine zweite Serie übereinstimmender Elemente hinzuziehen und die Elemente: p, v, T nicht von der absoluten Null messen, sondern von einem der übereinstimmenden Punkte auf der Isothermenfläche. Zu solcher Idee kam Brillouin; Fran Meyer führte diesbezügliche Berechnungen durch, jedoch ohne sicheren Erfolg und bei willkürlicher Annahme des zweiten, übereinstimmenden (nicht physikalisch) Punktes; als offener Freund dieser Idee bekannte sich Berthelot.

Ein Hinderniss auf dem Wege zur gründlichen Prüfung des Gesetzes von übereinstimmenden Zuständen in dieser neueren Gestalt bildet der Mangel an Versuchen über die Elemente der physikalisch übereinstimmenden Zustände.

Solange wir keine Daten über charakteristische Punkte haben, bleibt die Hypothese der übereinstimmenden Zustände eine offene Frage.

G. MITTAG-LEFFLER,

O PRZEDSTAWIENIU ANALITYCZNEJ JEDNOZNACZNEJ GAŁĘZI FUNKCYI ANALITYCZNEJ.

NOTA CZWARTA. ¹⁾

Zagadnienia, rozstrząsane przeze mnie w poprzedzających częściach tej rozprawy ²⁾, dają się sprowadzić do jednego źródła, którem jest problemat, postawiony przez Abela w dzienniku Crellego (2, str. 286) ³⁾.

¹⁾ Patrz Prace mat.-fizycz., t. 16, str. 157—232.

²⁾ Po ogłoszeniu Noty trzeciej, pojawiły się następujące prace, mające związek z niniejszą rozprawą:

Z. G. de Galdeano. Estudios de critica y pedagogia matematica. Zaragoza 1900, p. 133. C. A. Dell' Agnola. Sulle serie di polinomi che rappresentano un ramo di funzione analitica monogena (Annali di mat. (3) 6. 1901, p. 227). E. Borel. Sur les series de polynomes et de fractions rationnelles (Acta math. 24. 1901, p. 309). C. A. Dell' Agnola. Sulle serie di polinomi (Atti del R. Ist. Veneto 60, parte 2. 1900—01, p. 171). E. Borel. Leçons sur les series divergentes. Paris 1901. Chap. IV, p. 156—182. S. Pincherle — U. Amaldi. Le operazioni distributive e loro applicazioni all'analisi. Bologna 1901 §§ 99, 214, 215. E. Lindelöf. Sur le prolongement analytique (Bull. de la Soc. math. de France. 29. 1901, p. 157). J. Hadamard. La serie de Taylor et son prolongement analytique (Scientia № 12. 1901. Chap. VI, pp. 50, 63, 85, 89, 91, 98). G. Vivanti. Teoria delle funzioni analitiche. Milano 1901, pp. 275, 279—304. E. Phragmén.

Sur le domaine de convergence de l'intégrale infinie $\int_0^{\infty} F(ax)e^{-a} da$ (C. R. 10 juin 1901).

Lucius Hann: Über Borels Verallgemeinerung des Grenzbegriffes (Monatshefte für Math. u. Phys. 12. 1901). I. Fredholm. Sur la méthode de prolongement analytique de M. Mittag-Leffler (Ofvers. af. K. Vet.-Akad. förh. 1901). P. Painlevé. Sur le développement des fonctions analytiques en série de polynomes (C. R. 7 juillet 1902). Patrz także artykuły G. Mittag-Lefflera: Ueber eine Verallgemeinerung der Taylor'schen Reihe (Gött. Nachr. 1900), On multiply infinite series and on an extension of Taylor's series (Proc. of London Math. Soc. 32. 1900), Analytische Darstellung monogener Functionen von mehreren unabhängigen Veränderlichen (Jahresb. d. deutsch. Math. Ver. 9. 1901), Sur une formule de M. Fredholm (C. R. 25 mars 1901), Sur la série de Bernoulli (C. R. 10 juin 1901), Un critère pour reconnaître les points singuliers de la branche uniforme d'une fonction monogène (C. R. 12 août 1901), Sur le terme complémentaire d'un développement de la branche uniforme d'une fonction monogène dans le cas où ce développement possède un étoile de convergence (Ofvers. af. K. Vet.-Akad. förh. 1901).

³⁾ Oeuvres, Nouvelle édition (Sylow et Lie) 1, p. 618.