

# Studia nad teorią roztworów.

Przez

Władysława Natansona.

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. z d. 3 października 1892 r.;  
referent czł. Witkowski).

Pragniemy poświęcić rozprawę niniejszą rozbiorowi niektórych zagadnień, zajmujących miejsce wybitne w nowoczesnej teorii roztworów. Teorię tę stworzył van't Hoff, a wielu uczonych, że wymienimy tu tylko: Arrheniusa, Plancka, Duhema, Ostwalda, van der Waalsa, rozwijało ją następnie i uzupełniało lub też przekształcało pod rozmaitymi względami. Być może wszelako, iż, pomimo tylu prac znakomitych, roztrząsanie przedmiotu w nieco odmiennej postaci nie będzie zbyteczne.

§. 1. Będziemy tu roztrząsali własności „roztworu prostego“, czyli mieszaniny jednolitej, złożonej z dwóch ciał jednorodnych, z „rozpuszczalnika“ oraz z „ciała rozpuszczonego“. Przypuścimy, że roztwór ten pozostaje w zetknięciu z rozpuszczalnikiem czystym (tym samym, jaki w sobie zawiera), w dowolnym stanie skupienia. Przypuścimy tymczasowo, że temperatura i ciśnienie są jednostajne w całym tym układzie. Niechaj będzie  $m'$  masą ciała rozpuszczonego,  $m$  masą rozpuszczalnika w roztworze,  $M$  masą rozpuszczalnika czystego,  $t$  temperaturą bezwzględną,  $p$  ciśnieniem w układzie.

Jeżeli pomiędzy roztworem a rozpuszczalnikiem czystym może zachodzić równowaga termodynamiczna, warunki jej w takim razie wynikają z ogólnych twierdzeń „o potencjałach termodynamicznych“.



Twierdzenia te zastosujemy do niniejszego przypadku w postaci, w jakiej podaliśmy je w Rozprawach Wydz. mat. - przyr. Akademii Umiejętności, tom XXIV, str. 137. Za jedyną zmienną  $q_i$  (według oznaczeń ówczesnych) obieramy całkowitą objętość układu, którą piszemy

$$(1) \quad V + MW,$$

oznaczając przez  $V$  objętość całkowitą roztworu, przez  $W$  objętość jednostkową rozpuszczalnika czystego. Jedynym spółczynnikiem  $P_i$ , odpowiadającym tej zmiennej, jest wówczas ciśnienie  $p$ . Za zmienne niezależne  $p_j$  obieramy:

$$(2) \quad p, t, m, m';$$

temperatury  $t^{(\varepsilon)}$  sprowadzają się do jednej  $t$ . Przy takim stosunku wielkości  $t^{(\varepsilon)}$  i  $P_i$  do zmiennych  $p_j$  najdogodniejszym kształtem sumy ówczesnej  $\delta\Pi$  jest oczywiście kształt (26), a warunkiem ogólnym odwracalnego zachodzenia zjawisk jest równanie (44) w powołanej rozprawie. Oznaczając zatem przez  $\Phi$  potencjał izotermiczno-izodynamiczny całkowitego układu, przez  $S$  entropię całkowitą roztworu, przez  $\Sigma$  entropię jednostkową rozpuszczalnika czystego, mamy

$$(3) \quad \frac{\partial\Psi}{\partial p_j} + (S + M\Sigma) \frac{\partial t}{\partial p_j} - (V + MW) \frac{\partial p}{\partial p_j} = 0,$$

gdzie  $p_j$  jest którąkolwiek z pomiędzy zmiennych (2). Z równania (3) wynikają przeto następujące równania szczególne:

$$(4) \quad \frac{\partial\Psi}{\partial p} = V + MW;$$

$$(5) \quad \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -(S + M\Sigma);$$

$$(6) \quad \frac{\partial\Psi}{\partial m} = 0;$$

$$(7) \quad \frac{\partial\Psi}{\partial m'} = 0.$$

Rozważmy teraz, jaki kształt ma potencjał  $\Psi$  całkowitego układu. Oznaczając przez  $\Phi$  potencjał izotermiczno-izodynamiczny roztworu, a przez  $\psi(p, t)$  potencjał izotermiczno-izodynamiczny, utworzony dla jednostki masy rozpuszczalnika czystego (w stanie skupienia, w jakim rozpuszczalnik ten znajduje się w układzie), napiszemy przedewszystkiem

$$(8) \quad \Psi = \Phi + M\psi(p, t)$$

a następnie, oznaczając przez  $h$  stężenie roztworu:

$$h = \frac{m'}{m}, \quad (9)$$

założymy dalej, skoro  $\Phi$  musi być funkcją jednorodną stopnia pierwszego względem mas  $m$  i  $m'$ ,

$$\Phi = m \varphi(h, p, t) + m' \varphi'(h, p, t), \text{ gdzie} \quad (10)$$

$$\varphi(h, p, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial m} \text{ oraz} \quad (11)$$

$$\varphi'(h, p, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial m'}. \quad (12)$$

Podstawiając wartość potencjału  $\Psi$ , według wzorów (8) i (10), do równań (4) i (5), otrzymujemy

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial p} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial p} + M \frac{\partial \psi}{\partial p} = V + MW; \quad (13)$$

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial t} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial t} + M \frac{\partial \psi}{\partial t} = -(S + M\Sigma); \quad (14)$$

gdy jednak  $\partial \psi / \partial p = W$ , oraz  $\partial \psi / \partial t = -\Sigma$ , przeto

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial p} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial p} = V. \quad (15)$$

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial t} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial t} = -S. \quad (16)$$

Nareszcie, wprowadzając średnią objętość  $v$  i średnią entropię  $s$  roztworu w jednostce masy, stosownie do założeń

$$V = (m + m') v \quad (17)$$

$$S = (m + m') s, \quad (18)$$

otrzymamy łatwo

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p} = v - h(1 + h) \frac{\partial v}{\partial h}; \quad (19)$$

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial p} = v + (1 + h) \frac{\partial v}{\partial h}; \quad (20)$$



$$(21) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -s + h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h};$$

$$(22) \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial t} = -s - (1+h) \frac{\partial s}{\partial h}.$$

Z równania (6) wynika warunek równowagi, tyczący się przechodzenia rozpuszczalnika z roztworu do rozpuszczalnika czystego, obecnego w układzie, lub przeciwnie; mamy mianowicie, skoro  $\partial M / \partial m = -1$ ,

$$(23) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial m} - \psi(p, t) = 0,$$

lub jeszcze

$$(24) \quad \varphi(h, p, t) - \psi(p, t) = 0.$$

Równanie (7) nie może być spełnione za pomocą związku pomiędzy zmiennymi. Wynik ten, którego, wobec założeń naszych, mogliśmy się byli z góry spodziewać, oznacza, iż masa ciała rozpuszczonego w roztworze musi być stała dla równowagi.

Ze względu na zjawisko równowagi osmotycznej, do którego pragniemy zastosować twierdzenia powyższe, uogólnimy dowód podany do przypadku, w którym ciśnienie nie jest jednakowe w całym układzie. Przypuśćmy, że ciśnienie  $p_0$  panuje w czystym rozpuszczalniku, ciśnienie zaś  $p_1$  panuje w roztworze. Będziemy mieli teraz dwie zmienne  $q_i$ , a mianowicie

$$(25) \quad q_0 = MW; \quad q_1 = V$$

i będą im odpowiadały dwa współczynniki  $P_i$

$$(26) \quad P_0 = p_0; \quad P_1 = p_1.$$

Otrzymamy zatem równanie ogólne

$$(27) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial p_j} + (S + M\Sigma) \frac{\partial t}{\partial p_j} - MW \frac{\partial p_0}{\partial p_j} - V \frac{\partial p_1}{\partial p_j} = 0,$$

w którym  $p_j$  jest jedną z pomiędzy zmiennych

$$(28) \quad p_0, p_1, t, m, m'.$$

Potencjał  $\Psi$  przybierze teraz postać

$$(29) \quad \Psi = \Phi(h, p_1, t) + M\psi(p_0, t)$$

i tu  $\Phi$  zależy tylko od  $p_1$ ,  $\psi$  zaś tylko od  $p_0$ . Zakładając przeto  $p_j = p_0$ , otrzymamy z (27)

$$(30) \quad M \frac{\partial \psi}{\partial p_0} = MW;$$



zakładając zaś  $p_j = p_1$ , otrzymamy, jak dawniej,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_1} = V. \quad (31)$$

Podobnie otrzymamy inne równania, w których  $\psi$ ,  $W$  i  $\Sigma$  będą zależne od  $p_0$  i  $t$ , a  $\varphi$ ,  $\varphi'$ ,  $V$  i  $v$ ,  $S$  i  $s$  będą zależne od  $h$ ,  $p_1$  i  $t$ . Równanie (24) będzie miało postać

$$\varphi(h, p_1, t) - \psi(p_0, t) = 0. \quad (32)$$

§. 2. Jakkolwiek już obecnie względ na stan skupienia rozpuszczalnika powinien być pomijany w naukowym określeniu roztworu (ponieważ wiadomo, że gazy, a nawet ciała stałe, okazują też same w zasadzie własności rozpuszczalników, jakie najwybitniej występują w cieczach), pomimo to przecie ograniczymy się w rozumowaniach poniższych do zwykłego a najważniejszego przypadku roztworu ciekłego. Oznaczmy przez  $\zeta(p, t)$  potencjał izotermiczno-izodynamiczny, utworzony dla jednostki masy rozpuszczalnika czystego w stanie ciekłym; utwórzmy funkcję

$$f(h, p, t) = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t), \quad (33)$$

gdzie funkcja  $\varphi$  jest powyżej określoną funkcją termodynamiczną, utworzoną dla rozpuszczalnika w łonie roztworu. Możemy powiedzieć, że głównym przedmiotem naszego badania będzie poznanie własności tak określonej funkcji  $f(h, p, t)$ . Stawiamy sobie za pierwsze zadanie obliczenie jej wartości rozmaitemi drogami.

§. 3. Przypuścimy, że uważany roztwór znajduje się w równowadze termodynamicznej z czystą parą rozpuszczalnika. Oznaczmy przez  $W$  objętość, przez  $\Sigma$  entropię, przez  $\mathfrak{S}(p, t)$  potencjał izotermiczno-izodynamiczny dla jednostki masy rozpuszczalnika w stanie pary; oznaczmy przez  $w$  i  $\sigma$  objętość i entropię dla jednostki masy czystego rozpuszczalnika w stanie cieczy. Warunkiem równowagi jest powyższe równanie (24); pisząc je, wyrazimy funkcję  $\varphi(h, p, t)$  przez wartość jej z równania (33) a nadto funkcję ogólną  $\psi(p, t)$  zastąpimy przez szczególniejszą  $\mathfrak{S}(p, t)$ , tyczącą się pary. Otrzymamy

$$\zeta(p, t) - f(h, p, t) = \mathfrak{S}(p, t). \quad (34)$$

Dla każdej odrębnej wartości stężenia  $h$  otrzymujemy stąd krzywą ciśnień nasyceń  $p$  nad roztworem, odpowiadających kolejnym wartościom temperatury  $t$ . Porównajmy te krzywe z krzywą ciśnień nasyceń nad rozpuszczalnikiem ciekłym czystym; związek

$$\zeta(p, t) = \mathfrak{S}(p, t) \quad (35)$$



jest równaniem tej krzywej, a zatem tylko funkcyą  $f$  wyraża, w równaniu (34), nowe własności krzywej, wynikające z obecności ciała rozpuszczonego, podczas gdy funkcyę  $\zeta$  i  $\mathfrak{S}$  odpowiadają wpływowi samego tylko rozpuszczalnika.

Nader niewiele wiemy dotychczas o ogólnym kształcie krzywych nasycenia (34), odpowiadających rozmaitym stopniom stężenia. Doświadczenia dotychczasowe ograniczają się przeważnie do porównywania pewnych punktów na tych krzywych z odpowiednimi punktami na krzywej rozpuszczalnika czystego. Z tego względu rozwijanie ogólnych własności tych krzywych nie miałyby obecnie zastosowania; poprzestaniemy na przytoczeniu jednej tylko podobnej uwagi. Z równania krzywej

$$(36) \quad \varphi(h, p, t) - \mathfrak{S}(p, t) = 0$$

otrzymujemy, przy stężeniu stałym, dzięki wzorom (19) i (21)

$$(37) \quad \left(\frac{dp}{dt}\right)_n = \frac{\Sigma - s + h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h}}{W - v + h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h}}$$

Oznaczmy przez  $U$  i przez  $u$  energię wewnętrzną dla jednostki masy rozpuszczalnika czystego w stanie pary, oraz roztworu, tak, iż  $(m + m')u$  jest całkowitą energią roztworu;  $U$  jest funkcyą ciśnienia i temperatury,  $u$  zaś funkcyą stężenia, ciśnienia i temperatury. Przypuśćmy, że odparowujemy w sposób odwracalny, przy stałym ciśnieniu i stałej temperaturze, masę  $\delta M = -\delta m$  rozpuszczalnika z roztworu do pary. Odparowanie tej masy wymaga, według zasady zachowania energii, pochłonięcia z zewnątrz następującej ilości ciepła

$$(38) \quad \left\{ U - u + h(1+h) \frac{\partial u}{\partial h} + p \left[ W - v + h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} \right] \right\} \delta M.$$

Oznaczając tę ilość ciepła przez  $E\delta M$ , nazywamy  $E$  ciepłem parowania roztworu. Mamy jednak

$$(39) \quad \mathfrak{S}(p, t) = U + pW - t\Sigma;$$

$$(40) \quad \varphi(h, p, t) = u - h(1+h) \frac{\partial u}{\partial h} + p \left[ v - h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} \right] - t \left[ s - h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h} \right]$$

a z równań (36), (39) i (40) wynika

$$(41) \quad E = t \left[ \Sigma - s + h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h} \right],$$



zatem (37) przybiera postać równania:

$$t \left( \frac{dp}{dt} \right)_n = \frac{E}{W - v + h(1+h)} \frac{\partial v}{\partial h}, \quad (42)$$

stanowiącego uogólnienie znanego równania Clapeyrona do przypadku roztworu.

Stosując się do zakresu spostrzeżeń, zazwyczaj czynionych nad roztworami, będziemy porównywali obecnie pojedyncze tylko miejsca, obrane na krzywej nasycenia rozpuszczalnika czystego i na krzywej nasycenia sąsiedniej, odpowiadającej mało stężonemu roztworowi. Porównujemy po pierwsze dwa miejsca na tych krzywych, leżące na tej samej prostej, równoległej do osi temperatur. Przypuśćmy, że przy temperaturze  $t_0$  i ciśnieniu nasycenia  $p_0$  rozpuszczalnik czysty ciekły znajduje się w równowadze ze swą parą, podczas gdy, przy tem samym ciśnieniu normalnem  $p_0$ , dla równowagi roztworu z parą potrzeba temperatury  $t$ . Mamy zatem dwa równania

$$\zeta(p_0, t_0) = \mathfrak{S}(p_0, t_0); \quad (43)$$

$$\zeta(p_0, t) - f(h, p_0, t) = \mathfrak{S}(p_0, t), \quad (44)$$

z których wyprowadzamy

$$f(h, p_0, t) = \{ \zeta(p_0, t) - \zeta(p_0, t_0) \} - \{ \mathfrak{S}(p_0, t) - \mathfrak{S}(p_0, t_0) \}. \quad (45)$$

Rozwijając obydwie nawiasy po stronie prawej na szeregi, zatrzymamy się na pierwszych wyrazach i napiszemy

$$\zeta(p_0, t) - \zeta(p_0, t_0) = -(t - t_0)\sigma; \quad (46)$$

$$\mathfrak{S}(p_0, t) - \mathfrak{S}(p_0, t_0) = -(t - t_0)\Sigma, \quad (47)$$

a podstawiając te wartości do wzoru (45) i pamiętając, że różnica entropii  $\Sigma$  i  $\sigma$  wyrazić się daje przez ciepło parowania  $q$  czystego rozpuszczalnika przy temperaturze  $t_0$ , według równania

$$\Sigma - \sigma = \frac{q}{t_0}, \quad (48)$$

otrzymamy ostatecznie

$$f(h, p_0, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0}. \quad (49)$$

W drugim stopniu przybliżenia otrzymalibyśmy:

$$(50) \quad f(h, p_0, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{t - t_0}{t_0} \left( 1 - \frac{t_0}{q} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \right) \right\}.$$

Uważajmy powtórę na tych samych dwóch krzywych dwa miejsca, leżące na prostej, równoległej do osi ciśnień. Przypuśćmy mianowicie, że, przy temperaturze tej samej  $t_0$  (normalnej), ciśnienia nasycenia konieczne dla równowagi wynoszą:  $p_0$  dla rozpuszczalnika czystego, oraz  $p$  dla roztworu. Mamy teraz

$$(51) \quad \zeta(p_0, t_0) = \mathfrak{S}(p_0, t_0); \text{ oraz}$$

$$(52) \quad \zeta(p, t_0) - f(h, p, t_0) = \mathfrak{S}(p, t_0); \text{ stąd}$$

$$(53) \quad f(h, p, t_0) = \{ \zeta(p, t_0) - \zeta(p_0, t_0) \} - \{ \mathfrak{S}(p, t_0) - \mathfrak{S}(p_0, t_0) \}.$$

Rozwijając podobnie jak w poprzednim przypadku, otrzymamy

$$(54) \quad \zeta(p, t_0) - \zeta(p_0, t_0) = (p - p_0) w; \text{ oraz}$$

$$(55) \quad \mathfrak{S}(p, t_0) - \mathfrak{S}(p_0, t_0) = (p - p_0) W; \text{ zatem}$$

$$(56) \quad f(h, p, t_0) = (p_0 - p) (W - w),$$

związek, który w drugim stopniu przybliżenia przybiera postać

$$(57) \quad f(h, p, t_0) = (p_0 - p) (W - w) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{p_0 - p}{W - w} \cdot \frac{\partial (W - w)}{\partial p} \right\}.$$

Porównanie wzoru (49) i wzoru (56) prowadzi do interesującego związku przybliżonego. Przypuśćmy, że różnice  $t - t_0$  i  $p_0 - p$  są nadzwyczaj nieznaczne; zaniedbajmy na tej zasadzie różnicę, jaka zachodzi pomiędzy wartościami  $f(h, p_0, t)$  a  $f(h, p, t_0)$  funkcji  $f$ . Przekonamy się w dalszym ciągu, że nie popełnimy, w ten sposób postępując, znacznego błędu. Otrzymamy

$$(58) \quad (t - t_0) \frac{q}{t_0} = (p_0 - p) (W - w).$$

Gdy jednak granice  $t$  i  $t_0$  są nadzwyczaj bliskie sobie, możemy założyć, oznaczając przez  $p_t$  ciśnienie nasycenia pary nad czystym rozpuszczalnikiem, odpowiadające anormalnej temperaturze  $t$ ,

$$(59) \quad (p_t - p_0) (W - w) = (t - t_0) \frac{q}{t_0},$$



otrzymujemy zatem związek przybliżony

$$p_i - p_0 = p_0 - p. \quad (60)$$

Oto przykład dla sprawdzenia. Według spostrzeżeń Tammanna <sup>1)</sup> roztwór, zawierający 5,25 części kwasu bornego na 100 części wody, okazuje w temperaturze 100° C. zmniejszenie ciśnienia nasycenia pary wodnej, równe 10,1 mm. Beckmann <sup>2)</sup> znowuż mierzył podwyższenie  $t - t_0$  punktu wrzenia roztworów kwasu bornego w wodzie pod ciśnieniem normalnem; nie badał on wprawdzie roztworu o stężeniu 0,0525, lecz podaje spostrzeżenia nad roztworami o stężeniach: 0,0238; 0,0488; 0,0742. Interpolacya graficzna pozwala stąd wnosić, że przy stężeniu 0,0525 podwyższenie  $t - t_0$  wynosiłoby 0,40° C. Różnica ciśnień nasycenia pary nad wodą czystą, odpowiadająca przedziałowi 0,40° C w 100° C. wynosi, według tablic Brocha, 10,9 mm. i wartość ta różnicy  $p_i - p_0$  zgadza się przybliżenie z rezultatem Tammanna.

§. 4. Przypuśćmy teraz, że uważany roztwór znajduje się w równowadze z rozpuszczalnikiem czystym, mającym postać ciała stałego. Możemy przenieść do tego przypadku całe rozumowanie poprzedzające bez zmiany istotnej. Dla wyrazistości formuł przyjmijmy tu nowe oznaczenia. Niechaj będzie  $T_0$  punktem topliwości rozpuszczalnika czystego pod ciśnieniem  $P_0$ ; i niechaj dla roztworu temperatura ta (t. j. temperatura równowagi z rozpuszczalnikiem czystym stałym) pod tem samym ciśnieniem  $P_0$  wynosi  $T$ . Ciśnieniem przeciwnie, któremu należy poddać roztwór, ażeby temperaturą jego topliwości pozostała  $T_0$ , niechaj będzie  $P$ . Oznaczmy przez  $Q$  ciepło topienia się rozpuszczalnika czystego w temperaturze  $T_0$ ; ilość ta nie jest dokładnie analogiczna do ilości  $q$ , którą posługiwaliśmy się w ustępie poprzednim, ponieważ jest liczona w kierunku przeciwnym. Oznaczmy wreszcie przez  $\Omega$  objętość jednostkową rozpuszczalnika czystego w stanie stałym. Stosując rozumowanie poprzednie, otrzymalibyśmy

$$f(h, P_0, T) = (T_0 - T) \frac{Q}{T_0}; \quad (61)$$

$$f(h, P, T_0) = (P_0 - P) (\Omega - w). \quad (62)$$

<sup>1)</sup> Tammann, Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg, (7), XXXV, Nr. 9, p. 69. 1887.

<sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschrift f. physik. Chemie, VI, p. 460. 1890.



Doświadczenie uczy, iż ciepła  $q$  i  $Q$  są dodatnie dla wszystkich znanych dotychczas rozpuszczalników; dla wszystkich znanych dotychczas roztworów wartości funkcji  $f$ , jakie możemy poznać, są również dodatnie. Z równań (49), (56), (61) i (62) zatem możemy wnosić o znaku różnic  $(t-t_0)$ ,  $(p_0-p)$ ,  $(T_0-T)$ ,  $(P_0-P)$ . Wnosimy, że punkt wrzenia roztworu jest wyższy niż punkt wrzenia rozpuszczalnika pod jednakowym ciśnieniem; że punkt topliwości roztworu jest niższy, niż punkt topliwości rozpuszczalnika pod jednakowym ciśnieniem; że ciśnienie pary nasyconej jest dla roztworu mniejsze niż dla rozpuszczalnika w jednakowej temperaturze; że wreszcie ciśnienie topliwości jest dla roztworu mniejsze lub większe od tegoż ciśnienia dla rozpuszczalnika, w temperaturze jednakowej, zależnie od tego, czy objętość właściwa rozpuszczalnika jest większa czy mniejsza w stanie stałym niż w stanie ciekłym. Nie mamy jednakowoż żadnej teoretycznej podstawy do twierdzenia, że ciepła  $q$  i  $Q$  nie mogą być nigdy ujemne, że funkcja  $f$  nie może przybrać nigdy ujemnych wartości. Równania nasze wskazują, w jaki sposób zmieniłyby się cztery wymienione różnice, gdyby nastąpił którykolwiek z pomiędzy tych przypadków.

Badanie zmian w punkcie wrzenia, w punkcie topliwości, w ciśnieniu pary nasyconej, jakie wywołuje obecność w rozpuszczalniku pewnej ilości ciała rozpuszczonego, stało się, jak wiadomo, głównie dzięki długoletnim pracom Raoult'a, punktem wyjścia dla nowej teorii roztworów. Nie badano dotychczas, o ile nam wiadomo, zmiany w ciśnieniu topliwości, przynajmniej dla właściwych roztworów. Według wzoru (62) możemy oczekiwać, że różnica  $P_0-P$  okaże się znaczną już dla rozcieńczonych nawet roztworów. W wielu razach n. p. będzie ona w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ . znaczniejsza od jednej atmosfery; wówczas powiemy, że roztwór (wodny) nie może zamarzać w  $0^\circ\text{C}$ ., chybaży może pod ciśnieniem jednostajnym ujemnym  $(P_0-P) - P_0$ , gdybyśmy umieli poddać roztwór takiemu ciśnieniu.

§. 5. Wielkość, zwana przez van't Hoffa ciśnieniem osmotycznym, gra rolę pierwszorzędną w teorii tego uczonego. Przypuśćmy, że posiadamy błonę „na wpół przepuszczalną“, przez którą ciało rozpuszczone nie może przenikać, podczas gdy rozpuszczalnik przechodzi przez nią swobodnie w obu kierunkach, i, przy stosownym układzie ciśnień, przenoszony być może odwracalnie, w przypadku idealnym. Dzięki podobnej błonie możemy mieć, jak wiadomo, równowagę pomiędzy rozpuszczalnikiem czystym ciekłym a roztworem, pod warunkiem, ażeby rozpuszczalnik i roztwór poddane zostały ciśnieniom rozmaitym. Oznaczmy przez  $p_0$  ciśnienie w rozpuszczalniku, przez  $p_1$  ciśnienie w roztworze (o stę-



żeniu  $h$ ), które potrzebne są dla równowagi przy temperaturze  $t_0$ . Ciśnienie osmotyczne wynosi, według van't Hoffa,

$$\omega = p_1 - p_0. \quad (63)$$

Według uogólnionego wzoru (32) warunkiem równowagi jest równanie

$$\varphi(h, p_1, t_0) = \zeta(p_1, t_0) - f(h, p_1, t_0) = \zeta(p_0, t_0), \quad (64)$$

skąd wynika

$$f(h, p_1, t_0) = \zeta(p_1, t_0) - \zeta(p_0, t_0) \quad (65)$$

$$= (p_1 - p_0) \frac{\partial \zeta}{\partial p} + \frac{1}{2} (p_1 - p_0)^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2} + \dots \quad (66)$$

Mamy zatem, zatrzymując się na pierwszym wyrazie i oznaczając przez  $w$ , jak poprzednio, objętość jednostki masy rozpuszczalnika czystego ciekłego,

$$f(h, p_1, t_0) = \omega w; \quad (67)$$

w drugim stopniu przybliżenia mielibyśmy

$$f(h, p_1, t_0) = \omega w \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\omega}{w} \cdot \frac{\partial w}{\partial p} \right), \quad (68)$$

tak, iż w przeważnej większości zastosowań możemy poprzestać na prostszym równaniu (67). Równanie to usprawiedliwiałoby już samo przez się szczególniejsze znaczenie, które przywiązujemy do funkcji  $f$  w analizie niniejszej. Przekonywamy się z niego, że funkcja  $f$  i ciśnienie osmotyczne zależą w sposób ściśle jednakowy od stężenia roztworu, ponieważ w temperaturze stałej i pod ciśnieniem stałym pozostają w stosunku wzajemnej proporcjonalności. Zależność funkcji  $f$  i ciśnienia osmotycznego od temperatury i ciśnienia nie jest w ogóle jednakowa, lecz w temperaturach odległych od punktu krytycznego rozpuszczalnika możemy uważać te wielkości znowuż za proporcjonalne do siebie w wysokim stopniu przybliżenia.

§. 6. W pozostałej części tej pracy będziemy zajmowali się przede wszystkim pytaniem, według jakich praw funkcja  $f$  zależy od wchodzących do niej zmiennych  $p$ ,  $t$  i  $h$ .

Jesteśmy zdania, że prawa te nie mogą być znalezione ściśle na mocy zasad termodynamiki ani też wyprowadzone z innych jakichbydz zasad ogólnych, dotychczas w nauce znanych. Poszukiwanie ich powinno być oparte na doświadczeniu. Wykracza ono poza granice termodyna-



miki czystej, podobnie jak zagadnienie o istotnej, ogólnej postaci równania charakterystycznego dla ciał jednorodnych, którego jest ono dalszym ciągiem w dziedzinie roztworów.

Będziemy zatem starali się tutaj jedynie o sformułowanie teoretyczne odpowiedzi, jaką daje doświadczenie na uczynione przed chwilą pytanie.

§. 7. Według doświadczeń dotychczasowych, ciśnienie osmotyczne nie zdaje się zależeć od ciśnień  $p_0$  lub  $p_1$ , branych bezwzględnie. Wprowadźmy więc, tytułem próby, hipotezę, że funkcya  $f$  jest w pierwszym przybliżeniu niezależna od ciśnienia. Nie będziemy wprowadzali zresztą tego przypuszczenia do równania (62), które nie posiada dotychczas, jak powiedzieliśmy, doniosłości praktycznej. Otrzymujemy szereg równań

$$(69) \quad f(h, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0};$$

$$(70) \quad f(h, t_0) = (p_0 - p) (W - w);$$

$$(71) \quad f(h, T) = (T_0 - T) \frac{Q}{T_0};$$

$$(72) \quad f(h, t_0) = \omega w.$$

W ostatniem równaniu  $\omega$  oznacza oczywiście ciśnienie osmotyczne w dowolnej temperaturze  $t_0$ . Temperatura ta może być identyczna z temperaturą  $t$  w równaniu (69), lub z  $t_0$  w równaniu (70), lub wreszcie z temperaturą  $T$  w równaniu (71); otrzymamy wówczas związek pomiędzy ciśnieniem osmotycznym a podwyższeniem punktu wrzenia, zmniejszeniem ciśnienia nasycenia, lub wreszcie obniżeniem punktu zamarzania. Badając wrzenie pod zmniejszonym ciśnieniem, lub ciśnienie nasycenia w niskich stosunkowo temperaturach, możemy uczynić temperaturę  $t$  w (69) lub temperaturę  $t_0$  w (70) równą temperaturze  $T$  a wówczas (przy jednakowem zawsze stężeniu) otrzymujemy związki pomiędzy wielkością  $t - t_0$ , lub  $p_0 - p$  a  $T_0 - T$ . Możemy jeszcze zaniedbać różnicę pomiędzy wartościami funkcji  $f$  przy  $t$  i przy  $t_0$ , a wówczas otrzymujemy związek przybliżony (60), znany z §. 3-go. Nareszcie, poznawszy prawo zależności funkcji  $f$  od temperatury, w pierwszym przynajmniej przybliżeniu, będziemy mogli wyprowadzić dalsze jeszcze związki z przytoczonych tu równań <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Przekonamy się w dalszym ciągu, że zależność ta sprowadza przybliżenie do prostej proporcjonalności.



We wszystkich tych związkach (których nie będziemy przytaczali z osobna), litery  $Q$ ,  $q$ ,  $W$ ,  $w$  oznaczają wielkości, zależne jedynie od własności rozpuszczalnika a niezależne zupełnie od natury ciała rozpuszczonego.

Jednym z najciekawszych związków z pomiędzy tych, jakie otrzymujemy tą drogą, jest następujący:

$$\omega w = (p_0 - p)(W - w). \quad (73)$$

Należy wszelako pamiętać, że, utożsamiając temperaturę  $t_0$  w równaniu (72) z temperaturą  $t_0$  w równaniu (70), wprowadzamy hipotezę, iż, w przypadku równowagi osmotycznej, na czysty rozpuszczalnik działa ciśnienie  $p_0$ , normalne ciśnienie nasycenia, odpowiadające panującej temperaturze; na roztwór działać musi wówczas ciśnienie  $p_0 + \omega$ . Przypuśćmy, że rozpuszczalnikiem w roztworze uważanym jest woda; w takim razie w temperaturze  $0^\circ \text{C}$ . czynnik  $(W - w)$  jest około 210000 razy większy, w temperaturze  $100^\circ \text{C}$ . jeszcze 1648 razy większy od czynnika  $w$ ; według równania, ten sam stosunek zachodzi pomiędzy ciśnieniem osmotycznym  $\omega$  a zmniejszeniem  $(p_0 - p)$ . Wszelako, jak wiadomo, czynnik  $(W - w)$  szybko maleje, gdy posuwamy się ku temperaturze krytycznej, która leży, dla wody, w okolicy  $365^\circ \text{C}$ .

Równaniu (73) można nadać kształt

$$(p_1 - p)w = (p_0 - p)W. \quad (74)$$

W nieco dokładniejszej postaci możemy je otrzymać drogą następującą. Oznaczając, jak dotychczas, przez  $\varphi$ ,  $\mathfrak{S}$  i  $\zeta$  potencjał dla jednostki masy rozpuszczalnika w łonie roztworu, w stanie pary, oraz w stanie cieczy, mamy: warunek równowagi osmotycznej

$$\varphi(h, p_1, t_0) = \zeta(p_0, t_0); \quad (75)$$

warunek równowagi roztworu z parą rozpuszczalnika

$$\varphi(h, p, t_0) = \mathfrak{S}(p, t_0); \quad (76)$$

wreszcie warunek równowagi rozpuszczalnika czystego ze swą parą

$$\zeta(p_0, t_0) = \mathfrak{S}(p_0, t_0). \quad (77)$$

A zatem

$$\varphi(h, p_1, t_0) - \varphi(h, p, t_0) = \mathfrak{S}(p_0, t_0) - \mathfrak{S}(p, t_0). \quad \text{Lecz} \quad (78)$$

$$\varphi(h, p_1, t_0) - \varphi(h, p, t_0) = (p_1 - p) \frac{\partial \varphi}{\partial p} \quad (79)$$

$$= (p_1 - p) \left\{ v - h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} \right\}. \quad (80)$$

Z drugiej strony podobnież

$$(81) \quad \mathfrak{S}(p_0, t_0) - \mathfrak{S}(p, t_0) = (p_0 - p) W,$$

a zatem ostatecznie mamy z (78)

$$(82) \quad (p_1 - p) \left\{ v - h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} \right\} = (p_0 - p) W,$$

postać dokładniejszą równania (74).

§. 8. Pod innym względem założenie, że funkcyja  $f$ :

$$(83) \quad f = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t)$$

nie zależy zupełnie od ciśnienia, prowadzi do wzorów zbyt mało dokładnych. Możemy mianowicie napisać na mocy tego założenia

$$(84) \quad \frac{\partial \zeta}{\partial p} - \frac{\partial \varphi}{\partial p} = 0,$$

a stąd wynikałoby

$$(85) \quad w - v + h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} = 0;$$

w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem mielibyśmy zatem

$$(86) \quad w - v = \frac{ch}{1+h},$$

gdzie  $c$  jest stałą. Stosunek  $h/(1+h)$ , czyli stosunek masy ciała rozpuszczonego do całkowitej masy roztworu, oznaczymy przez  $k$ . Wzór (86) jest oczywiście zbyt prosty, ażeby mógł wyrazić zależność objętości jednostkowej (lub ciężaru właściwego) roztworu od jego stężenia. Dla ważności jego potrzeba, ażeby każda jednostka masy ciała rozpuszczonego zajmowała w roztworze własną swoją objętość, niezależnie od reszty tego ciała, ani też od rozpuszczalnika.

Wzór (86) jest jednakowoż ścisły dla roztworów cukru w wodzie aż do stosunkowo znacznych stopni stężenia. Ze spostrzeżeń nad ciężarem właściwym roztworów cukru w wodzie, w  $17,5^\circ \text{C}$ ., wykonanych przez Ballinga a obliczonych przez Brixa <sup>1)</sup> obliczono następujące wartości stosunku  $c/w$  stałej powyższej  $c$  do stałej tu również objętości  $w$  jednego grama wody przy  $17,5^\circ \text{C}$ .

<sup>1)</sup> Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, 1883, p. 152.



100 $k=1$ . . . $c/w=0,38650$		100 $k=6$ . . . $c/w=0,38632$
2 . . . 0,38649		10 . . . 0,38591
3 . . . 0,38646		15 . . . 0,38524
4 . . . 0,38643		20 . . . 0,38443
5 . . . 0,38639		25 . . . 0,38559

Lecz n. p. dla soli kuchennej mamy, przy 15° C:

100 $k=1$ . . . $c=0,804$		100 $k=5$ . . . $c=0,716$
2 . . . 0,759		10 . . . 0,692
3 . . . 0,737		15 . . . 0,674

§. 9. Obliczmy ciepło rozcieńczania dla uważanego roztworu; wartość jego może rzucić w niektórych razach światło na prawo zależności funkcji  $f$  od temperatury bezwzględnej. Przypuśćmy, iż roztwór pochłania ilość ciepła  $L\delta m$ , gdy powiększamy w nim ilość rozpuszczalnika o  $\delta m$ , w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, w sposób odwracalny. Oznaczmy przez  $u_0$  i  $s_0$  energię i entropię dla jednostki masy czystego rozpuszczalnika w stanie ciekłym; za pomocą oczywistych rozumowań znajdziemy

$$L = u - h(1+h) \frac{\partial u}{\partial h} - u_0 + p[v - h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} - w] \quad (87)$$

$$= \varphi(h, p, t) - \zeta(p, t) + t[s - h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h} - s_0] \quad (88)$$

$$= \varphi(h, p, t) - \zeta(p, t) - t \frac{\partial}{\partial t} [\varphi(h, p, t) - \zeta(p, t)] \quad (89)$$

$$= -f(h, p, t) + t \frac{\partial}{\partial t} f(h, p, t). \quad (90)$$

Stąd wynika, że funkcja  $f$  musi być proporcjonalną do temperatury bezwzględnej, ilekroć roztwór jest tak rozcieńczony, że ciepło rozcieńczania jest znikające. Wówczas zatem funkcja  $f$  przybiera postać

$$f = t F(p, h) \quad (91)$$

lub jeszcze, według wzmiankowanej hipotezy, postać

$$f = t F(h). \quad (92)$$

Toż samo stosuje się natychmiast do wyrazów, którym funkcja  $f$ , jak udowodniliśmy, jest równa (§§. 3—5, §. 7), tak n. p. do iloczynu  $\omega w$ .



A zatem ciśnienie osmotyczne w roztworach bardzo rozcieńczonych zmienia się proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej, jeśli objętość jednostkowa rozpuszczalnika  $w$  zmienia się przytem tak powoli, że może być uważana za stałą. Wiadomo, że van't Hoff podał twierdzenie zupełnie podobne, jednakowoż bez zastrzeżenia, dotyczące się objętości  $w$ . Przypuśćmy, że rozpuszczalnikiem w uważanym roztworze jest woda; według naszego twierdzenia, iloczyn  $\omega w$  zmieniać się powinien, od  $0^\circ \text{C. n. p.}$  do  $100^\circ \text{C.}$ , w stosunku  $273 : 373$ , czyli  $1 : 1,366$ ; jednocześnie objętość  $w$  zmienia się w stosunku  $1 : 1,043$ . Stąd wnosimy, że różnica pomiędzy twierdzeniem van't Hoffa a modyfikacją, jaką tu przytaczamy, nie ma doniosłości praktycznej w granicach dotychczasowych osmotycznych doświadczeń (które nie sięgały nigdy temperatury  $100^\circ \text{C.}$ ); lecz mogłaby się ona okazać, gdyby podobnem było zmierzyć ciśnienie osmotyczne roztworu w temperaturach, niezbyt odległych od punktu krytycznego rozpuszczalnika.

§. 10. W celu rozpoznania zależności funkcji  $f$  od stężenia roztworu, stawiamy sobie teraz za zadanie obliczenie izotermicznych wartości tej funkcji, odpowiadających rozmaitym, stopniowo rosnącym stopniom stężenia; będziemy się starali wykonywać ten rachunek różniami drogami, na zasadzie różnych doświadczeń, z których funkcya  $f$ , jak już wiemy, może być wyliczona. Tym sposobem sprawdzimy jednocześnie prawdziwość związków, o których wspominaliśmy w §. 7-ym. Ponieważ w tych rachunkach różnice  $(p_0 - p)$ ,  $(t - t_0)$ ,  $(T_0 - T)$  będą zawsze nieznaczne, możemy tu wszędzie przyjąć dwa wyżej wyłuszczone założenia: pierwsze, iż funkcya  $f$  nie zależy wcale od ciśnienia; drugie, iż zmienia się proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej. Na mocy drugiego założenia przechodzimy od wartości  $f(h, t)$  lub  $f(h, T)$ , odpowiadających coraz wyższym punktom wrzenia  $t$ , lub coraz niższym punktom zamarzania  $T$  (im stężenie roztworu jest większe) do wartości izotermicznych  $f(h, t_0)$  lub  $f(h, T_0)$ . Jak małe wprowadzamy tym sposobem poprawki, okaże się z zestawienia wartości niepoprawionych  $f(h, t)$  i  $f(h, T)$  obok poprawionych  $f(h, t_0)$  i  $f(h, T_0)$  w tablicach poniższych.

Ponieważ zatem zakładamy, iż w granicach  $t$  i  $t_0$  funkcya  $f(h, t)$  zmienia się proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej, przeto z równania

$$(93) \quad f(h, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0}$$

otrzymujemy

$$(94) \quad f(h, t_0) = (t - t_0) \frac{q}{t};$$



i podobnie z równania (71) otrzymujemy

$$f(h, T_0) = (T_0 - T) \frac{Q}{T}. \quad (95)$$

Spostrzeżenia nad zmniejszeniem ciśnienia nasycenia, nad ciśnieniem osmotycznym, dają izotermiczne wartości funkcji  $f$  bez żadnej poprawki, jak okazują równania (70) i (72).

Rachunki podobne wykonamy przedewszystkiem dla roztworów cukru trzcinowego w wodzie, dla których posiadamy spostrzeżenia najzupełniejsze i najbardziej urozmaicone. Rozpoczynamy od spostrzeżeń nad ciśnieniem osmotycznym, wykonanych przez Pfeffera<sup>1)</sup>. Zebrałiśmy w następującej tablicy dane, które Pfeffer przytacza w kilku miejscach swej pracy, jako wartości ciśnienia osmotycznego dla jednocentowego roztworu cukru. Ponieważ wartości te tyczą się temperatur rozmaitych, wahających się pomiędzy 6,8° C. a 36,0° C., utworzono więc dla każdej iloraz  $\omega w / t$ , ażeby można było sądzić o ścisłości prawa prostej proporcjonalności. W osobnych oddziałach tablicy podane są wartości, znalezione za pomocą błon rozmaitych.

Tablica I.

Temperatura		$w$	$\omega$	$\omega w$	$\left(\frac{\omega w}{t}\right)$
13,6° C.	286,6(abs)	1,00065 $\frac{\text{c.m.}^3}{\text{g.m}}$	53,2 cm. Hg.	53,24	0,1858
13,7°	286,7	1,00066	53,8	53,84	0,1877
14,6°	287,6	1,00079	53,5	53,54	0,1862
13,5°	286,5	1,00064	51,1	51,13	0,1785
14,8°	287,8	1,00082	50,9	50,94	0,1770
32,0°	305,0	1,00486	54,4	54,66	0,1792
6,8°	279,8	1,00006	50,5	50,50	0,1805
13,2°	286,2	1,00060	52,1	52,13	0,1821
13,8°	286,8	1,00068	52,2	52,24	0,1821
14,2°	287,2	1,00073	53,1	53,14	0,1850
22,0°	295,0	1,00216	54,8	54,92	0,1862
15,1°	288,1	1,00086	52,0	52,04	0,1806
15,9°	288,9	1,00098	52,1	52,15	0,1805
36,0°	309,0	1,00621	56,7	57,05	0,1846
15,2°	288,2	1,00088	52,6	52,65	0,1827
16,6°	289,6	1,00111	52,7	52,76	0,1822

<sup>1)</sup> Osmotische Untersuchungen, Studien zur Zellenmechanik; von Dr. W. Pfeffer. Leipzig, 1877, p. 110, 113—114, 111.



Z liczb tych można sądzić o stopniu wiarygodności danych osmotycznych.

Dla znalezienia izotermy osmotycznej, odpowiadającej temperaturze  $14,0^{\circ}\text{C}$ ., spożytkowujemy tylko trzy pierwsze dane powyższej tablicy i wyprowadzamy z nich średnią, odpowiadającą stężeniu  $h = 0,01$ ; albowiem wartości ciśnienia osmotycznego, odpowiadające dalszym stopniom stężenia, otrzymano za pomocą tej samej błony. Przez pomnożenie iloczynów  $\omega w$  przez stosunek  $287/t$  sprowadziliśmy znalezione wartości do temperatury wspólnej  $14,0^{\circ}\text{C}$ ., a wreszcie wyraziliśmy te poprawione (izotermiczne) wartości w jednostkach

$$1 \frac{\text{cm}^2}{\text{sek}^2} = 1 \frac{\text{erg}}{\text{gram}},$$

w których funkcję  $f$  będziemy odtąd zawsze wyrażali.

Tablica II.

$h$	Temperatura	$w$	$\omega$	$\omega w$	$\left(\frac{287 \omega w}{t}\right)$	$\left(\frac{287 \omega w}{t}\right)$	
0,01	$14,0^{\circ}\text{C}$ . 287(abs.)	1,00070 $\frac{\text{cm}^3}{\text{gm}}$	53,5 cm.Hg.	53,55	53,55	0,0714	$10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$
0,02	$14,0^{\circ}$	287,0	101,6	101,7	101,7	0,1356	.
0,0274	$13,5^{\circ}$	286,5	1,00064	151,8	151,9	152,2	0,2029
0,04	$13,8^{\circ}$	286,8	1,00068	208,2	208,3	208,5	0,2780
0,06	$14,7^{\circ}$	287,7	1,00080	307,5	307,7	307,0	0,4094

Ostatnia kolumna zawiera zatem wartości funkcji  $f$ , odpowiadające stałej temperaturze  $14,0^{\circ}\text{C}$ . i kolejnym wartościom stężenia od  $\frac{1}{100}$  do  $\frac{6}{100}$ . Taką samą izotermę możemy obliczyć dla temperatury  $0^{\circ}\text{C}$ . z doświadczeń, wykonanych przez Raoult<sup>1)</sup> nad zamarzaniem roztworów cukru trzcinowego w wodzie. Następująca tablica podaje najprzód wyniki Raoult'a, następnie wartości funkcji  $f$ , odpowiadające coraz niższym temperaturom  $T$ , dalej wartości izotermiczne tej samej funkcji, odpowiadające stałej temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ ., nareszcie wartości izotermiczne

<sup>1)</sup> Raoult, Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. IX. p. 346. 1892.



tej samej funkcji, sprowadzone do temperatury 14° C. dla porównania z izotermą osmotyczną.

Tablica III.

$h$	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T) Q/T_0 = f_T$	$(T_0 - T) Q/T = f_0$	$287(T_0 - T)Q/T_0 T = f_{14}$
0,00683	0,042°	0,0515 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	0,0515 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	0,0542 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$
0,01462	0,086	0,1055 .	0,1055 .	0,1109 .
0,02154	0,128	0,1570 .	0,1571 .	0,1651 .
0,02848	0,168	0,2060 .	0,2061 .	0,2167 .
0,04329	0,252	0,3090 .	0,3093 .	0,3252 .
0,05859	0,340	0,4170 .	0,4175 .	0,4389 .
0,07297	0,422	0,5175 .	0,5183 .	0,5449 .
0,11132	0,652	0,7996 .	0,8015 .	0,8426 .
0,16098	0,956	1,1724 .	1,1765 .	1,2369 .
0,39040	2,474	3,0340 .	3,0617 .	3,2188 .

Przyjęliśmy w tym rachunku następującą wartość ciepła topienia się lodu przy 0° C:

$$Q = \frac{79,25 \times 4,2436 \times 10^7}{1,0045} = 334,80 \cdot 10^7 \frac{\text{ergów}}{\text{gm.}}$$

Przytaczamy jeszcze dla porównania zupełnie podobną tablicę obliczoną na zasadzie spostrzeżeń nad zamarzaniem roztworów wodnych cukru, które zawdzięczamy Arrheniusowi <sup>1)</sup>.

Tablica IV.

$h$	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T) Q/T_0 = f_T$	$(T_0 - T) Q/T = f_0$	$287 (T_0 - T) Q/T_0 T = f_{14}$
0,01537	0,091°	0,1116 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg.}}{\text{gm}}$	0,1116 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg.}}{\text{gm}}$	0,1174 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg.}}{\text{gm}_t}$
0,03312	0,200	0,2453 .	0,2460 .	0,2580
0,05827	0,337	0,4133 .	0,4138 .	0,4350
0,11548	0,670	0,8217 .	0,8237 .	0,8659
0,18735	1,113	1,3649 .	1,3706 .	1,4409
0,3280	2,057	2,5226 .	2,5417 .	2,6721
0,4288	2,740	3,3602 .	3,3943 .	3,5684.

<sup>1)</sup> Arrhenius, Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. II. p. 495. 1888.



Arrhenius nie przytacza stężenia  $h$  swych roztworów, lecz tylko zawartość ciała rozpuszczonego w oznaczonej objętości. Stąd wyprowadziliśmy wartości stężeń na zasadzie (graficznie interpolowanych) ciężarów właściwych. Podobnie postępowałam wszędzie w dalszym ciągu, ilekroć opierałam się na liczbach Arrheniusa.

Z niniejszego przykładu czytelnik poznaje metodę, której trzymaliśmy się przy porównywaniu pomiędzy sobą wartości funkcji  $f$ , znalezionych rozmaitemi drogami, lub na zasadzie rozmaitych seryi doświadczeń. Ponieważ niepodobna jest nigdy odnaleźć, w badaniach rozmaitych badaczy, doświadczeń, wykonanych przy stężeniach dokładnie jednakowych, przeto jedynie właściwą metodą porównywania jest obliczanie całkowitych izoterm, na zasadzie każdej seryi doświadczeń z osobna, i zestawianie krzywych, które w ten sposób zostały znalezione. Porównanie krzywych powyższych dla roztworów cukru, wyliczonych z doświadczeń Raoult'a, Arrheniusa i Pfeffera, wykazuje znakomitą zgodność dwóch pierwszych ze sobą i dosyć zadawalającą ich zgodność z trzecią, osmotyczną.

Posiadamy jeszcze, co do roztworów wodnych cukru trzcinowego, spostrzeżenia Beckmanna<sup>1)</sup> nad punktem wrzenia pod ciśnieniem normalnem; stąd możemy otrzymać nową izotermę, odpowiadającą temperaturze 100° C. Izotermę tę przytaczamy w następującej tablicy, ułożonej podobnie jak dwie poprzedzające. Przyjęliśmy tu  $q = 2260 \cdot 10^7$  ergów / gm.

Tablica V.

$h$	$t-t_0$	$(t-t_0) q/t_0 = f_t$	$(t-t_0) q/t = f_{1,00}$	$287(t-t_0)q/t_0 t = f_{1,4}$
0,0486	0,069°	$0,4181 \cdot 10^7 \frac{\text{erg.}}{\text{gm.}}$	$0,4180 \cdot 10^7 \frac{\text{erg.}}{\text{gm.}}$	$0,3216 \cdot 10^7 \frac{\text{erg.}}{\text{gm.}}$
0,0725	0,103	0,6241 .	0,6239 .	0,4801 .
0,1206	0,169	1,0240 .	1,0235 .	0,7876 .
0,1675	0,242	1,4663 .	1,4653 .	1,1275 .
0,2168	0,317	1,9207 .	1,9191 .	1,4766 .

Obierzmy  $h$  za odcięte,  $f$  za rzędne; wartości, zawarte w ostatniej kolumnie, utworzą krzywą, która leży nieco niżej od krzywej, wyli-

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. VI, p. 459. 1890.



czoney z punktów zamarzania, która jednak zgadza się zupełnie z linią osmotyczną. Stosowanie przeto prawa o proporcjonalności funkcji  $f$  do temperatury musi dawać przybliżenie prawdziwe wyniki w tak szerokich nawet granicach, jak od  $14^{\circ}$  do  $100^{\circ}$  C.

Znamy tylko jedno doświadczenie nad zmniejszeniem ciśnienia nasyceń pary nad roztworem wodnym cukru, przytoczone w rozprawie Dietericiego <sup>1)</sup>. Odnosi się ono do roztworu o wysokiej koncentracji  $h=0,682$  i dało  $(p_0-p) = 0,181$  mm. Hg. w  $0^{\circ}$  C. Stąd wypada  $5,086 \cdot 10^7$  jako wartość funkcji  $f$  w zwykłych jednostkach: erg / gm; wartość, która z poprzednimi, dla  $0^{\circ}$  C. znalezionymi, dobrze zgadza się zdaje.

Wyniki tego rachunku potwierdzają w zupełności istnienie związków termodynamicznych, które wyprowadziliśmy w poprzedzających ustępach. Ponieważ w dalszym ciągu spotkamy wiele dalszych podobnych przykładów, przytoczymy tu tylko jeden, przeznaczony dla wciągnięcia doświadczeń osmotycznych Adiego <sup>2)</sup> do obrębu naszych rachunków. Z pomiędzy ciał, które badał Adie, znaczna jest większość diosmozujących, według doświadczeń van't Hoffa <sup>3)</sup>; pozostaje zaledwie kilka związków, a wśród nich najmniej diosmozuje ferrocyanek potasu. Co do roztworów tego ciała w wodzie, posiadamy dane osmotyczne Adiego oraz spostrzeżenia nad zamarzaniem van't Hoffa <sup>4)</sup>. W następującej tabelicy porównujemy je pomiędzy sobą. Podajemy tu stężenia roztworów, wyrażone wyjątkowo inaczej niż zwykle, a mianowicie w wielokrotnych ilości 368,6 / 160 gramów na litr roztworu, ilości, którą oznaczymy przez literę  $\varepsilon$ .

Tabela VI.

(Na litr)	$\omega$	$\omega w$ (przy $17^{\circ}$ C)	(Na litr)	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T)Q/T = f$
1 $\varepsilon$ gm.	0,50 atm.	$0,0507 \cdot 10^7 \frac{\text{erg.}}{\text{gm.}}$	2 $\varepsilon$ gm.	$0,086^{\circ}$	$0,1055 \cdot 10^7 \frac{\text{erg.}}{\text{gm.}}$
2	0,95	0,0964 .	4	0,162	0,1988 .
2,5	1,27	0,1289 .	8	0,30	0,3683 .
2,6	1,49	0,1512 .	16	0,552	0,6783 .
3,3	1,68	0,1705 .			
4	1,92	0,1948 .			
6	2,57	0,2608 .			
8	3,44	0,3491 .			

<sup>1)</sup> Dieterici, Wiedemann's Annalen, Bd. 42, p. 536. 1891.

<sup>2)</sup> Adie, Journal of the Chemical Society of London, Vol. LIX, p. 344. 1891.

<sup>3)</sup> van't Hoff, Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. IX, p. 483. 1892.

<sup>4)</sup> van't Hoff, ibidem, p. 484.



Po sprowadzeniu obu tych izoterm do jednakowej temperatury, różnica pomiędzy nimi powiększyłaby się; osmotyczna leży znowuż niżej, niezgodność wszelako nie jest trudna do wytlómaczenia w obec małej wiarogodności danych osmotycznych.

Istnieją jeszcze spostrzeżenia Tammanna nad zmniejszeniem ciśnienia nasycenia roztworów ferrocyanu potasu, lecz odnoszą się one do roztworów o daleko znaczniejszem stężeniu.

§. 11. Ażeby się przekonać, jak zmienia się funkcyja  $f_0$  ze stężeniem w temperaturze stałej, utwórzmy wartości stosunku  $f_0/h$  roztworów cukru według tablic powyższych. Rzut oka na wartości podane wystarcza do spostrzeżenia, że w pierwszym przybliżeniu pomiędzy  $f_0$  a stężeniem zachodzi stosunek proporcjonalności.

Tablica VII.

1) Z doświadczeń nad ciśnieniem osmotycznym, według Pfeffera (Tab. II) w 14°C.

$h$	$10^{-7} \cdot f_{14}/h$
0,01	7,143
0,02	6,782
0,0274	7,407
0,04	6,950
0,06	6,823

2) Z doświadczeń nad punktem zamarzania, według Arrheniusa (Tab. IV) w 0°C.

$h$	$10^{-7} \cdot f_0/h$
0,01537	7,263
0,03312	7,411
0,05827	7,101
0,11548	7,132
0,18735	7,316
0,3280	7,749
0,4288	7,916

3) Z doświadczeń nad punktem zamarzania, według Raoula (Tab. III) w 0°C.

$h$	$10^{-7} \cdot f_0/h$
0,00683	7,542
0,01462	7,216
0,02154	7,291
0,02848	7,237
0,04329	7,146
0,05859	7,126
0,07297	7,105
0,11132	7,200
0,16098	7,309
0,39040	7,843

4) Z doświadczeń nad punktem wrzenia, według Beckmanna (Tab. V) w 100°C.

$h$	$10^{-7} \cdot f_{100}/h$
0,0486	8,601
0,0725	8,606
0,1206	8,487
0,1675	8,748
0,2168	8,852



Krzywe powyższe, a zwłaszcza ta, która wynika z liczb pod 2) i pod 3), są tak prawidłowe, że nie pozostawiają, jak sądzimy, wątpliwości co do rodzaju zależności pomiędzy  $f_0$  a  $h$ . W stałej temperaturze i rosnącym stężeniu, funkcja  $f_0/h$  maleje, z początku, przy nadzwyczaj małych stężeniach, szybko, następnie coraz powolniej, nareszcie przechodzi przez najmniejszość, poczem wzrasta przybliżenie proporcjonalnie do wyrazu liniowego  $a + bh$ , lub też nieco powolniej.

Uogólnienie to powinno zastąpić już obecnie, jak sądzimy, szereg praw szczegółowych, w których przyjmowano prostą proporcjonalność do stężenia takich wielkości, jak zmniejszenie ciśnienia nasycenia, obniżenie punktu zamarzania, ciśnienie osmotyczne i t. d.; zatem prawo Wüllnera, prawo Blagdena i Rüdorffa, prawo Boylea, rozciągnięte do ciśnienia osmotycznego przez van't Hoffa. Z punktu zaś widzenia van't Hoffa możemy w niem upatrywać dowód nowej analogii pomiędzy własnościami ciał gazowych i rozpuszczonych. Istotnie zastępując funkcję  $f_0$  przez  $\omega w$ ,  $h$  zaś przez  $m'/m$ , otrzymamy

$$\frac{f_0}{h} = \frac{\omega w}{\frac{m'}{m}} = \omega \frac{mw}{m'}; \quad (96)$$

gdy zaś  $mw/m'$  jest objętością rozpuszczalnika, w której znajduje się jednostka masy ciała rozpuszczonego, przeto wyraz  $f_0/h$  jest przybliżenie analogiczny do znanego iloczynu  $pv$  (ciśnienia przez objętość jednostkową) ciała w stanie gazowym. Wiadomo zaś dobrze od czasu badań Andrewsa, Cailleteta, Amagata, że iloczyn  $pv$  przechodzi przy każdej temperaturze przez najmniejszość; w miarę wzmagającej się gęstości gazu najprzód maleje, przebywa minimum i wzrasta następnie zupełnie tak samo, jak nasz wyraz  $f_0/h$  w miarę rosnących stopni stężenia. Jeśli wolno sądzić z jednego przykładu roztworów cukrzanych (dalszych, zupełnie pewnych przykładów nie mogliśmy odnaleźć), analogia sięga jeszcze dalej: w obu razach minimum przesuwa się w stronę większych zagęszczeń (gęstości, koncentracji) w miarę podnoszenia się temperatury izotermy. Tak n. p. minimum roztworów cukru leży w 0°C. około stężenia  $h = 0,08$ ; w 100°C. przypada w pobliżu  $h = 0,12$ .

Ażeby analogia była zupełną, należałoby uważać, zamiast stosunku  $f_0/h$ , wielkość

$$\omega \frac{(m + m')v}{m'}; \quad (96 a)$$

wielkość ta nie będzie się prawie wcale różniła od poprzedzającej (96) w roztworach rozcieńczonych, poza miejscem najmniejszości zaś przy-



rasałyby prędzej. Być może, iż w przyszłym rozwoju tej kwestyi, przy nagromadzeniu liczniejszych i dokładniejszych spostrzeżeń nad własnościami roztworów, z których wyliczamy  $f_0$ , jak również nad ich ciężarami właściwymi, szczegól ten nabierze ważności.

§. 12. Rozważmy teraz, czy można już obrać punkt widzenia teoretyczny, z którego możnaby sądzić o prawie zależności funkcyi  $f_0$  od stężenia. Van't Hoff stosuje tu prawo Boylea indukcyjnie, na mocy doświadczeń Pfeffera i de Vriesa, oraz na mocy zupełnie ogólnikowych uwag nad mechanizmem ciśnienia osmotycznego <sup>1)</sup>. Planck przeciwnie <sup>2)</sup> rozwija zupełną teorię, jak najbardziej godną uwagi; lecz zdaje nam się, iż byłoby niesłusznie przypisywać jej znaczenie dowodu czysto termodynamicznego osiągniętych rezultatów. Planck opiera się pomiędzy innymi na twierdzeniu, że pewne wyrazy w wartości entropii roztworu nie zmieniałyby swego kształtu, pod względem zależności od stężenia, gdyby ciśnienie i temperatura zmieniły się tak dalece, iż całkowity roztwór, rozpuszczalnik wraz z ciałami rozpuszczonymi, przybrałby stan gazu. Wydaje nam się, że twierdzenie to nie jest dość oczywiste, ażeby uchodzić mogło za pewnik; proponujemy zastąpić je przez następującą hipotezę: analogia pomiędzy rozcieńczonym roztworem a gazem polega na tem, że kształt funkcyi termodynamicznej  $\varphi$  (utworzonej dla rozpuszczalnika w łonie roztworu, por. §. 1) i kształt odpowiedniego potencyału termodynamicznego gazu w mieszaninie gazowej, jest jednakowy pod względem zależności od składu, roztworu w pierwszym razie, mieszaniny w drugim. Na zasadzie tej hipotezy możemy otrzymać następującą postać zmodyfikowaną teoryi Plancka.

Niechaj gaz  $i$ ty w mieszaninie gazowej ma masę  $m_i$ , masę cząsteczkową  $\nu_i$  i liczbę (względną) cząsteczek  $n_i$ ; niechaj oznacza  $t$  temperaturę bezwzględną,  $p$  ciśnienie ogólne w mieszaninie,  $V$  jej łączną objętość,  $R$  znaną stałą stanu gazowego. Potencyał całkowity izotermiczno-izodynamiczny mieszaniny  $\Phi$  wynosi, jak wiadomo,

$$(97) \quad \Phi = \sum_{(i)} \Phi_i,$$

gdzie mamy

$$(98) \quad \Phi_i = m_i \left\{ \xi_i(t) - \frac{Rt}{\nu_i} \log \frac{V}{m_i} \right\} = m_i \left\{ \xi_i(t) - \frac{Rt}{\nu_i} \log \frac{Rt \sum n_i}{p n_i \nu_i} \right\},$$

<sup>1)</sup> Van't Hoff, Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. I. p. 483. 1887.

<sup>2)</sup> Planck, Wiedemann's Annalen, Bd. XXXII, p. 485. 1887.



oznaczając przez  $\xi_i(t)$  pewną funkcję temperatury, której kształt może pozostać nieznaną. Niechaj będzie  $\eta_i(t, p)$  nową, podobnie nieokreśloną funkcją temperatury i ciśnienia; możemy założyć

$$\Phi_i = m_i \left\{ \eta_i(t, p) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \left( \frac{\Sigma n_i}{n_i} \right) \right\}. \quad (99)$$

Obliczamy teraz funkcję  $\varphi_i$ , utworzoną analogicznie do poprzednich  $\varphi$  i  $\varphi'$ , na zasadzie określenia

$$\varphi_i = \frac{\partial \Phi}{\partial m_i} = \frac{\partial \Sigma \Phi_i}{\partial m_i}, \quad (100)$$

lub jeszcze, jeśli wskaźnik  $j$  oznaczać będzie litery, różne od  $i$ ,

$$\varphi_i = \frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i} + \sum_{(j)} \frac{\partial \Phi}{\partial m_i}. \quad (101)$$

Otóż z równania (99) otrzymujemy

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i} = \eta_i(t, p) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \left( \frac{\Sigma n_i}{n_i} \right) + \frac{Rt}{\mu_i} \left( 1 - \frac{n_i}{\Sigma n_i} \right); \quad (102)$$

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i} = - \frac{Rt}{\mu_i} \frac{n_j}{\Sigma n_i}; \text{ zatem} \quad (103)$$

$$\sum_{(j)} \frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i} = - \frac{Rt}{\mu_i} \frac{\Sigma n_i - n_i}{\Sigma n_i} = - \frac{Rt}{\mu_i} \left( 1 - \frac{n_i}{\Sigma n_i} \right), \quad (104)$$

tak, iż według równania (101),

$$\varphi_i = \eta_i(t, p) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \left( \frac{\Sigma n_i}{n_i} \right). \quad (105)$$

Możemy teraz wyrazić w następujący sposób hipotezę, o której wspominaliśmy przed chwilą: funkcja termodynamiczna  $\varphi$ , utworzona dla rozpuszczalnika w roztworze, zawiera funkcję nieznaną  $\zeta_i(t, p)$  temperatury i ciśnienia, która może być różną zupełnie od funkcji  $\eta_i(t, p)$ ; lecz liczbę cząsteczek  $n_i$  i inne liczby podobne  $n_j$  zawiera jedynie w postaci wyrazu

$$- \frac{Rt}{\mu_i} \log \left( \frac{\Sigma n_i}{n_i} \right). \quad (106)$$

Przypomnijmy sobie teraz określenie funkcji  $f(h, p, t)$ , według którego

$$f(h, p, t) = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t), \quad (107)$$



a dojdziemy do wniosku, że, dla roztworu prostego,

$$(108) \quad f(h, p, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \left( \frac{n+n'}{n} \right),$$

gdzie  $n$  i  $\mu$  jest liczbą cząsteczek i masą molekularną rozpuszczalnika; lub inaczej, że

$$(109) \quad f(h, p, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \left( 1 + \frac{\mu h}{\mu'} \right),$$

gdzie  $n'$  i  $\mu'$  jest liczbą cząsteczek i masą molekularną ciała rozpuszczonego. Ogólniej, gdy mamy więcej ciał rozpuszczonych,

$$(110) \quad f(h, p, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \left( \frac{\sum n_i}{n} \right).$$

okażemy, jak można otrzymać ogólne prawo równowagi chemicznej w gazach na mocy wzoru (105) na funkcję  $\varphi_i$ . Prawo to wynika z warunku, ażeby przy dowolnej odwracalnej reakcji, a więc przy odpowiednich zmianach  $\delta n_i$ , zmiana potencjału całkowitego  $\Phi$  była równa zeru. Lecz

$$(111) \quad \Phi = \sum_{(i)} m_i \varphi_i = \sum_{(i)} \mu_i n_i \varphi_i,$$

zatem

$$(112) \quad \delta\Phi = 0 = \sum_{(i)} \mu_i n_i \delta\varphi_i + \sum_{(i)} \mu_i \varphi_i \delta n_i.$$

Uważajmy pierwszą sumę

$$(113) \quad \sum_{(i)} \mu_i n_i \delta\varphi_i = \sum_{(i)} \mu_i n_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j.$$

Mamy z równania (105)

$$(114) \quad \mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} = Rt \left( \frac{1}{n_i} - \frac{1}{\sum n_i} \right);$$

$$(115) \quad \mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} = -Rt \frac{1}{\sum n_i};$$

zatem

$$(116) \quad \mu_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j = -Rt \left( \frac{\sum \delta n_i}{\sum n_i} - \frac{\delta n_i}{n_i} \right)$$

i następnie

$$(117) \quad \sum_{(i)} \mu_i n_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j = -Rt \left( \sum_{(i)} n_i \frac{\sum \delta n_i}{\sum n_i} - \sum_{(i)} n_i \frac{\delta n_i}{n_i} \right)$$

$$(118) \quad = -Rt (\sum \delta n_i - \sum \delta n_i) = 0.$$



Pozostaje więc tylko warunek

$$\sum_{(v)} \mu_i \varphi_i \delta n_i = 0, \quad (119)$$

któremu łatwo nadać znaną postać

$$\Pi_{(v)} n_i^{a_i} = H(t, p), \quad (120)$$

oznaczając przez  $a_i$  liczby całkowite, proporcjonalne odpowiednio do zmian  $\delta n_i$ , przez  $\Pi$  iloczyn wyrazów  $n_i^{a_i}$ , wreszcie przez  $H$  funkcję, zależną od dawniejszych  $\eta_i$ ; lub jeszcze postać

$$\Pi_{(v)} n_i^{a_i} = V \Sigma^{a_i} \Xi(t), \quad (121)$$

gdzie funkcja  $\Xi$  zależy od dawniejszych  $\xi_i$ . Do wzoru tego (121) odwołamy się w dalszym ciągu.

Powracając do kwestyi roztworu prostego, rozważmy wzór (109), który otrzymaliśmy, jako wyraz zależności funkcji  $f$  od stężenia. Spostrzegamy przedewszystkiem, iż zgadza się on z obiema hipotezami, które wypowiedzieliśmy o naturze tej funkcji w poprzedzającej, ogólnej części naszej pracy; istotnie, według tego wzoru,  $f$  jest niezależna od ciśnienia i wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej. Rozwijając funkcję logarymiczną na szereg, znajdujemy wyraz pierwszy rozwinięcia

$$f(h, t) = \frac{Rt}{\mu'} h, \quad (122)$$

a zatem otrzymujemy tu zwykłe prawo proporcjonalności, które przecież nie prowadzi dokładnie do prawa Blagdena, ani do podobnego prawa, odnoszącego się do punktu wrzenia, ponieważ  $f(h, T_0)$  lub  $f(h, t_0)$ , jak wiemy, nie jest proporcjonalna do różnic  $(T_0 - T)$  lub  $(t - t_0)$ , lecz do tych różnic, dzielonych przez  $T$  lub przez  $t$ . Prawo Wüllnera, przeciwnie, i prawo Boylea - van't Hoffa ściśle stąd wynikają. Wiadomo nam przecież z rachunków §. 11-go i wiadomo dobrze z wielu innych przykładów, że prawo (122) sprawdza się zaledwie w najpierwszem przybliżeniu dla roztworów, choćby nawet znacznie rozcieńczonych.

Z badań nad zmniejszeniem ciśnienia nasycenia Raoult wnosi <sup>1)</sup>, że należy podstawić ułamek  $n' / (n + n')$  zamiast stężenia  $h$  (proporcjonalnego do  $n' / n$ ) w prawie Wüllnera. Możemy otrzymać tę postać dla funkcji  $f$  z równania (108), rozwijając jak następuje:

<sup>1)</sup> Raoult, Annales de Chimie et de Physique, Novembre 1888 et Juillet 1890. (6 e Série, Vol. XV et XX).



$$(123) \quad f(h, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \left( \frac{n+n'}{n} \right) = - \frac{Rt}{\mu} \log \left( 1 - \frac{n'}{n+n'} \right)$$

$$(124) \quad = \frac{Rt}{\mu} \frac{n'}{n+n'}, \text{ prawo Raoula; lub jeszcze}$$

$$(125) \quad = \frac{Rt}{\mu'} \frac{h}{1 + \mu h / \mu'}$$

Przekonywamy się jednak z łatwością, że wzór (125) nie sprawdza się bynajmniej co do roztworów cukru. Wyraz  $(1 + \mu h / \mu')$  wynosi n.p. w doświadczeniach Arrheniusa od 1,000809, przy najmniejszym stężeniu, do 1,02257 przy największym; i podobnie, w doświadczeniach Raoula, od 1,000359 do 1,02055. Obliczając przeto wartości wyrazu  $f_0 (1 + \mu h / \mu') / h$  zamiast poprzedniego  $f_0 / h$ , spostrzegamy, iż przechodzą one znowuż przez najmniejszość, a następnie rosną, prędzej niż poprzednie. W rachunku tym przyjęto:  $\mu = 18$ ,  $\mu' = 342$ .

Ażeby zdać sobie sprawę z wpływu wyrazów, które opuszczamy w rozwinięciu logarytmu [por. wzory (109) i (122)], obliczyliśmy, stosownie do zupełnego równania (109), wartości

$$(126) \quad \frac{10^{-\tau} f_0}{\frac{\mu'}{\mu} \left\{ \log \left( 1 + \frac{\mu h}{\mu'} \right) \right\}},$$

gdzie pamiętać należy, iż  $\log$  oznacza logarytm naturalny. Czynniki  $\frac{\mu'}{\mu}$  został dodany w mianowniku, ażeby wartości, wypadające w tym rachunku, zbliżały się do dawniejszych  $10^{-\tau} f_0 / h$  (Tabl. VII). Oto są te nowe wartości, podane w kolumnie I, podczas gdy dawniejsze, wzięte z Tabl. VII, dołączono w kolumnie II.

Tablica VIII.

1) Z doświadczeń nad punktem zamarzania, według Arrheniusa, w 0° C.  
(Por. Tabl. IV i VII).

$h$	I	II
0,01537	7,266	7,263
0,03312	7,418	7,411
0,05827	7,114	7,101
0,11548	7,154	7,132
0,18735	7,351	7,316
0,3280	7,816	7,749
0,4288	8,005	7,916

2) Toż, według Raoula.  
(Tabl. III i VII).

$h$	I	II
0,00683	7,543	7,542
0,01462	7,220	7,216
0,02154	7,295	7,291
0,02848	7,243	7,237
0,04329	7,154	7,146
0,05859	7,137	7,126
0,07297	7,117	7,105
0,11132	7,221	7,200
0,16098	7,339	7,309
0,39040	7,923	7,843



Stąd widzimy, że równanie zupełnie prowadzi do tych samych rezultatów, jakie już znaleźliśmy na zasadzie dawnej rachuby.

Przypuścimy, iż obraliśmy błędnie wartości dla  $\mu'$ ; że obraliśmy błędnie wartości dla  $\mu$ ; że w skutek asocjacji lub dysocjacji cząsteczki cukru lub wody są większe lub mniejsze, niż założyliśmy. Czy może to wpłynąć znacznie na rezultat naszego rachunku? Im stosunek  $\mu/\mu'$  jest mniejszy, tem bardziej zbliża się wyraz

$$\chi = \frac{\mu'}{\mu} \log \left( 1 + \frac{\mu h}{\mu'} \right) \quad (127)$$

do wartości granicznej  $h$ ; im stosunek  $\mu/\mu'$  jest większy, tem bardziej się od niej oddala. Załóżmy, biorąc skrajny przypadek, że  $\mu = \mu'$ ; wówczas

$h = 0,01$	$\chi = 0,00995 = 0,995 h$	$h = 0,05$	$\chi = 0,04868 = 0,974 h$
$0,02$	$= 0,01980 = 0,990 h$	$0,10$	$0,09531 = 0,953 h$
$0,03$	$= 0,02956 = 0,985 h$	$0,20$	$0,18232 = 0,912 h$
$0,04$	$= 0,03922 = 0,981 h$		$i \text{ t. d. i t. d.}$

Wyraz (126) wzrastałby zatem jeszcze pospieszniej.

§. 13. Van't Hoff nie poprzestał na rozciągnięciu praw Gay-Lussaca i Boylea do ciśnienia osmotycznego, lecz nadto jeszcze wykazał — i to odkrycie jest najbardziej zdumiewające — że i prawo Avogadra stosuje się również do roztworów rozcieńczonych, że stosuje się nawet, gdy ciśnienie gazowe porównujemy z ciśnieniem osmotycznym w roztworze, w sposób wskazany przez prawo Avogadra. Innemi słowy: stała  $R$  w równaniu charakterystycznym gazów doskonałych  $pv = Rt/\mu'$ , i stała  $R$  w równaniu (122), które możemy napisać w postaci

$$\omega \frac{mw}{m'} = \frac{Rt}{\mu'}, \quad (128)$$

mają jednakową wartość liczbową. Obliczmy zatem nową wielkość

$$i = \frac{\left( \frac{f_0}{h} \right)}{\left( \frac{Rt}{\mu'} \right)}, \quad (129)$$

wprowadzając tu wartość stałej  $R$ , wziętą z pomiarów nad ciałami gazowemi; wielkość ta  $i$  powinna, według prawa Avogadra van't Hoffa, równać się jedności.



Z pomiarów nad ciałami gazowymi wyliczamy, iż

$$R = 8,31374 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm. stopień } C.}$$

a stąd wyraz  $Rt/\rho'$  dla  $t=273$  i  $\rho'=342$  otrzymuje wartość  $6,636 \cdot 10^7$  erg/gm., nieco niższą od liczb, otrzymanych z doświadczeń Arrheniusa i Raoult'a (Tabl. VII). Oto zresztą zupełny wykaz wartości  $i$  dla roztworów cukru.

Tablica IX.

1) Z doświadczeń nad ciśnieniem osmotycznym, według Pfeffera (Tab. VII); w  $14^{\circ}C.$

$h$	$i$
0,01	1,0238
0,02	0,9721
0,0274	1,0617
0,04	0,9962
0,06	0,9780

2) Z doświadczeń nad punktem zamarzania, według Arrheniusa (Tab. VII); w  $0^{\circ} C.$

$h$	$i$
0,01537	1,0945
0,03312	1,1167
0,05827	1,0700
0,11548	1,0748
0,18735	1,1024
0,3280	1,1677
0,4288	1,1928

3) Z doświadczeń podobnych Raoult'a (Tabl. VII); w  $0^{\circ} C.$

$h$	$i$
0,00683	1,1365
0,01462	1,0874
0,02154	1,0986
0,02848	1,0905
0,04329	1,0767
0,05859	1,0737
0,07297	1,0706
0,11132	1,0850
0,16098	1,1013
0,39040	1,1818.

4) Z doświadczeń Beckmanna nad punktem wrzenia (Tabl. VII); w  $100^{\circ} C.$

$h$	$i$
0,0486	0,9485
0,0725	0,9491
0,1206	0,9360
0,1675	0,9648
0,2168	0,9762

Doświadczenie Dieteriego, wspomniane w §. 10-ym, daje  $i = 1,1236$  przy  $h = 0,682$ .

§. 14. Dla roztworów wielu ciał w wielu rozpuszczalnikach otrzymuje się wartości  $f_0$  i wartości  $i$ , zmieniające się ze stężeniem w sposób zupełnie podobny; wartości  $i$ , otrzymane za pomocą zwykłych mas molekularnych, są przytem zawsze pobliżkie jedności.



Dla roztworów w wodzie ciał drugiej kategorii otrzymuje się, przeciwnie, wartości współczynnika  $i$  znacznie większe od jedności; do tej kategorii należą elektrolity. Ta właśnie okoliczność stała się punktem wyjścia teorii dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa, teorii, która nie tylko wynika nieprzymuszenie z twierdzeń van't Hoffa, rozumianych jako zasady ogólne, ale nadto oddała sama przez się nauce doniosłe usługi, wyjaśniawszy i uporządkowawszy całe szeregi faktów. Przypuścimy, że mamy w roztworze elektrolit w stanie dysocjacji; dla uproszczenia przypuścimy, że elektrolit ten dzieli się tylko na dwa jony. Oznaczmy przez  $n$  liczbę cząsteczek wody, przez  $n'$  i  $n''$  liczbę cząsteczek pierwszego i drugiego jonu, przez  $n'''$  liczbę cząsteczek nierozdzielonych elektrolitu, zawartych razem w łącznej objętości  $V$ . Oznaczmy przez  $\mu$ , przez  $\mu'$  i  $\mu''$ , przez  $\mu'''$  masy molekularne dla wymienionych czterech kategorii cząsteczek. Ogólna liczba cząsteczek, istniejących w łonie rozpuszczalnika, wynosi

$$n' + n'' + n''' = 2n' + n'''; \quad (130)$$

taż sama liczba wynosiłaby tylko

$$n' + n''', \quad (131)$$

gdyby cząsteczki elektrolitu nie były zupełnie uległy dysocjacji. Stosunkowi tej właśnie liczby ogólnej istniejących cząsteczek (130) do liczby ogólnej możliwych cząsteczek (131) równa się, według Arrheniusa, współczynnik  $i$ . Mamy istotnie

$$\mu'n' + \mu''n'' + \mu'''n''' = \mu'''(n' + n'') = n' = \mu nh \quad (132)$$

a z drugiej strony, z ogólnego wzoru (110), mamy

$$f_0 = \frac{Rt}{\mu} \log \left\{ 1 + \frac{2n' + n'''}{n} \right\} \quad (133)$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{2n' + n'''}{n}. \quad (134)$$

Z równań (132) i (134) otrzymujemy, jak zapowiedziano,

$$i = \frac{\mu''' f_0}{hRt} = \frac{2n' + n'''}{n' + n'''} \quad (135)$$

Rozwijając logarytm na sposób, prowadzący do wzorów Raoula, (por. równanie (123) i następne), piszemy

$$f_0 = - \frac{Rt}{\mu} \log \left( \frac{n}{n+2n'+n'''} \right) = - \frac{Rt}{\mu} \log \left\{ 1 - \frac{2n'+n'''}{n+2n'+n'''} \right\} \quad (136)$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{2n'+n'''}{n+2n'+n'''}; \quad (137)$$



stał dalej wynika

$$(138) \quad \frac{\mu''' f_0}{h(Rt - \mu f_0)} = \frac{2n' + n''}{n' + n''};$$

wówczas zatem nie  $i$ , lecz nowa, mało od niej w ogóle różna wielkość  $j$

$$(139) \quad j = \frac{i}{1 - i\mu h / \mu'''}$$

jest Arrheniusowską miarą dysocjacji.

Przytaczamy poniżej wyniki rachunków, wykonanych nad roztworami kilku ciał w wodzie, w sposób zupełnie podobny jak dla roztworów cukru. Z pomiędzy tych ciał kwas borny jest anelettrolitem, pozostałe ciała są elektrolitami.

*Kwas borny w wodzie.* Co do roztworów kwasu bornego w wodzie posiadamy spostrzeżenia Tammanna <sup>1)</sup> nad ciśnieniem jego pary nasyconej, Beckmanna <sup>2)</sup> nad punktem jego wrzenia, Arrheniusa <sup>3)</sup> nad punktem jego zamarzania. Ze spostrzeżeń Tammanna wynika izoterma następująca, tycząca się temperatury 99,73° C.; przyjęto w niej  $W = 1649,6 \text{ cm}^3 / \text{gm.}$ , oraz  $\mu' = 62$ .

Tablica X.

$h$	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	$10^{-7} f_{100} / h$	$i$
0,0525	10,1 mm. Hg.	$2,2208 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	42,30	0,8463
0,1121	22,9	5,035 .	44,92	0,8987
0,1311	26,1	5,739 .	43,77	0,8758
0,2001	40,6	8,927 .	44,61	0,8926
0,2736	55,6	12,225 .	44,68	0,8940

Ze spostrzeżeń Beckmanna wynika dla 100° C., co następuje:

$h$	$(t - t_0)$	$(t - t_0)q / t_0 = f_t$	$(t - t_0)q / t = f_{100}$	$10^{-7} f_{100} / h$	$i$
0,0238	0,185°	$1,1209 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	$1,1204 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	47,07	0,9412
0,0488	0,380	2,3024.	2,3001 .	47,13	0,9423
0,0742	0,589	3,5688	3,5631 .	48,02	0,9601
0,1219	0,980	5,938 .	5,922 .	48,58	0,9714
0,1727	1,390	8,422 .	8,391 .	48,59	0,9715

<sup>1)</sup> Tammann, Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg, (7) XXXV, Nr. 9, p. 69. 1887.

<sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. VI, p. 460. 1890.

<sup>3)</sup> Arrhenius, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. II, p. 495. 1888.

Nareszcie, ze spostrzeżeń Arrheniusa mamy dla 0° C.:

$h$	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T)Q/T_0 = f_r$	$(T_0 - T)Q/T = f_0$	$10^{-7}f_0/h$	$i$
0,00412	0,129°	$0,1582 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	$0,1583 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	38,42	1,0494
0,01035	0,318	0,3900.	0,3904.	37,74	1,0309
0,01736	0,532	0,6524.	0,6537.	37,67	1,0289

*Jodek kadmu w wodzie.* Mamy tu znowuż, podobnie jak nad kwasem bornym, spostrzeżenia Tammanna <sup>1)</sup>, Beckmanna <sup>2)</sup> i Arrheniusa <sup>3)</sup>. Pierwsze tyczą się temperatury 99,90° C., drugie 100° C., trzecie 0° C. Przyjęto  $\mu''' = 365,8$ . Serya danych Beckmanna jest złożona z dwóch odrębnych.

Tablica XI.

$h$	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	$10^{-7}f_{100}/h$	$i$
0,2935	12,4 mm. Hg.	$2,7265 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	9,29	1,096
0,4333	17,5	3,8480.	8,88	1,048
0,5956	26,4	5,805 .	9,75	1,150
0,8748	41,1	9,037 .	10,33	1,219

  

(A) $h$	$(t - t_0)$	$(t - t_0)q / t_0 = f_t$	$(t - t_0)q / t = f_{100}$	$10^{-7}f_{100}/h$	$i$
0,0436	0,062°	$0,3757 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	$0,3756 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	8,61	1,016
0,0847	0,121	0,7331 .	0,7329 .	8,65	1,021
0,1275	0,181	1,0967 .	1,0962 .	8,60	1,014
0,2120	0,303	1,836 .	1,834 .	8,65	1,021

  

(B) $h$	$(t - t_0)$	$(t - t_0)q / t_0 = f_t$	$(t - t_0)q / t = f_{100}$	$10^{-7}f_{100}/h$	$i$
0,0471	0,073°	$0,4423 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	$0,4422 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	9,39	1,107
0,0960	0,143	0,8664 .	0,8661 .	9,02	1,064
0,1431	0,212	1,2845 .	1,2838 .	8,97	1,058
0,2385	0,353	2,139 .	2,137 .	8,96	1,057

<sup>1)</sup> Tammann, Mém. de l'Ac. St. Pétersbourg (7) XXXV, Nr. 9, p. 123. 1887.

<sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. VI, p. 460. 1890.

<sup>3)</sup> Arrhenius, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. II, p. 496. 1888.



$h$	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T)Q/T_0 = f_T$	$(T_0 - T)Q/T = f_0$	$10^{-7} f_0/h$	$i$
0,0199	0,161°	0,1975 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	0,1976 · 16 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	9,92	1,599
0,0500	0,320	0,3924 .	0,3929 .	7,85	1,266
0,1268	0,715	0,8769 .	0,8792 .	6,93	1,117
0,2567	1,523	1,868 .	1,878 .	7,32	1,179

*Kwas octowy w wodzie*, według spostrzeżeń Arrheniusa <sup>1)</sup> co do punktu zamarzania. Temperatura: 0° C.;  $\mu'' = 60$ .

Tablica XII.

$h$	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T)Q/T_0 = f_T$	$(T_0 - T)Q/T = f_0$	$i$
0,0082	0,268°	0,3287 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	0,3290 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	1,0641
0,0206	0,655	0,8033 .	0,8052 .	1,0348
0,0528	1,61	1,9745 .	1,9862 .	0,9942
0,0907	2,68	3,287 .	3,319 .	0,9668

*Azotan sodu w wodzie*, według spostrzeżeń Tammanna <sup>2)</sup> nad ciśnieniem nasycenia. Temperatura: 99,84° C.;  $\mu''' = 85$ .

Tablica XIII.

$h$	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	$i$
0,0616	15,7 mm. Hg.	3,452 · 10 <sup>7</sup> $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	1,537
0,1102	30,0	6,596 .	1,642
0,2250	60,7	13,347 .	1,627
0,3711	97,8	21,505 .	1,589
0,4653	119,5	26,276 .	1,549

*Chlorek sodu w wodzie*. Mamy tu dane następujące: spostrzeżenia Tammanna <sup>3)</sup> nad ciśnieniem pary nasyconej, w 100,16° C.; spostrzeżenia Arrheniusa <sup>4)</sup> nad punktem zamarzania w 0° C. Istnieją jeszcze

<sup>1)</sup> Arrhenius, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. II, p. 495. 1888.

<sup>2)</sup> Tammann, Mém. Ac. St. Pétersbourg (7) XXXV, Nr. 9, p. 39. 1887.

<sup>3)</sup> Tammann, Mém. Ac. St. Pétersbourg (7) XXXV, Nr. 9, p. 24. 1887.

<sup>4)</sup> Arrhenius, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. II, p. 496. 1888.

spostrzeżenia Emdena <sup>1)</sup> oraz spostrzeżenia Dietericiego <sup>2)</sup> nad ciśnieniem pary nasyconej, spostrzeżenia Rüdorffa <sup>3)</sup> nad punktem zamarzania, lecz musieliśmy je pominąć bądź z powodu zbyt wysokich stężeń, bądź też z powodu małego stopnia ich ścisłości. Przyjęto  $\mu''' = 58,5$ .

Tablica XIV.

$h$	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	$i$
0,0582	25,2 mm. Hg.	$5,541 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	1,795
0,1155	50,6	11,126 .	1,816
0,1705	79,1	17,393 .	1,924
0,2257	107,7	23,682 .	1,978
0,2799	136,4	29,992 .	2,020

  

$h$	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T) Q / T_0 = f''$	$(T_0 - T) Q / T = f_0$	$i$
0,00273	0,117°	$0,1435 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	$0,1435 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$	1,354
0,00683	0,424	0,5200 .	0,5208 .	1,964
0,0114	0,687	0,8425 .	0,8446 .	1,910
0,0190	1,135	1,3920 .	1,3977 .	1,894
0,0318	1,894	2,3228 .	2,3390 .	1,894

Mamy tu obraz podobnej zmienności stosunku  $f_0/h$ , lub proporcjonalnego względem niego współczynnika  $i$ , jaki znaleźliśmy dla roztworów cukru. Przy małych stężeniach  $f_0/h$  lub  $i$  maleje, przy wielkich rośnie, gdy stężenie staje się coraz znaczniejsze. Minimum istnieje prawdopodobnie wszędzie, choć nie wszędzie mamy dane dostatecznie rozległe, ażeby minimum to udowodnić stanowczo i położenie jego wyznaczyć. Jednym słowem nienormalną, w przypadku elektrolitów, nie jest zmienność wielkości  $i$  ze stężeniem, lecz tylko wartość jej bezwzględna. Należy się zatem domyslać, że i w elektrolitach istnieją i działają też same czynniki, które wywołują w anelektrolitach niestosowanie się do prawa Boylea - van't Hoffa, minimum ilorazu  $f_0/h$  i szybki jego wzrost poza miejscem najmniejszości, a zmiany, które stąd wynikają, zdają się zupełnie zakrywać wpływ właściwej dysocjacji na „ $i$ ”. Tylko przy nie-

<sup>1)</sup> Emden, Wiedemann's Annalen, Bd. XXXI, p. 162. 1887.

<sup>2)</sup> Dieterici, Wiedemann's Annalen, Bd. XLII, p. 525. 1891.

<sup>3)</sup> Rüdorff, por. Ostwalda Lehrbuch der allg. Chemie, I, 744. (1891).



zmiernie małych stężeniach okazałaby się, być może, prawdziwa dysocjacja.

Można łatwo znaleźć warunek, który powinna spełniać wielkość  $(2n' + n''') / (n' + n''')$ , a zatem wielkość  $i$ , według (135), lub wielkość  $j$ , według (138), jeśli zmienność jej ze stężeniem wynika jedynie ze zmian w stopniu dysocjacji. Wówczas bowiem, według prawa (121), powinniśmy mieć

$$(140) \quad \frac{n'''}{n' n''} = \frac{\Theta(t)}{V},$$

gdzie  $\Theta(t)$  jest dowolną funkcją temperatury. Mamy tu  $n' = n''$ ; oznaczając przez  $N$  stałą wielkość  $(n' + n''')$ , napiszemy

$$(141) \quad \frac{n'''}{N} = 2 - i; \quad (142) \quad \frac{n'}{N} = i - 1,$$

a zatem z równania (140) wypadnie

$$(143) \quad \frac{2 - i}{(i - 1)^2} = \frac{N \Theta(t)}{V}.$$

Wyraz  $(2 - i) V / (i - 1)^2$  powinien być równy stałej; wartość tej stałej powinna być odwrotnością stałej  $K$  w znanym prawie, podanym przez Ostwalda (również na mocy wzoru (140)) dla zależności przewodnictwa elektrycznego roztworu od stopnia jego rozcieńczenia.

Sprawdzenie wzoru (143) jest bardzo trudne, prawie niewykonalne dziś jeszcze; wartości nasze dla  $i$  są widocznie obciążone znacznymi niedokładnościami, a te gromadzą się i zwiększają nadzwyczajnie w wyrazie po lewej stronie (143). Stała  $R$  również wpływ tu wywiera. Nie zapominając o tych wątpliwościach, obliczmy przecież wyraz  $(2 - i) V / (i - 1)^2$  np. dla kwasu octowego w wodzie (Tabl. XII), przynajmniej z dwu pierwszych spostrzeżeń Arrheniusa, skoro dla następnych wypadły wartości  $i$  mniejsze od jedności. Posługując się danymi o ciężarze właściwym roztworów kwasu octowego w wodzie, obliczyliśmy względne wartości  $V$ . Znaleźliśmy, że od  $h = 0,0082$  do  $h = 0,0206$  wyraz  $(2 - i) V / (i - 1)^2$  zmienia się tu w stosunku 280 : 394. Rezultat to niepomysłny, tem niepomysłniejszy i tem trudniejszy do wytłómaczenia, że, dla tegoż roztworu i w tych samych dokładnie granicach stężenia, prawo Ostwalda jest ważne, jak przekonał się sam Ostwald <sup>1)</sup> i van't Hoff <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ostwald, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. II, p. 278. 1888.

<sup>2)</sup> Van't Hoff, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. II, p. 779. 1888.



Obliczyliśmy jeszcze, na mocy spostrzeżeń Arrheniusa nad zamrażaniem roztworów chlorku sodu, przytoczonych w tablicy XIV, następujące wielkości: wielkość  $i$  (tabl. XIV), wielkość  $j$  (wzór (139)), oraz dwa wyrazy, które według (143) powinnyby być stałe

$$C = \frac{2 - i}{(i - 1)^2} V; \quad C_j = \frac{2 - j}{(j - 1)^2} V. \quad (144)$$

Oto są rezultaty tego rachunku;  $h = 0,00273$  opuszczono ze względu na błąd prawdopodobny w danych Arrheniusa.

Tablica XV.

$h$	$i$	$j$	$C$	$C$
0,00683	1,964	1,972	5,61	4,25
0,01140	1,910	1,923	9,52	7,95
0,0190	1,894	1,915	6,99	5,34
0,0318	1,894	1,930	4,19	2,57

Wprowadzanie zatem wielkości  $j$  nie prowadzi do lepszych wyników niż rachowanie przy pomocy „ $i$ ”.

§. 15. Czy otrzymane w pracy niniejszej krzywe termodynamiczne nie okazują owej cechy podobieństwa, zwanej zgodnością termodynamiczną, która występuje we wszystkich krzywych termodynamicznych materii jednorodnej a nawet w dziedzinie roztworów już została zauważona (Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Ak. Um., tom XXIII, str. 390)? Mamy nadzieję, że dalsze badania dadzą twierdzącą odpowiedź na to pytanie i rozszerzą tym sposobem bardziej jeszcze wielkie van der Waalsowskie uogólnienie; lecz na tem miejscu poprzestaniemy na tym, czasowej wzmiance o pierwszym wyniku, który znaleźliśmy we wskazanym kierunku. Przekonałiśmy się, iż, dla roztworów w wodzie następujących dziesięciu ciał, najmniejszość stosunku  $f_0 / h$  (którego analogię z iloczynem  $pv$  dla gazów tu przypominamy), przypada przy wartościach przybliżenie jednakowych stosunku  $\mu h / \mu' = n' / n$ , t. j. przy stężeniach molekularnych przybliżenie jednakowych. Oto są wartości stosunku  $\mu h / \mu' = n' / n$ , odpowiadające najmniejszości ilorazu  $f_0 / h$ ; stosują się one do temperatury  $0^\circ \text{C}$ ., prócz dwóch ostatnich, które odnoszą się do  $100^\circ \text{C}$ .



Cukier trzcinowy:	0,005	Alkohol izobutyłowy:	0,009
Kwas borny:	0,005	Acetamid:	0,008
Chlorek sodu:	0,007	Wodan chloralu:	0,006
Alkohol metylowy:	0,005	Mannit:	0,005
Alkohol propylowy:	0,008	Octan sodu:	0,006

Najmniejszość ilorazu  $f_0 / h$  zachodziłaby zatem zawsze, gdy w jednakowych objętościach tegoż samego rozpuszczalnika znajduje się jednakowa liczba jakichkolwiek bądź cząsteczek, dowolnej natury chemicznej. Tylko dalsze badania mogą rozstrzygnąć, czy twierdzenie to jest ścisłe i czy ogólnie jest ważne.

