

5436316

2

39

WŁADYSŁAW NATANSON.

O JEDNOŚCI
LINIJ ORTOBARYCZNYCH

DLA

ROZTWORÓW I PŁYNÓW JEDNORODNYCH.



KRAKÓW.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1891.

D/422c

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000339632

WŁADYSŁAW NATANSON.

O JEDNOŚCI
LINIJ ORTOBARYCZNYCH

DLA

ROZTWORÓW I PŁYNÓW JEDNORODNYCH.



KRAKÓW.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1891.



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



III 33608

Kraków, 1891. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.

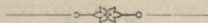
Alko. Nr. 3930/50

O jedności linii ortobarycznych dla roztworów i płynów jednorodnych.

Przez

Władysława Natansona.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu 20 Czerwca 1891 r., przez członka Witkowskiego.



1. Nazwijmy elementami, inaczej zmiennymi właściwymi lub specyficznymi stosunki elementów, określających stan ciała (ciśnienie, objętość jednostki masy, temperatura bezwzględna) do odpowiednich elementów w stanie krytycznym. Możemy wówczas powiedzieć, iż równanie charakterystyczne, wyrażone w zmiennych specyficznych, jest dla wszystkich ciał jednorodnych jednakowe. Takie ogólne twierdzenie termodynamiczne podał van der Waals ¹⁾ w rozprawie, ogłoszonej roku 1880, jako wniosek, wynikający ze znanego równania charakterystycznego, które tenże uczony kilka lat wcześniej utworzył i wszechstronnie zbadał. ²⁾ Dzisiaj jednakże dobrze wiemy, iż równanie van der Waalsa wyraża tylko przybliżenie rzeczywiste włas-

¹⁾ Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen, etc. Amsterdam, 1880.

²⁾ Continuïteit van den gas- en vloeïstofftoestand, Leida, 1873; przekład niemiecki Rotha, Lipsk, 1881; angielski Threlfalla i Adaira (Physical Memoirs, I, part 3), Londyn, 1890.

ności ciał gazowych i ciekłych; a zatem oparty na niem dowód przytoczonego twierdzenia termodynamicznego (które nazwiemy „twierdzeniem o jedności równań charakterystycznych“) nie może być uznany za wystarczający. Czy, wraz z dowodem, upada i samo twierdzenie? Usiłowałem w roku 1889 odpowiedzieć na to pytanie, ¹⁾ starając się sprawdzić twierdzenie o jedności równań charakterystycznych, zgoła niezależnie od zagadnienia o ich istotnej postaci, na drodze empirycznej. W tym celu starałem się nadać temu twierdzeniu postać ogólniejszą, poszukując innych elementów, które na równi z krytycznemi posiadałyby własność doprowadzania równań charakterystycznych do postaci, dla wszystkich ciał jednakowej. Gdy w tej postaci twierdzenie łatwiej mogło być porównane z wynikami doświadczenia, okazało się, iż jest ono, prawdopodobnie, ogólnie prawdziwem.

Jeśli ogólne równanie charakterystyczne, wyrażone w zmiennych specyficznych, ma postać jednakową dla wszystkich ciał, wszystkie zatem szczególniejsze zależności, wynikające z równania charakterystycznego na mocy warunków ogólnych, niezależnych od natury uważanego ciała lub układu ciał, powinny okazywać własność podobną. Naprzykład pomiędzy ciśnieniem nasycenia pary wobec jej cieczy a temperatura powinna zachodzić zależność, która, wyrażona w zmiennych specyficznych, stawałaby się jednakową dla wszystkich ciał. Van der Waals stwierdził istotnie, w przytoczonej rozprawie p. t. *Onderzoekingen etc.*, prawdziwość tego szczególnego twierdzenia. Lecz bogactwo i dokładność spostrzeżeń, nagromadzonych obecnie co do stanów równowagi pomiędzy cieczami a parami, pozwoliłyby zapewne sprawdzić twierdzenie o jedności linii ciśnień nasycenia ściślej, niż tego dokonał van der Waals a zarazem wyznaczyłyby dokładnie przebieg linii, wspólnej dla wszystkich cieczy, jeśli linija ta rzeczywiście istnieje.

Drugiego podobnego przykładu dostarcza zależność, która zachodzi (po nad temperaturą krytyczną) pomiędzy temperaturą każdej izotermy a ciśnieniem, odpowiadajacem, na tej izotermie, najmniejszości iloczynu ciśnienia przez objętość. Wróblewski wykazał w roku 1888-ym, ²⁾ że i ta zależność, wyrażona w zmiennych specyficznych, staje się dla wszystkich ciał jednakową, lub przynajmniej przybliżenie jednakową.

Trzeciego przykładu dostarcza krzywa, wyrażająca związek pomiędzy temperaturą a objętościami granicznymi cieczy i pary w stanie

¹⁾ Comptes rendus, Vol. CIX, pag. 855 i 890. Wstęp do fizyki teoretycznej, 1890, §§. 104—107.

²⁾ Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, Bd. XCVII, Abth. IIa, November, 1888.

nasylenia, czyli linija ortobaryczna, jak wyrażają się Ramsay i Young¹⁾). Linija ta, odniesiona do elementów krytycznych, staje się jednakową, lub przynajmniej przybliżenie jednakową, dla wszystkich zbadanych ciał; por. §. 6. Ztąd, jakoteż i z twierdzenia o linii ciśnień nasylenia wynika, że jeżeli linija ortotermiczna (wyrażająca związek pomiędzy objętościami granicznymi cieczy i pary, w stanie nasylenia a ciśnieniem nasylenia) zostanie wyrażoną w zmiennych specyficznych, to stanie się jednakową dla wszystkich ciał.

2. Od chwili, gdy van't Hoff wykrył głęboką analogiję pomiędzy własnościami materji w stanie gazowym a własnościami jej w stanie roztworu, można było oczekiwać, że wspomniana w poprzedzającym ustępie zasada van der Waalsa i wynikające z niej twierdzenia rozciągnięte zostaną do dziedziny roztworów.

Krok ten stał się obecnie łatwym do uczynienia i koniecznym, gdy Orme Masson²⁾) w nader interesującym odczycie, wygłoszonym w Styczniu r. b. przed Stowarzyszeniem Australazyjskiem, wskazał w zachowaniu się pewnych roztworów stosunki, całkiem analogiczne do owych znanych własności stanu nasylenia w równowadze pomiędzy parą a cieczą, jakie po raz pierwszy przez Andrews'a zostały poznane a dokładniej zbadane przez James Thomsona, van der Waalsa, Maxwella i Clausiusa. Odwołując się do spostrzeżeń Alexejewa³⁾), Orme Masson wykazał, że dwa roztwory wzajemne, jakie powstają pomiędzy dwiema cieczami, częściowo rozpuszczalnymi w sobie, znajdują się w równowadze termodynamicznej, zupełnie podobnie, jak ciecz i para w stanie nasylenia; udowodnił, że równowaga dwóch takich wzajemnych roztworów, podobnie jak równowaga pomiędzy cieczą a parą, istnieje do pewnej tylko granicy temperatury, którą przeto nazwał krytyczną; pokazał, jak należy obliczać przebieg linii ortobarycznej dla układu dwóch roztworów wzajemnych, a zbulowawszy taką liniję dla układu aniliny i wody, przekonał się o zupełnem jej podobieństwie zewnętrznem do linii ortobarycznej dla alkoholu, w stanie cieczy i pary, zbudowanej według spostrzeżeń Ramsaya i Younga.

¹⁾ Philosophical Transactions of the Royal Society, part I, 1886, p. 135—136, oraz w innych rozprawach, objętych tytułem „On evaporation and dissociation“. Krzywą ciśnień nasylenia wypadałoby nazywać, według tej terminologii, liniją ortometryczną lub ortochorą.

²⁾ Nature, February 12. 1891. (Vol. XLIII, p. 345). Zeitschrift für physikalische Chemie, Band VII, p. 500, 1891.

³⁾ Wiedemann's Annalen, Band XXVIII, p. 305, 1886.

3. Wykrytą przez Orme Massona analogiję można uwydatnić obrazowo, i, jak sędzę, dokładnie, wyrażając się w sposób następujący. Uważajmy każde ciało jednorodne za układ, złożony z materyi i z próżni. Powiadamy, że gazy lub pary zachowują się, jak mniej lub więcej rozcieńczone roztwory materyi w próżni; ciecze — jak roztwory próżni w materyi. Równowaga pomiędzy cieczą a parą jest wówczas również równowagą pomiędzy dwoma wzajemnymi roztworami: pomiędzy roztworem materyi w próżni, a roztworem próżni w materyi. Zamiast alkoholu i próżni, jak n. p. w doświadczeniach Ramsaya i Younga, mamy w doświadczeniach Alexejewa anilinę i wodę. Zamiast analogii Orme Massona, mamy tożsamość.

4. Treść trzech ustępów następujących wyrazić można krótko w sposób poniżej podany. Zbudowawszy linije ortobaryczne dla wszystkich par cieczy, dla których mogłem odnaleźć spostrzeżenia, potrzebne do rachunku, i odniósłszy każdą linię do jej elementów krytycznych, przekonałem się, że linije ortobaryczne specyficzne (t. j. wyrażone we współrzędnych specyficznych), stanowią prawdopodobnie jedną linię wspólną dla wszystkich uważanych roztworów. Zbudowawszy następnie linije ortobaryczne dla zwykłych stanów równowagi pomiędzy cieczą a parą nasyconą, czyli, jak mówimy krócej, linije ortobaryczne dla materyi jednorodnej i wyprowadziwszy z nich podobnie wspólną linię specyficzną, porównałem linię specyficzną materyi w roztworze z linią specyficzną materyi jednorodnej i przekonałem się, że obie te linije są pomiędzy sobą identyczne, o ile przynajmniej wnosić można z nielicznych i niedostatecznie pewnych spostrzeżeń, na których musimy opierać rachunek.

5. Przypuśćmy, że mamy układ, złożony z x jednostek masy cieczy a i ze $100-x$ jednostek masy cieczy A . Dla każdej wartości x istnieje temperatura, przy której, gdy ogrzewamy, znikają dwie warstwy odrębne, jakie istniały przy temperaturach niższych (mianowicie roztwory wzajemne: a w A , oraz A w a); przy której również, gdy oziębiamy, z roztworu jednolitego wydzielają się dwie warstwy odrębne. Alexejew oznaczył związane ze sobą wartości temperatury tej nasyceńia t , i stosunku procentowego x , dla szeregu par po dwie ciecze. Układając, dla każdej pary, te odpowiadające sobie wartości t i x według rosnących x , spostrzegamy, że temperatura nasyceńia w każdym szeregu przechodzi przez największość. Ta największość jest temperaturą krytyczną wzajemnej rozpuszczalności cieczy a i A . Jeśli 1 gram cieczy a zajmuje, przy temperaturze t , objętość v cm. sześciennych,

a gram cieczy A przy tejże temperaturze, objętość V cm. sześciennych, jeśli nadto można zaniedbać zmianę objętości, któraby zaszła przy zmieszaniu, wówczas

$$v + \frac{100 - x}{x} V$$

jest widocznie objętością ortobaryczną jednego grama cieczy a , rozpuszczonej w A ; i jest to objętość graniczna, bądź „parowa“, bądź „ciekła“, stosownie do tego, czy uważana x , w szeregu rosnących x , znajduje się przed miejscem, czy za miejscem, odpowiadającym temperaturze krytycznej.

Przytaczamy niektóre przykłady. Dla fenolu i wody Alexejew podaje wartości temperatury nasycenia t i stosunku procentowego fenolu x , str. 308 rozprawy przytoczonej. Objętości v dla fenolu obliczono według wzoru, streszczającego spostrzeżenia Pinettea ¹⁾.

$$v = v_0(1 + 0,000834 t + 0,00000010732 t^2 + 0,000000004446 t^3).$$

Za gęstość fenolu przy 0°C przyjęto, również według Pinettea, 1,0906. Wartość tę potwierdzają zresztą spostrzeżenia Lossena ²⁾. Objętości V dla wody wzięto ze znanych tablic Rossettiego ³⁾. Ztąd wyliczono objętości ortobaryczne fenolu w wodzie; objętość „parową“ oznaczono przez W , objętość „ciekłą“ przez w . Przez T oznaczono temperaturę bezwzględną. W tablicy następującej i we wszystkich dalszych tablicach ułożono wartości szeregiem coraz wyższych temperatur.

Fenol i woda.

t	T	x	v	V	w	W
1°	274	7.12	0.9177	1.00007	—	13.964
20°	293	71.97	0.9322	1.00174	1.322	—
45°	318	10.20	0.9519	1.00971	—	9.841
53°	326	61.15	0.9583	1.01341	1.602	—
60°	333	15.31	0.9640	1.01691	—	6.589
65°	338	48.86	0.9681	1.01964	2.035	—
*67°	340	{ 26.15 28.55 36.70	0.9698	1.02078	2.730	{ 3.853 3.525

Spostrzeżenie przy 67° jest widocznie niepewne.

¹⁾ Liebigs Annalen, Bd. 243. 1887.

²⁾ Landolt u. Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen, 1883, p. 133.

³⁾ Poggendorffs Annalen, Ergbd. V, 1871.

Biorąc wartości t za rzędne, a w oraz W za odcięte, otrzymujemy linię ortobaryczną, która wskazuje, jako przybliżone wartości elementów krytycznych:

$$t_c = 68^\circ (T_c = 341); \quad w_c = W_c = 3,0.$$

W podobny sposób wyliczono następującą tabelę dla alkoholu izobutylowego i wody (Alexejew, p. 315). Objętości alkoholu obliczono według Naccarięgo i Paglianiego ¹⁾, objętości zaś wody, ponieważ idzie tu o temperatury, wyższe od 100° C., według wzoru Hirna ²⁾

$$V = V_0 (1 + 0,000108679 t + 0,0000030074 t^2 + 0,000000002873 t^3 - 0,000000000006646 t^4).$$

Alkohol izobutyłowy i woda.

t	T	x	v	V	w	W
101°	374	70.3	1.3689	1.0439	1.8099	—
103.5°	376.5	69.3	1.3721	1.0457	1.8354	—
113°	386	11.8	1.3904	1.0538	—	9 2672
123°	396	15.3	1.4097	1.0627	—	7.2927
* 125°	398	56.6	1.4134	1.0645	2.2296	—
* 126.5°	399.5	56.8	1.4165	1.0660	2.2273	—
127°	400	19.4	1.4174	1.0665	—	5.8483
129°	402	22.39	1.4209	1.0683	—	5.1240
131.5°	404.5	32.23	1.4258	1.0709	2.9304	3.6776
		41.58				

Spostrzeżenia, oznaczone gwiazdkami, są niezgodne ze sobą.

Rysując linię ortobaryczną, otrzymujemy przybliżone wartości elementów krytycznych:

$$t_c = 132^\circ (T_c = 405); \quad w_c = W_c = 3,4.$$

Dla aniliny i siarki (Alexejew, p. 311) obliczano objętości jak następuje: dla aniliny według wzoru Koppa ³⁾

$$v = v_0 (1 + 0,0008173 t + 0,0000009191 t^2 + 0,0000000006278 t^3);$$

¹⁾ Atti della R. Accad. delle Scienze, XVI, 1881.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique, Vol. X, 1867.

³⁾ Landolt u. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883, p. 66.

dla siarki zaś przyjęto, według Despretza ¹⁾, wartość 0,000581 jako średni współczynnik rozszerzalności sześciennej, oraz 1,92 jako gęstość jej przy 0°. Pojedyncze spostrzeżenia Vicentiniego i Omodeiego ²⁾ są dosyć zgodne z formułą Despretza.

Anilina i siarka.

<i>t</i>	<i>T</i>	<i>x</i>	<i>v</i>	<i>V</i>	<i>w</i>	<i>W</i>
72°	345	85.90	1.0249	0.5426	1.1140	—
98°	371	77.00	1.0496	0.5505	1.2140	—
104°	377	7.11	1.0555	0.5523	—	8.2710
111°	384	70.54	1.0625	0.5544	1.2941	—
114°	387	9.70	1.0653	0.5553	—	6.2347
116.5°	389.5	10.58	1.0680	0.5560	—	5.7671
123°	396	62.42	1.0748	0.5580	1.4107	—
131°	404	52.51	1.0831	0.5605	1.5900	—
133°	406	50.42	1.0852	0.5611	1.6370	—
135°	408	20.30	1.0872	0.5617	—	3.2925
137°	410	31.75	1.0890	0.5623	2.2977	—
*138°	411	21.28	1.0905	0.5626	—	3.1717.

Obserwacja ostatnia jest, o ile się zdaje, błędna. Z linii ortobarycznej otrzymuje się :

$$t_c = 137,5^\circ \quad (T_c = 410,5); \quad w_c = W_c = 2.5.$$

Przy czwartej parze, olejku gorzycowym ($N.CS.C_3H_6$) i siarce, obliczano objętości siarki, podobnie jak w przykładzie poprzedzającym, objętości zaś olejku według wzoru Koppa ³⁾

$$v = v_0 (t + 0,0010713 t + 0,0000000327 t^2 + 0,0000000073569 t^3).$$

Gęstość olejku gorzycowego przy 0° wynosi 1,028 ⁴⁾.

¹⁾ Landolt u. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883, p. 69.

²⁾ Beiblätter, Bd. XII, p. 177. 1888.

³⁾ Landolt u. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883, p. 65.

⁴⁾ Landolt u. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883, p. 118.

Olejek gorzycowy i siarka.

t	T	x	v	V	w	W
81.5°	354.5	72.82	1.0618	0.5455	1.2654	—
90.5°	363.5	10.69	1.0726	0.5482	—	5.6525
103.5°	376.5	14.14	1.0888	0.5521	—	4.4412
117°	390	54.90	1.1065	0.5562	1.5634	—
122°	395	26.25	1.1133	0.5577	—	2.6802
124°	397	43.28	1.1161	0.5583	1.9078	—

Elementy krytyczne: $t_c = 125^\circ$ ($T_c = 398$); $w_c = W_c = 2.0$.

Dla piątej pary, aniliny i wody, przytaczamy tablicę z pracy Orme Massona:

Anilina i woda.

t	T	w	W
8°	281	1.015	—
16°	289	—	32.16
25°	298	1.036	—
39°	312	1.053	—
* 55°	328	—	28.27
68°	341	1.087	—
77°	350	—	19.55
137°	410	1.297	—
142°	415	—	7.696
156°	429	—	5.248
157.5°	430.5	1.498	—
164.5°	437.5	—	3.412

$t_c = 167^\circ$ ($T_c = 440$); $w_c = W_c = 2.5$.

Dla pozostałych cieczy, zbadanych przez Alexejewa, nie mogłem odnaleźć spostrzeżeń, dotyczących rozszerzalności.

Zamiast dotychczasowych zmiennych T , w , W , wprowadźmy teraz specyficzne:

$$\tau = \frac{T}{T_c}; \quad \omega = \frac{w}{w_c}; \quad \Omega = \frac{W}{W_c}$$

a otrzymamy następujące specyficzne linie ortobaryczne.

Fenol i woda.			Alkohol izobutylo- wy i woda.			Olejek gorczycowy i siarka.		
τ	ω	Ω	τ	ω	Ω	τ	ω	Ω
0.804	—	4.655	0.923	0.532	—	0.891	0.633	—
0.859	0.441	—	0.929	0.540	—	0.913	—	2.826
0.932	—	3.280	0.953	—	2.726	0.946	—	2.221
0.956	0.534	—	0.977	—	2.145	0.980	0.782	—
0.976	—	2.196	*0.982	0.656	—	0.992	—	1.340
0.991	0.678	—	*0.986	0.655	—	0.997	0.954	—
*0.997	0.910	1.284	0.988	—	1.721			
		1.175	0.992	—	1.507			
			0.999	0.862	1.082			

Anilina i siarka.

τ	ω	Ω
0.840	0.446	—
0.904	0.486	—
0.918	—	3.308
0.935	0.518	—
0.943	—	2.496
0.949	—	2.306
0.965	0.564	—
0.984	0.636	—
0.989	0.655	—
0.994	—	1.317
0.999	0.919	—

Anilina i woda.

τ	ω	Ω
0.639	0.406	—
0.657	—	12.864
0.677	0.414	—
0.709	0.421	—
*0.745	—	11.308
0.775	0.435	—
0.795	—	7.820
0.932	0.519	—
0.943	—	3.078
0.975	—	2.099
0.978	0.599	—
0.994	—	1.365

Wszystkie te wartości tworzą jedną linię wspólną; o czem najłatwiej jest przekonać się drogą graficzną. Linija olejku gorczycowego i siarki odbiega od linii wspólnej bardziej niż inne; w ogóle zaś zgodność krzywych przed punktem krytycznym ($\tau = 1$, $\omega = 1$, $\Omega = 1$), t. j. krzywych, wyobrażających wartości ω , jest zupełniejszą, niż zgodność ich za punktem krytycznym (wartości Ω).

6. Przytaczamy teraz, dla porównania, krzywe ortobaryczne dla kilku ciał jednorodnych. Dla bezwodnika węglanego i tlenu azotu obliczono je na zasadzie doświadczeń Cailleteta i Mathiasa¹⁾ i po-

¹⁾ Journal de Physique (2), Vol. 5, 1886, p. 549.

dano w dwóch następujących tablicach. Przez D i d oznaczono tu gęstości graniczne pary i cieczy ¹⁾, przez t , T , τ , ω , Ω — jak poprzednio — temperatury zwykłe, bezwzględne, specyficzne, objętości graniczne specyficzne cieczy i pary.

Bezwodnik węglany.

$$t_c = 31^\circ (T_c = 304); d_c = D_c = 0,44.$$

t	T	τ	d	D	ω	Ω
- 34.0°	239.0	0.786	1.045	—	0.421	—
- 29.8°	243.2	0.800	—	0.0385	—	11.43
- 23.8°	249.2	0.820	—	0.0465	—	9.46
- 14.5°	258.5	0.850	0.980	—	0.449	—
- 5.0°	268.0	0.881	—	0.0841	—	5.23
- 1.6°	271.4	0.893	0.920	—	0.479	—
+ 6.7°	279.7	0.920	—	0.1240	—	3.55
+ 11.0°	284.0	0.934	0.840	—	0.524	—
+ 13.6°	286.6	0.943	—	0.1586	—	2.80
+ 21.3°	294.3	0.968	—	0.2149	—	2.05
+ 22.0°	295.0	0.970	0.727	—	0.605	—
+ 26.1°	299.1	0.984	—	0.2699	—	1.630
+ 30.2°	303.2	0.997	—	0.3629	—	1.212

Tlenek azotu.

$$t_c = 36,7^\circ (T_c = 309,7); d_c = D_c = 0,40.$$

t	T	τ	d	D	ω	Ω
- 28.0°	245.0	0.791	—	0.0383	—	10.44
- 20.6°	252.4	0.815	1.004	—	0.398	—
- 7.5°	265.5	0.857	—	0.0643	—	6.22
- 2.2°	270.8	0.874	0.911	—	0.439	—
+ 6.1°	279.1	0.901	—	0.0953	—	4.20
+ 11.7°	284.7	0.919	0.819	—	0.488	—
+ 13.5°	286.5	0.925	—	0.1200	—	3.33

¹⁾ Wyliczone za pomocą formuł parabolicznych, podanych l. c. przez Cailleteta i Mathiasa.

t	T	τ	d	D	ω	Ω
+ 16.7 ⁰	289.7	0.935	0.779	—	0.513	—
+ 23.7 ⁰	296.7	0.958	0.709	—	0.564	—
+ 28.0 ⁰	301.0	0.972	—	0.2019	—	1.981
+ 33.9 ⁰	306.9	0.991	—	0.2745	—	1.457.

Następujące linije ortobaryczne są wyliczone ze spostrzeżeń Ramsaya i Younga¹⁾; przyjęto w nich wszędzie elementy krytyczne, znalezione również przez tych badaczy.

Eter etylowy (Ramsay i Young).

t	T	w	W	τ	ω	Ω
40 ⁰	313	1.4505	268.0	0.670	0.357	66.01
50 ⁰	323	1.4785	196.9	0.692	0.364	48.49
60 ⁰	333	1.502	147.7	0.713	0.370	36.38
70 ⁰	343	1.531	112.1	0.734	0.377	27.61
80 ⁰	353	1.562	86.6	0.756	0.385	21.33
90 ⁰	363	1.600	67.7	0.777	0.394	16.67
100 ⁰	373	1.638	53.55	0.798	0.404	13.19
110 ⁰	383	1.684	42.57	0.820	0.415	10.48
120 ⁰	393	1.735	34.09	0.842	0.427	8.40
130 ⁰	403	1.792	27.49	0.864	0.441	6.771
140 ⁰	413	1.857	22.28	0.885	0.458	5.488
150 ⁰	423	1.931	18.01	0.906	0.475	4.436
160 ⁰	433	2.021	14.47	0.927	0.497	3.564
170 ⁰	443	2.147	11.45	0.949	0.529	2.821
180 ⁰	453	2.343	8.815	0.970	0.577	2.171
190 ⁰	463	2.730	6.172	0.991	0.672	1.520
193 ⁰	466	3.030	4.970	0.998	0.746	1.222
194 ⁰ = t .	467= T .	4.06= w .	4.06= W .	1.000	1.000	1.000

Dla sprawdzenia tych danych liczbowych, wyliczyłem gałąź tej samej krzywej dla tegoż ciała, eteru etylowego, według doświadczeń Battelliego.²⁾

¹⁾ Eter etylowy: Philosophical Transactions, 1887, A., p. 57. Alkohol etylowy: Philosophical Transactions, 1886, p. 123. Alkohol metylowy: Philosophical Transactions, 1887., A., p. 313.

²⁾ Sulle proprietà termiche dei vapori. Parte I. Memorie della R. Accad. d. Scienze di Torino [II] Tom XL,

Eter etylowy (Battelli).

t	T	W	τ	Ω
26.53 ⁰	299.53	426.483	0.637	99.65
57.22 ⁰	330.22	160.348	0.703	37.46
78.94 ⁰	351.94	88.714	0.749	20.72
99.38 ⁰	372.38	55.012	0.792	12.85
130.20 ⁰	403.20	28.732	0.858	6.71
158.85 ⁰	431.85	15.817	0.919	3.695
171.40 ⁰	444.40	12.266	0.945	2.866
183.15 ⁰	456.15	8.745	0.970	2.043
192.25 ⁰	465.25	5.874	0.990	1.372
197.0 ⁰ =t _c	470.0=T _c	4.28=W _c	1.000	1.000

Rezultat porównania nie jest zadawalający. Elementy krytyczne, oraz krzywe, zarówno bezwzględne, jak specyficzne, okazują dość znaczne różnice.

Alkohol etylowy (Ramsay i Young).

t	T	w	W	τ	ω	Ω
110 ⁰	383	1.417	—	0.741	0.405	—
120 ⁰	393	1.444	—	0.761	0.412	—
130 ⁰	403	1.473	—	0.780	0.421	—
140 ⁰	413	1.508	—	0.799	0.431	—
150 ⁰	423	1.541	58.8	0.819	0.440	16.8
160 ⁰	433	1.580	48.1	0.838	0.451	13.7
170 ⁰	443	1.622	39.5	0.857	0.463	11.3
180 ⁰	453	1.671	32.3	0.877	0.477	9.2
190 ⁰	463	1.7295	25.8	0.896	0.494	7.4
200 ⁰	473	1.796	20.2	0.916	0.513	5.8
210 ⁰	483	1.890	15.4	0.935	0.540	4.4
220 ⁰	493	2.017	11.7	0.954	0.576	3.34
230 ⁰	503	2.198	8.81	0.974	0.628	2.52
240 ⁰	513	2.614	5.83	0.993	0.747	1.67
242.5 ⁰	515.5	2.925	4.62	0.998	0.836	1.32
243.6 ⁰ =t _c	516.6=T _c	3.5=w _c	3.5=W _c	1.000	1.000	1.00

Alkohol metylowy (Ramsay i Young).

t	T	w	W	τ	ω	Ω
80 ⁰	353	1.360	479.8	0.688	0.369	130.27
100 ⁰	373	1.401	251.0	0.727	0.380	68.15
120 ⁰	393	1.449	140.0	0.766	0.393	38.01
140 ⁰	413	1.506	82.25	0.805	0.409	22.33
160 ⁰	433	1.577	50.16	0.844	0.428	13.62
180 ⁰	453	1.672	31.40	0.883	0.454	8.53
200 ⁰	473	1.808	19.70	0.922	0.491	5.349
210 ⁰	483	1.903	15.33	0.941	0.517	4.162
220 ⁰	493	2.041	11.58	0.961	0.554	3.144
230 ⁰	503	2.268	8.42	0.980	0.616	2.286
236 ⁰	509	2.528	6.64	0.992	0.686	1.803
238.5 ⁰	511.5	2.751	5.59	0.997	0.747	1.518
239 ⁰	512	—	5.33	0.998	—	1.447
240 ⁰ =t _c	513=T _c	3.683=w _c	3.683=W _c	1.000	1.000	1.000.

Pomimo pojedynczych zboczeń i różnic, wszystkie te krzywe tworzą prawdopodobnie jedną linię wspólną, zarówno pomiędzy sobą, jak z krzywymi, dotyczącymi roztworów.

7. We wszystkich krzywych powyższych, zarówno w krzywych, które dotyczyły roztworów, jak w następujących, znalezionych dla ciał jednorodnych, wartości elementów krytycznych, zwłaszcza zaś objętości krytycznych, są dosyć niepewne. Niepewność ta przenosi się na linie specyficzne i jest zapewne najważniejszą przyczyną różnic, zachodzących pomiędzy temi linijami. Trudność, jaka ztąd wynika, starałem się przezwyciężyć w sposób następujący. Zakładamy, że wartości temperatur krytycznych są w tablicach powyższych dokładne. Dla danych, dowolnych wartości τ , obliczamy temperatury, odpowiadające sobie dla ciał, które porównujemy; dla tych temperatur znajdujemy wartości w lub W , lub d , lub D , bądź za pomocą interpolacji graficznej, bądź też na zasadzie równań empirycznych, streszczających ogół odpowiednich spostrzeżeń. Ponieważ wartości te powinny być proporcjonalne do objętości krytycznych (lub do gęstości krytycznych), przeto wzajemne pomiędzy niemi stosunki dla wszelkich wartości τ powinny być jednakowe.

Porównujemy np. w ten sposób eter etylowy (według Ramsaya i Younga), alkohol etylowy, alkohol metylowy, bezwodnik węglowy i tlenek azotu.

$$\tau = 0.727$$

$C_4H_{10}O$	przy	66.5 ⁰	...	$w = 1.52$...	jak	1.08
C_2H_6O		102.6 ⁰	...	$w = 1.41$...	do	1.01
CH_4O		100.0 ⁰	...	$w = 1.401$...	do	1.00

$$\tau = 0.805$$

$C_4H_{10}O$	przy	102.9 ⁰	...	$w = 1.65$...	jak	1.10
C_2H_6O		142.9 ⁰	...	$w = 1.52$...	do	1.01
CH_4O		140.0 ⁰	...	$w = 1.506$...	do	1.00
CO_2		-28.3 ⁰	...	$w = 1/1.029$...	do	0.64
N_2O		-23.7 ⁰	...	$w = 1/1.018$...	do	0.65

$$\tau = 0.883$$

$C_4H_{10}O$	przy	139.4 ⁰	...	$w = 1.85$...	jak	1.10
C_2H_6O		183.2 ⁰	...	$w = 1.69$...	do	1.01
CH_4O		180.0 ⁰	...	$w = 1.672$...	do	1.00
CO_2		-4.6 ⁰	...	$w = 1/0.937$...	do	0.64
N_2O		+0.4 ⁰	...	$w = 1/0.896$...	do	0.67

$$\tau = 0.941$$

$C_4H_{10}O$	przy	166.5 ⁰	...	$w = 2.11$...	jak	1.11
C_2H_6O		213.1 ⁰	...	$w = 1.95$...	do	1.02
CH_4O		210.0 ⁰	...	$w = 1.903$...	do	1.00
CO_2		13.0 ⁰	...	$w = 1/0.824$...	do	0.64
N_2O		18.4 ⁰	...	$w = 1/0.764$...	do	0.69

$$\tau = 0.980$$

$C_4H_{10}O$	przy	184.7 ⁰	...	$w = 2.46$...	jak	1.09
C_2H_6O		233.3 ⁰	...	$w = 2.30$...	do	1.01
CH_4O		230.0 ⁰	...	$w = 2.268$...	do	1.00
CO_2		24.9 ⁰	...	$w = 1/0.687$...	do	0.64

$$\tau = 0.992$$

$C_4H_{10}O$	przy	190.3 ⁰	...	$w = 2.75$...	jak	1.09
C_2H_6O		239.5 ⁰	...	$w = 2.55$...	do	1.01
CH_4O		236.0 ⁰	...	$w = 2.528$...	do	1.00

W zupełnie podobny sposób porównujemy pomiędzy sobą roztwory: aniliny w wodzie (dla skrócenia oznaczony przez A), aniliny

w siarce (*B*), alkoholu izobutyłowego w wodzie (*C*), fenolu w wodzie (*D*), olejku gorzycowego w siarce (*E*). Dla porównania dodany jest wykaz wartości odpowiednich dla eteru $C_4H_{10}O$ i alkoholu etylowego C_2H_6O , przyczem, jako normę, przyjmowano wszędzie 1.01, jako objętość sto-sunkową tego ostatniego ciała. Tym sposobem połączono tę tablicę z poprzednią.

$$\tau = 0.859$$

<i>A</i>	—	—	—
<i>B</i>	przy 79.6°	$w = 1.15$	jak 0.71
<i>C</i>	—	—	—
<i>D</i>	20.0°	$w = 1.322$	do 0.81
<i>E</i>	—	—	—
$C_4H_{10}O$	128.0°	$w = 1.79$	do 1.10
C_2H_6O	170.7°	$w = 1.64$	do 1.01

$$\tau = 0.932$$

<i>A</i>	przy 137.0°	$w = 1.297$	jak 0.69
<i>B</i>	109.6°	$w = 1.28$	do 0.68
<i>C</i>	104.5°	$w = 1.85$	do 0.98
<i>D</i>	44.8°	$w = 1.53$	do 0.81
<i>E</i>	97.9°	$w = 1.35$	do 0.72
$C_4H_{10}O$	162.2°	$w = 2.06$	do 1.09
C_2H_6O	208.5°	$w = 2.90$	do 1.01

$$\tau = 0.956$$

<i>A</i>	przy 147.6°	$w = 1.40$	jak 0.71
<i>B</i>	119.4°	$w = 1.34$	do 0.67
<i>C</i>	114.2°	$w = 1.93$	do 0.96
<i>D</i>	53.0°	$w = 1.602$	do 0.81
<i>E</i>	107.4°	$w = 1.45$	do 0.72
$C_4H_{10}O$	173.4°	$w = 2.20$	do 1.10
C_2H_6O	220.9°	$w = 2.02$	do 1.01

$$\tau = 0.978$$

<i>A</i>	przy 157.5°	$w = 1.498$	jak 0.68
<i>B</i>	128.5°	$w = 1.50$	do 0.68
<i>C</i>	123.1°	$w = 2.12$	do 0.96

<i>D</i>	60.5 ⁰	$w = 1.78$	do	0.80
<i>E</i>	116.2 ⁰	$w = 1.56$	do	0.71
C ₄ H ₁₀ O	183.7 ⁰	$w = 2.44$	do	1.10
C ₂ H ₆ O	232.2 ⁰	$w = 2.23$	do	1.01

$$\tau = 0.991$$

<i>A</i> przy	163.0 ⁰	$w = 1.80$	jak	0.71
<i>B</i>	133.8 ⁰	$w = 1.70$	do	0.67
<i>C</i>	128.4 ⁰	$w = 2.44$	do	0.96
<i>D</i>	65.0 ⁰	$w = 2.035$	do	0.81
<i>E</i>	121.4 ⁰	$w = 1.75$	do	0.71
C ₄ H ₁₀ O	189.8 ⁰	$w = 2.75$	do	1.08
C ₂ H ₆ O	239.0 ⁰	$w = 2.58$	do	1.01

Zgodność liczb stosunkowych jest tu zupełnie zadawalająca.

W podobnym rachunku, dotyczącym objętości *W*, przyjęto, jako normę, wartość 0.96 za objętość stosunkową roztworu *C* (alkohol izobutyłowy w wodzie); tym sposobem i ta tablica łączy się z poprzednimi.

$$\tau = 0.956$$

<i>A</i> przy	147.6 ⁰	$W = 6.6$	jak	0.70
<i>B</i>	119.4 ⁰	$W = 5.4$	do	0.57
<i>C</i>	114.2 ⁰	$W = 9.0$	do	0.96
<i>D</i>	53.0 ⁰	$W = 7.9$	do	0.84
<i>E</i>	107.4 ⁰	$W = 4.3$	do	0.46
CO ₂	17.6 ⁰	$W = 1/0.1843$..	do	0.58
N ₂ O	23.1 ⁰	$W = 1/0.1661$..	do	0.64

$$\tau = 0.978$$

<i>A</i> przy	157.5 ⁰	$W = 4.85$	jak	0.64
<i>B</i>	128.5 ⁰	$W = 4.15$	do	0.55
<i>C</i>	123.1 ⁰	$W = 7.3$	do	0.96
<i>D</i>	60.5 ⁰	$W = 6.3$	do	0.83
<i>E</i>	116.2 ⁰	$W = 3.5$	do	0.46
CO ₂	24.3 ⁰	$W = 1/0.2459$..	do	0.54
N ₂ O	29.9 ⁰	$W = 1/0.2199$..	do	0.60

$$\tau = 0.991$$

<i>A</i> przy	163.0 ⁰	$W = 3.75$	jak	0.68
<i>B</i>	133.8 ⁰	$W = 3.45$	do	0.63

<i>C</i>	128.4 ⁰	$W = 5.3$	do 0.96
<i>D</i>	65.0 ⁰	$W = 4.6$	do 0.83
<i>E</i>	121.4 ⁰	$W = 2.9$	do 0.53
CO ₂	28.3 ⁰	$W = 1/0.2586$. .	do 0.59
N ₂ O	33.6 ⁰	$W = 1/0.2691$. .	do 0.67

8. Rachunki te z jednej strony rozszerzają obszar zagadnień, do których stosuje się teoria van der Waalsa o odpowiadających sobie stanach materji; z drugiej zaś potwierdzają domniemanie, według którego ciało w stanie roztworu okazuje pod pewnymi względami własności, dokładnie analogiczne — stosownie do koncentracji — do własności bądź gazów, bądź par nasyconych i cieczy. Wiadomo, że zjawiska rozpuszczalności niektórych cieczy (np. dietylaminy i wody) zdradzają pewne właściwości odrębne, odbiegające od praw, któremi zajmowaliśmy się w pracy niniejszej; dlatego uogólnianie naszych wnioskowań byłoby jeszcze przedwczesnem. Gdy jednak posiadamy, dzięki van't Hoffowi i jego następcom, tyle obiecujące początki nowej teorii roztworów, należy oczekiwać szybkiego jej rozwoju w niedalekiej przyszłości.



WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

III
L. inw. 33608

Kdn., Czapskich 4 — 678. 1. XII. 52. 10.000



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000339632