

NAPRĘŻENIE ZWILŻAJĄCE DZIAŁAJĄCE NA PĘCHERZYK PAROWY W CZASIE WRZENIA

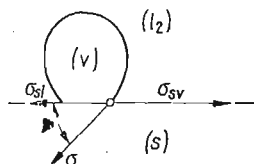
BOGUMIŁ BIENIASZ (RZESZÓW)

1. Oznaczenia

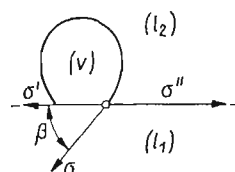
- a stała w równaniu van der Waalsa,
 b jw,
 B współczynnik wirialny w termicznym równaniu stanu gazu van der Waalsa,
 D pozioma średnica elipsoidy,
 D_0 zastępcza średnica pęcherzyka,
 D_p średnica przylegania pęcherzyka,
 g przyspieszenie ziemskie,
 h pionowa średnica elipsoidy,
 l wymiar charakterystyczny; $l = [\sigma/g(\rho' - \rho'')]^{1/2}$,
 M masa cząsteczkowa,
 M_z zastępcza masa cząsteczkowa,
 p ciśnienie,
 q strumień cieplny,
 R uniwersalna stała gazowa,
 T temperatura,
 T_k temperatura krytyczna,
 T_s temperatura nasycenia,
 \tilde{V}_k molowa objętość krytyczna,
 y_{H_2O} udział molowy nasyconej pary wodnej w mieszaninie z powietrzem i nasyconą parą cieczy (I_2),
 y_{I_2} udział molowy nasyconej pary cieczy (I_2) w mieszaninie z powietrzem i nasyconą parą wilgoci,
 y_p udział molowy powietrza w mieszaninie z nasyconą parą wilgoci i cieczy (I_2),
 β średni kąt przylegania,
 ρ gęstość,
 ρ_g gęstość powietrza nasyconego parą cieczy niżej wrzącej (I_2) i parą wilgoci w temperaturze 20°C,
 ρ_{I_1} gęstość fazy (I_1),
 ρ_{I_2} gęstość fazy (I_2),
 σ napięcie powierzchniowe na granicy fazy ciekłej (I_2) i gazowej (v) w temperaturze 20°C,
 σ_s jw, w temperaturze nasycenia,
 σ_{sl} napięcie powierzchniowe na granicy fazy stałej (s) i ciekłej (I_2),
 σ_{sv} napięcie powierzchniowe na granicy fazy stałej (s) i gazowej (v),
 σ' napięcie powierzchniowe na granicy fazy ciekłej (I_1) i (I_2) w temperaturze 20°C,
 σ'' napięcie powierzchniowe na granicy fazy ciekłej (I_1) i gazowej (v) w temperaturze 20°C,
 z naprężenie zwilżające.

2. Sformułowanie problemu

W czasie wrzenia pęcherzykowego działają na pęcherzyk następujące siły: wyporu, oporu, bezwładności i siły powierzchniowe. Przy obniżonym ciśnieniu można, ze względu na duże średnice zastępcze pęcherzy, pomijać siły powierzchniowe. Natomiast przy ciśnieniach rzędu ciśnienia barometrycznego i wyższych, siły powierzchniowe odgrywają decydującą rolę. Mówiąc o siłach powierzchniowych mamy na myśli siły od napięć powierzchniowych i siły przylegania cząsteczek. Te ostatnie z reguły zaniedbywano, co prowadziło do układu sił na granicy trzech faz, pochodzących wyłącznie od napięć po-



Rys. 1



Rys. 2

wierzchniowych, co dla stałej powierzchni grzejnej przedstawiono na rys. 1. Z warunku równowagi otrzymuje się:

$$(2.1) \quad \sigma \cos \beta + \sigma_{sl} = \sigma_{sv}.$$

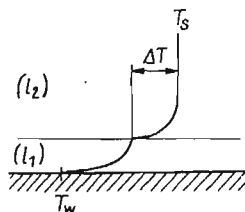
Doświadczalne potwierdzenie tej zależności jest bardzo trudne do uzyskania ze względu na występujące w niej napięcia powierzchniowe σ_{sv} oraz σ_{sl} . Jeśli natomiast zastąpi się fazę stałą (s) przez fazę ciekłą (l_1), co przedstawiono na rys. 2, to

$$(2.2) \quad \cos \beta = \frac{\sigma'' - \sigma'}{\sigma}.$$

Autor sprawdził powyższą zależność doświadczalnie.

Przy doborze cieczy kierowano się następującymi wymaganiami:

- a) temperatura nasycenia fazy ciekłej (l_1) musiała być znacznie wyższa (ciecz wyżej wrząca) niż dla fazy (l_2) (ciecz niżej wrząca),



Rys. 3

- b) gęstość fazy (l_1) musiała być większa niż gęstość fazy (l_2),
- c) użyte ciecze nie mogły mieszać się wzajemnie,
- d) ciecze musiały być trwałe.

Pomiary przeprowadzono dla pięciu przypadków, których zestawienie zawiera tablica 1.

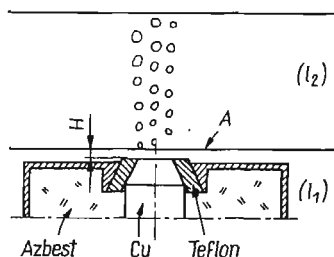
Tablica 1

Przy- padek	Faza (l_1)	Faza (l_2)				
		Nazwa cieczy	T_s [°C]	ρ_{20} [kg/m ³]	T_k [°C]	V_k [m ³ /kmol]
1	Wodny roztwór CaCl ₂	Cykloheksan	81	779		
2	j.w.	<i>n</i> -Heksan	69	659		
3	j.w.	1-Chlorek butylu	78	884	265	0,289
4	j.w.	cis-2-Penten	37	655	201	0,253
5	Woda destylowana	<i>n</i> -Pentan	36	627		

Wymaganie dotyczące temperatury nasycenia wynika z rysunku 3. Otóż temperatura nasycenia fazy (l_1) musiała być większa od temperatury nasycenia fazy (l_2) o co najmniej $T_w - T_s$. W przeciwnym razie bąble, odrywające się od stałej powierzchni grzejnej, spowodowałyby zaburzenia deformujące założony poprzednio model układu sił. Możliwość użycia wody była zatem ograniczona. W zasadzie stosowano wodny roztwór CaCl₂, którego temperatura nasycenia wynosiła około 130°C ($\rho_{20} = 1390$ kg/m³).

3. Przebieg i wyniki pomiarów kątów przylegania

Kąty przylegania zmierzono stosując filmowanie. W tym celu zbudowano stanowisko, umożliwiające realizację stacjonarnego, nasyconego wrzenia pęcherzykowego w zbiorniku, przy ciśnieniu barometrycznym. Zastosowano zbiornik prostopadłościenny o wy-



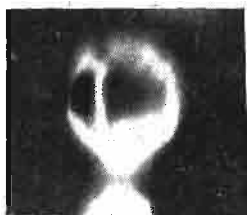
Rys. 4

miarach podstawy 135 mm × 135 mm i o wysokości 165 mm. Ciepło dostarczano do powierzchni grzejnej za pomocą miedzianego pręta (rys. 4) poprzez warstwę cieczy wyżej wrzącej [faza (l_1)] o grubości H . Zastosowano wymiary pręta: $\varnothing 16 \times 155$ mm (średnica stałej powierzchni grzejnej: $\varnothing 10$ mm). Pręt był ogrzewany w swej dolnej części przy pomocy spirali grzejnej włączonej w obwód elektryczny o zmiennej oporności, zasilany prądem stałym o napięciu 24 V. Pomiary wykonano przy $H = 3$ i 6 mm i przy grubości

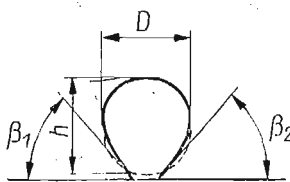
fazy (l_2) rzędu kilku centymetrów. Zakres stosowanych strumieni ciepłych był ograniczony przez temperaturę nasycenia cieczy wyżej wrzących i wynosił $(5 \div 20) \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$.

Strumienie ciepłe wyznaczano przez pomiar, w dwóch punktach, temperatur powierzchni walcowej pręta miedzianego, za pomocą termopar złożonych z materiału pręta oraz drucików konstantanowych $\varnothing 0,2 \text{ mm}$, przymocowanych do pręta elektrolitycznie. Punkty pomiarowe były umieszczone w odległości 50 mm od siebie licząc wzdłuż osi pręta, przy czym punkt położony bliżej stałej powierzchni grzejnej był od niej w odległości 20 mm. Dla zwiększenia dokładności pomiarów temperatur, druciki prowadzono w pierw wokół pręta. Termopary cechowano przez zanurzenie w ultratermostacie. Temperaturą odniesienia był punkt topnienia lodu, siłę zaś termoelektryczną mierzono za pomocą kompensatora technicznego KPT-1. Na podstawie dokładności odczytu temperatury w ultratermostacie oraz siły termoelektrycznej na zaciskach X/5 kompensatora, można ocenić, że błąd bezwzględny pomiaru temperatur powierzchni pręta wynosił $\pm 0,15^\circ\text{C}$. Przy wrzeniu *n*-pentanu na wodzie destylowanej, przy $q = 19,0 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$, temperatury walcowej powierzchni pręta wynosiły $105,0^\circ\text{C}$ oraz $114,8^\circ\text{C}$, przy temperaturze płaskiej powierzchni grzejnej $97,3^\circ\text{C}$.

Nukleacja odbywała się w obszarze ponad stałą powierzchnią grzejną pręta, na powierzchni *A* (rys. 4), będącej granicą ciekłych faz (l_1) i (l_2). Zdjęcia pęcherzyków wykonano kamerą filmową Pentaflex 16, przy szybkości 96 klatek na sekundę. Użyto przy



Rys. 5



Rys. 6

tym teleobiektywem o ogniskowej 135 mm oraz kilku pierścieni dystansowych. Dla każdego przypadku (tablica 1) wykonywano zdjęcia dla obu wartości *H* oraz dla różnych wartości strumieni ciepłych. Celem uzyskania wrzenia stacjonarnego obserwowano, czy ustaliły się temperatury mierzone na powierzchni pręta. Stosowano przesłonę segmentową 120° , co dało czas ekspozycji $1/250$ sekundy. Zdjęcia wykonywano przez szklaną ściankę zbiornika na tle ekranu, ustawionego pod kątem 45 stopni do osi optycznej obiektywu, oświetlonego równoległą wiązką światła z lampy paraboloidalnej. Jako materiału filmowego użyto czarnobiałej taśmy kinematograficznej UP-21. Wszystkie zdjęcia filmowe były wykonywane przy liniowym powiększeniu wymiarów rzeczywistych 8,13. Interesowano się obrazami, przedstawiającymi pęcherzyki na chwilę przed oderwaniem od ciekłej powierzchni grzejnej. Rys. 5 przedstawia zdjęcie (o odwróconym zaczernieniu), a rys. 6 kopię takiego pęcherzyka.

Pomiary kątów przylegania były możliwe jedynie przy niewielkich wartościach strumieni ciepłych, tzn. dla ustroju pojedynczych pęcherzyków. Dla każdego przypadku wybierano losowo po siedem pęcherzyków i sporządzono kartotekę zawierającą wyniki

pomiarów: $\beta_1, \beta_2, D, D_p, h$ oraz wyniki obliczeń β, D_0 , a także średniej bezwymiarowej średnicy zastępczej D_0/l oraz średniej bezwymiarowej średnicy przylegania D_p/l . Ponieważ nie stwierdzono zależności kątów przylegania od strumieni cieplnych, pomiary przeprowadzono w każdym przypadku dla jednej tylko wartości strumienia cieplnego. Dla każdego pęcherzyka obliczano $\beta' = (\beta_1 + \beta_2)/2$, a następnie β jako średnią arytmetyczną z siedmiu wartości β' . Wartości D_p/D_0 obliczano dla uchwycenia momentów pomiarów kątów przylegania, gdyż kąt ten jest funkcją czasu w okresie wzrostu bąbla na powierzchni grzejnej, a tym samym i stosunku D_p/D_0 . Średnicę zastępczą pęcherzyka w stanie tuż przed oderwaniem obliczano jako średnicę kuli o objętości równej objętości elipsoidy, równej objętości pęcherzyka. W związku z tym traktowano pęcherzyk jako elipsoide o pionowej osi symetrii i mierzono dwie średnice D oraz h .

Kąt przylegania (kąt jaki tworzy styczna do powierzchni pęcherzyka, w punkcie leżącym na powierzchni grzejnej, z płaszczyzną tej powierzchni) mierzono kątomierzem o wartości najmniejszej działki 0,5 stopnia (ok. 0,0067 rd). Błąd pomiaru kąta przylegania oceniono, na podstawie serii pomiarów kąta przylegania dla jednego pęcherzyka, na ok. $\pm 1,5$ stopnia ($\pm 0,0262$ rd). Wykonując pomiary kątów założono, czemu nie można

Tablica 2

Przypadek nr	l	D_0	D_0/l	D_p	D_p/l	β	D_p/D_0
	mm	mm	—	mm	—	stopni	—
1	1,64	2,1	1,3	1,0	0,6	50	0,48
2	1,52	2,0	1,3	1,1	0,7	48	0,55
3	1,49	2,2	1,5	1,7	1,1	51	0,77
4	1,54	2,4	1,6	1,5	1,0	50	0,63
5	1,54	2,2	1,4	1,2	0,8	53	0,55

zaprzeczyc na podstawie wykonanych zdjęć, że nie ma deformacji ciekłej powierzchni grzejnej przy podstawie pęcherzyka. Wyniki pomiarów zawiera tablica 2. Jest rzeczą interesującą, że średni kąt przylegania jest prawie taki sam dla wszystkich przypadków.

4. Przebieg i wyniki pomiarów napięć powierzchniowych

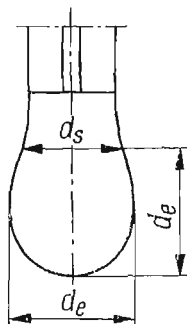
Pomiaru napięć powierzchniowych σ' i σ'' dokonano dla temperatury 20°C metodą zwisającej kropli (rys. 7). Wartość napięcia powierzchniowego oblicza się w tej metodzie ze wzoru

$$(4.1) \quad \sigma = g\Delta\rho d_e^2 \frac{1}{H},$$

w którym $1/H$ jest poprawką, zależną od wartości d_s/d_e , odczytywaną z tablicy sporządzonej przez NIEDERHAUSENA i BARTELA (por. [1], s. 42). Przy wyznaczaniu σ' , $\Delta\rho$ było

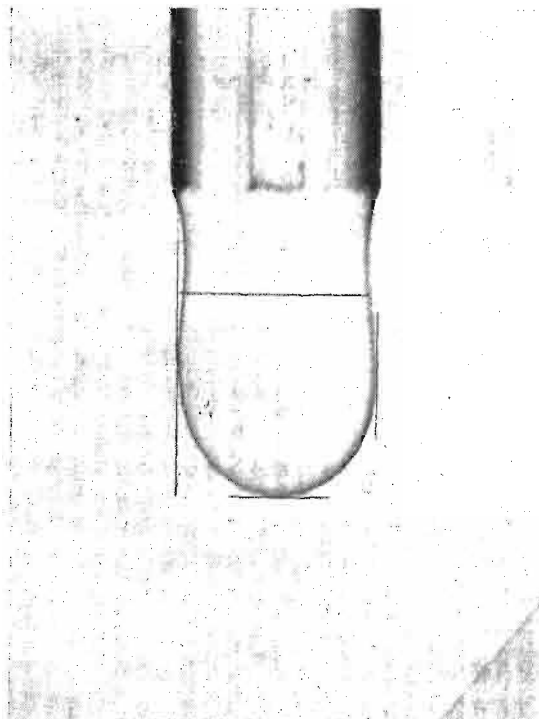
różnicą gęstości fazy (l_1) (kropla) i fazy (l_2) (otoczenie kropli), zaś przy wyznaczaniu σ'' , $\Delta\rho$ było różnicą gęstości fazy (l_1) (kropla) i mieszaniny powietrza z nasyconą parą cieczy (l_2) i wilgoci.

Celem wyznaczenia wartości wielkości wchodzących do wzoru (4.1), wykonywano zdjęcia fotograficzne kropli, wiszących u końca pionowej rurki kapilarnej o średnicy

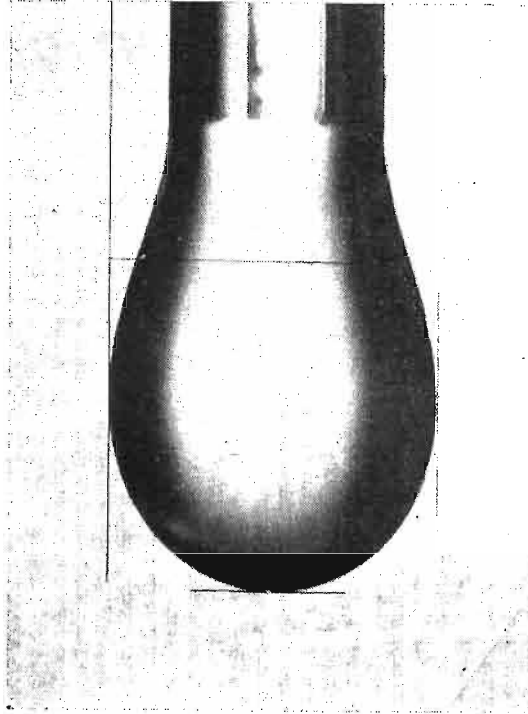


Rys. 7

zewnętrznej \varnothing 2,32 mm. Rurka miała czołową płaszczyznę szlifowaną pod kątem prostym do osi rurki i była umieszczona w naczynku prostokątnym na tle ekranu z matowej szyby, oświetlonego od tyłu równoległą wiązką światła. Używano aparatu fotograficznego Zenith 3M z pierścieniami dystansowymi.

Rys. 8. Wodny roztwór CaCl_2 cis-2-penten

W tabelicy 3 podano wyniki pomiarów i obliczeń wielkości σ' i σ'' . Potrzebne do obliczeń wartości ρ_{l_1} wzięto dla wody z tablic cieplnych, zaś dla stosowanego wodnego roztworu CaCl_2 z bezpośredniego pomiaru densymetrem uniwersalnym. Błąd bezwzględny tego pomiaru wynosił $\pm 0,5 \text{ kg/m}^3$. Wartości ρ_g obliczano orientacyjnie stosując w teorii mieszanin termiczne równanie stanu gazów doskonałych (tabl. 4), przy czym wartości ciśnień nasycenia par cieczy (l_2) w temperaturze 20°C obliczono według wzoru Riedela (por. [2], tabl. 3.2, 3.3). Można przyjąć, że błąd bezwzględny wartości ρ_g równał się \pm po-



Rys. 9. Woda destylowana, powietrze nasycone parą *n*-pentanu i parą wodną

łowie wyliczonej wartości tej wielkości. Wielkości d_e oraz d_s zmierzono na wykonanych zdjęciach fotograficznych z błędem bezwzględnym $\pm 0,2 \text{ mm}$, co stwierdzono na podstawie serii pomiarów tej samej wartości wielkości d_e . Po uwzględnieniu powiększenia, z jakim uzyskano obraz kropli na papierze fotograficznym, odpowiada to błędowi bezwzględnemu tych wielkości wynoszącemu $\pm 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. (Wartości d_e i d_s podane w tabelicy 3 są wartościami średnimi. Uzyskano je na podstawie trzech pomiarów dla każdego przypadku). Wartości ρ_{l_2} wzięto z tablic cieplnych. Można przyjąć, że zostały one wyznaczone z takim samym błędem jak ρ_{l_1} . Błąd wartości $1/H$ wynosił $\pm 0,001$. Wartości średnich kwadratowych błędów bezwzględnych obliczono na podstawie powyższych uwag metodą dokładną. Rys. 8 oraz rys. 9 są ilustracją do przeprowadzonych pomiarów napięć powierzchniowych.

Tablica 3

Przypadek nr	Pomiar σ'					Pomiar σ''							
	ϱ_{t1} kg/m ³	ϱ_{t2} kg/m ³	$10^3 \cdot d_e$ m	$10^3 \cdot d_s$ m	$1/H$	$10^3 \cdot \sigma'$ kg/s ²	$\pm \frac{\Delta\sigma'}{\sigma'} \cdot 100$ %	ϱ_g kg/m ³	$10^3 \cdot d_e$ m	$10^3 \cdot d_s$ m	$1/H$	$10^3 \cdot \sigma''$ kg/s ²	$\pm \frac{\Delta\sigma''}{\sigma''} \cdot 100$ %
1	1390	779	3,99	3,28	0,530	50,7	0,9	1	3,43	2,88	0,496	79,5	1,0
2	1390	659	3,43	2,92	0,481	40,7	1,0	2	3,10	2,70	0,450	59,0	1,1
3	1390	884	3,31	2,86	0,464	25,5	1,0	1	3,30	2,80	0,485	69,4	0,9
4	1390	655	2,31	2,16	0,371	14,4	1,6	2	2,96	2,61	0,437	52,1	1,2
5	998	627	4,39	3,52	0,561	39,6	0,9	2	3,55	2,98	0,496	61,2	1,0

Tablica 4

Przypadek nr	y_{t2}	y_{H20}	y_p	$M_z = \sum y_i \cdot M_i$	$\varrho_g = \frac{pM_z}{RT}$ kg/m ³
1	0,102		0,875	34,4	1,4
2	0,155		0,822	37,6	1,5
3	0,112	0,023	0,865	35,8	1,4
4	0,512		0,465	49,8	2,0
5	0,560		0,417	52,9	2,2

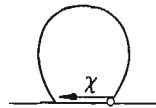
5. Obliczenie naprężeń zwilżających

W tabelicy 5 zamieszczono wyniki obliczeń prawej strony równania (2.2) na podstawie zmierzonych, przy temperaturze 20°C, wartości σ' i σ'' oraz wartości σ wziętych z tablic również dla tej temperatury. Dla porównania zamieszczono obok wartości σ_s obliczone

Tabela 5

Przypadek nr	$10^3 \cdot \sigma_s$	$10^3 \cdot \sigma$	$\frac{\sigma'' - \sigma'}{\sigma}$	$\%$
	kg/s ²	kg/s ²	—	kg/s ²
1	18,8	25,5	1,13	12,4
2	13,7	18,4	1,00	6,1
3	17,6	23,9	1,84	28,8
4	14,7	16,5	2,29	27,1
5	15,0	16,6	1,30	11,7

ze wzoru W. Ramsaya i J. Shieldsa (z powodu braku danych tablicowych, σ i σ_s obliczono dla przypadku 4 na podstawie reguły R. Eötvösa). Na podstawie otrzymanych wyników dochodzi się do wniosku, że w układzie sił działających na pęcherzyk u jego podstawy należy koniecznie uwzględnić siły międzycząsteczkowe przez wprowadzenie



Rys. 10

naprężenia zwilżającego [3]. Zakładając kierunek jego działania i zwrot jak na rys. 10 oraz stosując superpozycję (patrz rys. 2), otrzymuje się z warunku równowagi

$$(5.1) \quad \chi = \sigma'' - \sigma' - \sigma \cos \beta.$$

Obliczone stąd wartości zamieszczono w tabelicy 5.

Otrzymane wyniki należy traktować jako orientacyjne z tej przyczyny, że o ile kąt β został zmierzony dla temperatury nasycenia, to napięcia powierzchniowe σ' i σ'' zmierzono jedynie dla temperatury 20°C. Zakładając jednak, że procentowy spadek wartości napięć powierzchniowych σ' i σ'' w zakresie od temperatury 20°C do temperatury T_s jest taki sam dla tych napięć jak dla napięcia powierzchniowego σ , otrzymuje się

$$(5.2) \quad \frac{\sigma_s'' - \sigma_s'}{\sigma_s} = \frac{\sigma'' - \sigma'}{\sigma}.$$

Założenie to przyjęto z konieczności, gdyż brak jest danych na temat zmian wartości napięć powierzchniowych σ' i σ'' ze zmianą temperatury.

6. Napężenie zwilżające a stałe w równaniu van der Waalsa

Napężenie zwilżające pozostaje w związku z siłami międzycząsteczkowymi. Miarą zaś oddziaływania tych sił są wartości współczynników wirialnych w termicznych równaniach stanu. Z tego powodu dokonano próby porównania obliczając, dla poszczególnych cieczy, wartości współczynnika wirialnego z równania stanu van der Waalsa

$$(6.1) \quad p\tilde{V} = RT \left(1 + \frac{B_1(T)}{\tilde{V}} \right),$$

gdzie

$$(6.2) \quad B_1(T) = b - \frac{a}{RT_s}.$$

Dla cykloheksanu, *n*-heksanu, *n*-pentanu i wody znaleziono wartości *a* i *b* w tablicach (por. [4], str. 409, tabl. 2.2.1.2.2). Dla 1-chloroku butylu i *cis*-2-pentenu wykorzystano empiryczną zależność

$$(6.3) \quad b = 0,75 \cdot \tilde{V}_k.$$

Stałą *a* obliczono z zależności

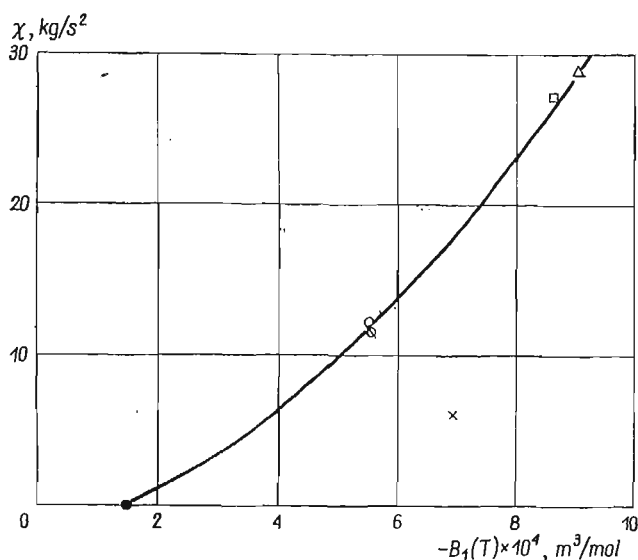
$$(6.4) \quad a = \frac{27}{8} T_k R b.$$

Wartości \tilde{V}_k oraz T_k wzięto z tablicy 1. Wyniki obliczeń zestawiono w tablicy 6 i naniesiono na wykres na rys. 11, po przyjęciu dla wody $\chi = 0$. Na podstawie otrzymanych

Tablica 6

L.p.	Ciecz	Oznaczenie punktu na rys. 11	$10^4 \cdot b$	<i>a</i>	$\frac{a}{RT_s} \cdot 10^4$	$-10^4 \cdot B_1$
			m ³ /mol	$\frac{N \cdot m^4}{mol^2}$	m ³ /mol	m ³ /mol
1	Cykloheksan	○	2,28	2,31	7,86	5,58
2	<i>n</i> -Heksan	×	1,74	2,46	8,67	6,94
3	1-Chlorek butylu	△	2,17	3,28	11,25	9,08
4	<i>cis</i> -2-Penten	□	2,08	2,77	10,75	8,67
5	<i>n</i> -Pentan	⊗	1,90	1,92	7,48	5,58
6	Woda	●	0,31	0,55	1,78	1,48

punktów można stwierdzić korelację przedstawioną linią ciągłą, od której odbiega jednak punkt dla *n*-heksanu.



Rys. 11

Literatura cytowana w tekście

1. A. W. ADAMSON, *Chemia fizyczna powierzchni*, Warszawa 1963.
2. S. BRETSZNAJDER, *Własności gazów i cieczy*, WNT, Warszawa 1962.
3. E. RUCKENSTEIN, *Remarks on nucleate boiling heat transfer from a horizontal surface*, Int. J. Heat and Mass Transfer, 3, 9 (1966) 229-237.
4. Praca zbiorowa, *Poradnik Fizykochemiczny*, WNT, Warszawa 1962.

Резюме

НАПРЯЖЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ НА ПУЗЫРЕК ПАРА
ВО ВРЕМЯ КИПЕНИЯ

Отмечается, что применяемая модель сил, действующих на пузырек, возникающий при атмосферном давлении в стационарном насыщенном кипении пузырькового типа, основанная на понятии жидкого подогревательного слоя и не учитывающая молекулярных сил адгезии, является неудовлетворительной. Опытным путем определены впервые значения так называемого напряжения смачиваемости, понятие о котором было недавно введено в теорию кипения [3]. Установлены и определены приближенные соотношения между напряжением смачиваемости и вириальным коэффициентом из уравнения Ван-дер-Ваальса.

Summary

WETTING TENSIONS ACTING ON A VAPOR BUBBLE IN BOILING PROCESS

A liquid surface used as heating surface for the stationary, saturated, bubble type boiling under barometric pressure leads to the conclusion that the previous model of forces acting on a bubble (without

molecular forces of adhesion) is inadequate for further investigations. For the first time the so-called «wetting tensions», recently introduced to the theory of boiling [3], are determined experimentally. The dependence of wetting tension on the virial coefficient in the Van der Waals equation is established and approximately calculated.

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA, RZESZÓW

Praca została złożona w Redakcji dnia 4 stycznia 1971 r.
