

# O prawie zgodności termodynamicznej w zastosowaniu do roztworów potrójnych

przez

**Józefa Kowalskiego.**

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przr. z dnia 2. paźdz. 1893 r.  
ref. czł. Witkowski.



Duclaux wykazał 1876 roku, że przez dodanie do dwóch niemieszających się płynów trzeciego, z którym te dwa płyny mieszają się we wszystkich możliwych stosunkach, otrzymujemy wobec pewnej koncentracji mieszaninę zupełnie jednolitą. Z drugiej strony wykazał Alexejew, że również, ogrzewając w zamkniętem naczyniu dwa płyny nie mieszające się z sobą, możemy otrzymać w pewnej temperaturze płyn jednolity.

W pracy swojej autor chce zwrócić uwagę na analogię, jaka istnieje pomiędzy podwyższeniem temperatury w przypadku Alexejewa a działaniem trzeciego płynu, który nazywa „czynnym“, w doświadczeniach, jakie wykonywał Duclaux. Szczególniej po ważnych i zajmujących pracach p. Orme Massona i p. W. Natansona można wyciągnąć tutaj kilka ciekawych wniosków.

Niechaj ( $a$ ) i ( $A$ ) będą dwa płyny, które się z sobą wzajemnie nie mieszają, każdy z nich jednakże niechaj się miesza z trzecim płynem ( $c$ ) (płyn czynny) we wszystkich stosunkach. Wówczas istnieje pewna minimalna ilość  $q$  płynu czynnego  $c$ , która dodana do jednostki masy

płynu ( $a$ ) zmieszanej z  $(m-1)$  jednostkami masy płynu ( $A$ ) wytwarza z nimi płyn jednolity; mniejsza ilość płynu czynnego nie jest zdolną tego uczynić.

Niechaj teraz  $u$  będzie objętością masy  $q$  płynu czynnego,  $v$  objętością jednego grama płynu ( $a$ ) a  $V$  objętością 1 gr. płynu ( $A$ ); wówczas objętość ortobaryczna jednego grama ( $a$ ) w mieszaninie ( $c$ ) i ( $A$ ) będzie

$$W = v + (m-1)V + u$$

Równanie to jest prawdziwe jeżeli nie wciągniemy w rachubę zmian objętości zachodzących z powodu mieszania się płynów.

Wiemy też, że istnieje pewna ilość  $Q$  płynu czynnego, która dodana do jednostki masy płynu ( $a$ ), daje mieszaninę, tworzącą we wszystkich stosunkach z płynem ( $A$ ), roztwory jednolite. Autor nazywa tę ilość płynu czynnego „ilością krytyczną“ zupełnego mieszania się płynów ( $a$ ) i ( $A$ ) przez analogię do temperatury krytycznej zupełnego mieszania się dwu płynów. Wprowadziwszy tak pojęcie ilości krytycznej  $Q$  można również wprowadzić analogicznie pojęcia „jednostek właściwych“, „ilości odpowiednich płynu czynnego“ i t. p.

Możemy nawet zapytać się, czy analogia ta rozciąga się również do praw znalezionych przez van der Waalsa dla temperatur krytycznych i stanów odpowiednich.

Autor starał się odpowiedzieć na to pytanie, opierając się na doświadczeniach H. Pfeiffera. Ponieważ jednak w doświadczeniach tych nieznajdujemy danych dokładnych co do objętości odpowiadających ilości  $Q$ , więc wykonał rachunek analogicznie do rachunku Natansona w przypadku dwu płynów t. j. wziął pewne ciało ( $a$ ) jako normalne i obliczył stosunek objętości ortobarycznej tego ciała, odpowiadającej pewnej wartości  $q/Q$ , do objętości ortobarycznej innych ciał odpowiadających temuż  $q/Q$ . Stosunek ten powinien być niezależny od wartości  $q/Q$ . Oto są rezultaty tych rachunków.

## I.

Ilości  $U$  alkoholu etylowego w cent. sześć. które dodane do 1 cent. sześć. jednego z następujących płynów tworzą mieszaninę mogącą się rozpuszczać we wszystkich stosunkach w wodzie.

1. Mrówczan propylu	$U = 6.83$
2. Mrówczan butylu	$U = 8.00$
3. Octan propylu	$U = 7.83$
4. Propian metylu	$U = 2.67$

5. Propian etylu	U = 8.66
6. Propian propylu	U = 17.66
7. Butyran metylu	U = 8.00
8. Butyran etylu	U = 17.00
9. Valeran metylu	U = 13.33

## II.

$q/Q$ : ilość płynu czdnnego wyrażona w jednostkach właściwych.

$w$ : objętość ortobaryczna płynu ( $a$ ).

$\mu$ : stosunek objętości ( $w$ ) do objętości ciała normalnego.

( $\alpha$ )  $q/Q = 0.250$

1. Mrówczan propylu	$w = 4.64$	$\mu = 0.58$
2. Mrówczan butylu	$w = 5.94$	$\mu = 0.76$
3. Octan propylu	$w = 6.38$	$\mu = 0.82$
4. Propian metylu	—	—
5. Propian etylu	$w = 5.28$	$\mu = 0.67$
6. Propian propylu	$w = 10.23$	$\mu = 1.31$
7. Butyren metylu	$w = 5.32$	$\mu = 0.68$
8. Butyran etylu	$w = 9.99$	$\mu = 1.29$
9. Valeran metylu	ciało normalne.	

( $\beta$ )  $q/Q = 0.375$

1. Mrówczan propylu	$w = 6.85$	$\mu = 0.56$
2. Mrówczan butylu	$w = 8.92$	$\mu = 0.73$
3. Octan propylu	$w = 9.71$	$\mu = 0.80$
4. Propian metylu	$w = 3.44$	$\mu = 0.27$
5. Propian etylu	$w = 7.77$	$\mu = 0.74$
6. Propian propylu	$w = 16.20$	$\mu = 1.33$
7. Butyran metylu	$w = 8.21$	$\mu = 0.67$
8. Butyran etylu	$w = 15.83$	$\mu = 1.30$

( $\gamma$ )  $q/Q = 500$ .

1. Mrówczan propylu	$w = 9.44$	$\mu = 0.55$
2. Mrówczan butylu	$w = 12.15$	$\mu = 0.74$
3. Octan propylu	$w = 13.29$	$\mu = 0.78$
4. Propian metylu	—	—
5. Propian etylu	$w = 10.84$	$\mu = 0.64$
6. Propian propylu	$w = 22.88$	$\mu = 1.34$

7. Butyran metylu	$w=11.48$	$\mu=0.67$
8. Butyran etylu	$w=22.27$	$\mu=1.31$

( $\delta$ )  $q/Q = 0.625$

1. Mrówczan propylu	$w=12.33$	$\mu=0.55$
2. Mrówczan butylu	$w=15.88$	$\mu=0.71$
3. Octan propylu	$w=17.45$	$\mu=0.80$
4. Propian metylu	—	—
5. Propian etylu	$w=14.28$	$\mu=0.65$
6. Propian propylu	$w=30.36$	$\mu=1.35$
7. Butyran metylu	$w=15.38$	$\mu=0.68$
8. Butyran etylu	$w=29.56$	$\mu=1.32$

( $\epsilon$ )  $q/Q = 750$

1. Mrówczan propylu	—	—
2. Mrówczan butylu	$w=20.00$	$\mu=70$
3. Octan propylu	$w=22.07$	$\mu=0.80$
4. Propian metylu	$w=7.17$	$\mu=0.25$
5. Propian etylu	$w=18.24$	$\mu=0.64$
6. Propian propylu	$w=39.07$	$\mu=1.37$
7. Butyran metylu	$w=19.93$	$\mu=0.90$
8. Butyran etylu	$w=38.22$	$\mu=1.31$

( $\zeta$ )  $q/Q = 0.875$

1. Mrówczan propylu	$w=20.90$	$\mu=0.59$
2. Mrówczan butylu	$w=25.27$	$\mu=0.70$
3. Octan propylu	$w=27.33$	$\mu=0.77$
4. Propian metylu	—	—
5. Propian etylu	$w=23.18$	$\mu=0.64$
6. Propian propylu	$w=49.83$	$\mu=1.38$
7. Butyran metylu	$w=26.55$	$\mu=0.73$
8. Butyran etylu	$w=48.85$	$\mu=1.34$

Jeżeli zwrócimy uwagę na to, że doświadczenia p. Pfeiffera jako wykonane w innych celach są nie zupełne, wówczas możemy uważać rezultaty rachunku jako zadawalające i wypowiedzieć następujące twierdzenie jako bardzo prawdopodobne.

„Prawo zgodności termodynamicznej istnieje w przypadku roztworów potrójnych“.

Równocześnie uogólniamy pojęcie zgodności termodynamicznej w następujący sposób:

„Równanie charakterystyczne układu złożonego z  $u$  ciał, jest niezależne od natury tych ciał, jeżeli tylko parametry wyrazimy w jednostkach właściwych“.

