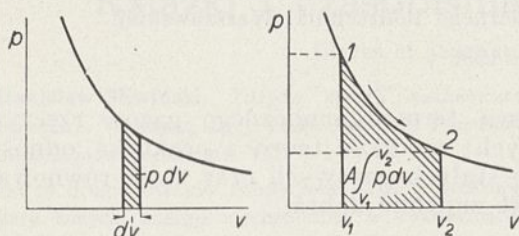


przez pracę zewnętrzną (lub pracą sił zewnętrznych) rozumiemy pokonywanie przez układ ciśnienia zewnętrznego p , gdy zmienia on swoją objętość od v_1 do v_2 . Wogóle pracę zewnętrzną czynnik wykonywa podczas rozszerzania się lub kurczenia, co wymaga oczywiście pokonywania ciśnień, jakie wywierają na czynnik siły zewnętrzne. Zatem elementarna praca zewnętrzna, czyli praca zużyta na pokonanie sił zewnętrznych (ciśnienia p) wyrazi się:

$$dW = A \cdot p \cdot dv \dots (2)$$

a po zcałkowaniu:

$$W = A \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \dots (2a)$$



1. Elementarna praca zewnętrzna. 2. Praca zewnętrzna.

Zależnie od tego, czy objętość czynnika wzrasta czy maleje ($dv \cong 0$) praca zewnętrzna $p \cdot dv$ może być dodatnia lub ujemna. Na wykresie praca zewnętrzna wyrazi się polem między krzywą przemiany 1—2, rzędnymi punktów 1 i 2 oraz osią objętości v (rycina 1 i 2).

b) Praca techniczna.

Jeżeli czynnik podlega przemianie termodynamicznej od stanu 1 do 2, to pracę zewnętrzną W , wykonaną podczas tej przemiany, możemy wyrazić w sposób następujący (rycina 2):

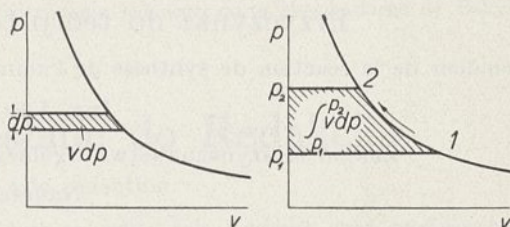
$$W = p_2 v_2 + A \int_1^2 v \cdot dp - p_1 v_1 \dots (3)$$

Pracę, wyrażoną przez całkę $A \int_1^2 v \cdot dp$ nazywać będziemy pracą techniczną L , gdyż właśnie w tej formie wyraża się praca użytkowa w maszynach i silnikach. Praca ta bywa wykonywana poza czynnikiem (t. j. w otoczeniu) i powoduje wzrost lub spadek ciśnienia, wywieranego z zewnątrz na czynnik. Również praca techniczna $v \cdot dp$, zależnie od tego, czy ciśnienie zewnętrzne rośnie czy maleje ($dp \cong 0$) może być dodatnia lub ujemna t. zn., że wyobraźalny układ składający się z czynnika i z pewnych ele-

mentów otoczenia, które utrzymują czynnik pod określonym ciśnieniem, może od dalszego otoczenia pobierać pracę techniczną lub też ją oddawać (ujemna praca techniczna), np., na rycinie 2 praca techniczna

$$A \int_1^2 v \cdot dp < 0,$$

gdyż pole wzrasta, gdy p maleje tj. $dp < 0$. Wykres przedstawia elementarną i całkowitą pracę techniczną (ryc. 3 i 4).



3. Elementarna praca techniczna. 4. Praca techniczna.

c) Zawartość ciepła czyli entalpia.

Jeżeli rozpatrzmy układ, składający się z czynnika, zawartego w naczyniu pod tłokiem, to podczas pewnej przemiany termodynamicznej układ taki nie tylko pobiera ciepło od otoczenia (dodatnie lub ujemne), lecz również i pracę techniczną $v \cdot dp \cong 0$ (co odpowiada pobraniu równoważnej ilości ciepła $A \cdot v \cdot dp$). Według pierwszej zasady termodynamiki pobrane ciepło idzie na przyrost energii wewnętrznej i na wykonanie pracy zewnętrznej, zatem bilansując zjawiska energetyczne, omawianego procesu, otrzymamy:

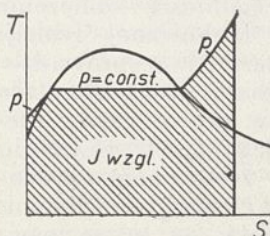
Energia, pobrana od otoczenia. Energia: zawarta w układzie

$$dQ + Av \cdot dp = d\bar{U} + Apdv + Avdp = d\bar{U} + Ad(pv) = dI \dots (4)$$

i po scałkowaniu:

$$I = \bar{U} + A \cdot pv \dots (4a)$$

Funkcję I termodynamika techniczna nazywa zawartością ciepła w układzie (Wärmeinhalt) lub wartością cieplną układu, liczoną od jakiegoś punktu zerowego, najlepiej od $0^\circ K$). Ostatnio na funkcję I spotyka się coraz częściej wyrażenie entalpia (Enthalpie). Ponieważ energię wewnętrzną mierzymy od pewnego, obranego punktu zerowego ($0^\circ C$ lub właściwiej od $0^\circ K$), zatem od tegoż punktu musimy również



5. Entalpia.

zatem od tegoż punktu musimy również

liczyć zawartość cieplną, gdyż wyraz pv jako wartość absolutna nie zależy od obranego stanu zerowego. Dwa dowolne parametry termodynamiczne wystarczają do określenia I , wskutek zależności, wyrażonej równaniem charakterystycznym

$$f(p, v, T) = 0;$$

zatem

$$I = f(p, v) = \Psi(p, T) = \varphi(T, v) \text{ i t. d.}$$

Jeżeli oznaczymy:

$$(\bar{U}_1 + A p_1 v_1) = I_1 \text{ i } (\bar{U}_2 + A p_2 v_2) = I_2,$$

to wtedy pierwsze prawo termodynamiki wyrazi się w następujący sposób (równ. (1a) i (3):

$$\begin{aligned} Q &= \bar{U}_2 - \bar{U}_1 + A \int_1^2 dW = \\ &= \bar{U}_2 + p_2 v_2 - \bar{U}_1 - p_1 v_1 - A \int_1^2 v \cdot dp = \\ &= I_2 - I_1 - A \cdot \int_1^2 v \cdot dp \dots (5) \end{aligned}$$

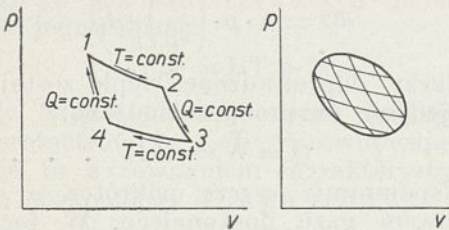
a dla przemiany elementarnej:

$$dQ = dI - Avdp \dots (5a)$$

Bliższe rozpatrywanie funkcji W, L i I dla różnych przemian ($p = \text{const}, v = \text{const}$ i t. d.) opuszczamy z braku miejsca; w dalszym ciągu pracy rozpatrzemy tylko procesy izotermiczne t. j. zachodzące wtedy, gdy $T = \text{const}$.

d) Entropja.

Wprowadzimy jeszcze pojęcie entropji, które w termodynamice odgrywa taką samą rolę, jak parametry p, v, T . Pojęcie to do termodynamiki wprowadził pierwszy Clausius, rozpatrując dowolny, odwracalny pro-



6. Cykl Carnot'a. 7. Obieg Clausius'a.

ces zamknięty. Mianowicie stwierdza on, że każdy taki proces termodynamiczny możemy rozłożyć na elementarne obiegi Carnot'a (2 izotermy i 2 adiabaty). Ponieważ dla każdego takiego elementarnego cyklu Carnot'a:

$$\frac{dQ_{1,2}}{T_{1,2}} + \frac{dQ_{3,4}}{T_{3,4}} = 0,$$

jako bezpośrednia konsekwencja drugiej zasady termodynamiki (z rozpatrywania skutku użytecznego silnika z dowolnym czynnikiem), zatem dla całego obiegu:

$$\frac{dQ}{T} = 0, \text{ całka Clausius'a} \dots (6)$$

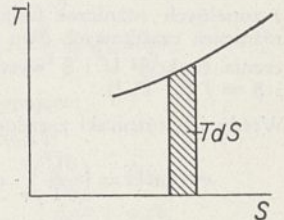
Funkcja $\frac{dQ}{T} = dS$ została nazwana entropją.

Liczymy ją tak samo, jak energję wewnętrzną \bar{U} , ientalpję I — od jakiegoś obranego punktu zerowego (czyli jej przyrost lub ubytek, a nie absolutną wartość, o ile punkt zerowy nie jest $0^0 K$). Zatem entropja, jak funkcje \bar{U}, I , nie zależy od drogi przemiany, a tylko od stanu początkowego i końcowego czynnika. S jest również funkcją parametrów termodynamicznych, przy czem dwa wystarczają dla jej określenia. Wyciągamy stąd wniosek, że zmiana entropji może by traktowana jako jeden z czynników, charakteryzujących termodynamiczny stan czynnika. Ponieważ dwa parametry charakteryzują zupełnie stan czynnika, więc zastosowano w termodynamice parametry T i S jako spólrzędne, do wykazywania różnych procesów termodynamicznych. Ciepło, doprowadzone odwracalnie do układu, na takim wykresie wyrazi się polem:

$$dQ = T \cdot dS \dots (7)$$

pod krzywą przemiany.

Wymiar entropji jest ten sam, co ciepła właściwego (na jednostkę czynnika). Z wzoru na ilość ciepła jako $f(T, S)$ (7) widzimy zupełną analogję między wzorem na pracę zewnętrzną, wykonaną przez czynnik

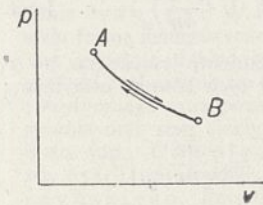


8. Ciepło na wykresie entropowym.

$$dW = p \cdot dv \dots (2)$$

e) Proces odwracalny.

Wszystkie rozpatrywane przez nas procesy uważamy za odwracalne, które zachodzą wtedy, gdy nieskończenie małej zmianie jednego parametru odpowiada również nieskończenie mała zmiana parametru drugiego, przy czem proces musi zachodzić w oby-



9. Przemiana odwracalna.

dwu kierunkach po jednej i tej samej drodze. Na wykresie (rycina 9) proces odwracalny wyraża się jedną krzywą ciągłą.

f) Gaz doskonały.

Pod gazem doskonałym rozumiemy gaz, nieistniejący w rzeczywistości, który podlega równaniu Clapayron'a:

$$pv = R \cdot T \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$p = \frac{RT}{v} \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

Jeśli weźmiemy różniczkę z równania termodynamicznego gazu doskonałego:

$$d(pv) = p \cdot dv + v \cdot dp = R \cdot dT \quad . \quad (9)$$

to dla procesu izotermicznego ($T = \text{const.}$) będziemy mieli:

$$p \cdot dv + v \cdot dp = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$p \cdot dv = -v \cdot dp \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

$$dW = -dL \quad . \quad . \quad . \quad (9b)$$

Dla gazu doskonałego więc w procesie izotermicznym pobrana praca zewnętrzna W równa się technicznej pracy oddanej L .

Dalej można dowieść, że dla gazu doskonałego $(\bar{U})_T = \text{const.}$, a zatem i $(I)_T = \text{const.}$ [z równań (4a) i (8)].

Mianowicie wyprowadźmy zależność pomiędzy energią wewnętrzną \bar{U} a parametrami termodynamicznymi p , T , v , i S . Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki $\bar{U} = f(p, v, T)$; na podstawie II-ej zasady termod.— $S = \varphi(p, v, T)$, zatem $\bar{U} = \Psi(p, v, T, S)$, przyczem zgodnie z równaniem charakterystycznym gazów dwa niezależne parametry określają termodynamiczny stan czynnika. Daje nam to możliwość wyprowadzenia dalszych wniosków z zupełnych różniczek funkcji \bar{U} i S , wyrażonych sumą różniczek cząstkowych dwu parametrów. A więc dla oznaczenia funkcji \bar{U} i S wystarczy np., gdy $\bar{U} = f(v, T)$ i $S = f(v, T)$ ¹⁾.

Wtedy ich różniczki zupełne będą:

$$d\bar{U} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T \cdot dv \quad . \quad (10)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \cdot dv \quad . \quad (11)$$

W rozważaniach termodynamicznych nieraz spotyka się następująca metoda. Jeżeli a jest funkcją dwóch niezależnych zmiennych x, y , to

$da = \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x \cdot dy$, oraz jeżeli stwierdzamy, że $da = b \cdot dx + c \cdot dy$, to wyciągamy stąd wniosek, że $\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_y = b$ i $\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = c$. Jeżeli

pierwsze z tych równań zróżniczkujemy jeszcze raz po y ^a a drugie po x , to z lewej strony tych równań otrzymamy ten typowe wyrażenia, zatem:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x \cdot \partial y} = \left(\frac{\partial b}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_y$$

Zastosujmy metodę tę do znalezienia zależności między \bar{U} , a parametrami termodynamicznymi. Wiemy, że

dla dowolnej przemiany elementarnej ilość doprowadzonego lub odprowadzonego ciepła wyrazi się równaniem: $dQ = d\bar{U} + A p \cdot dv \quad . \quad (1)$ $dQ = T \cdot dS \quad . \quad (7)$

$$dS = \frac{d\bar{U}}{T} + \frac{A p dv}{T}$$

Podstawiamy za $d\bar{U}$ jego zupełną różniczkę, równ. (10)

$$dS = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T + A \cdot p\right] \cdot dv \quad (12)$$

Z porównania równ. (22) z równ. (11) możemy napisać:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \cdot dT = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_v \cdot dT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \cdot dv = \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T + A p\right] \cdot dv$$

A po odpowiednim zróżniczkowaniu:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial v} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial T \cdot \partial v} = \left[\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial T \cdot \partial v} + A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] - \frac{1}{T^2} \cdot \left[\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T + A \cdot p\right]$$

$A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial v}\right)_T + A \cdot p\right]$ i ostatecznie:

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T = A \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] \quad . \quad (13)$$

Dla gazu doskonałego $T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0$

$\left| T \cdot \frac{R}{v} \right|$, zatem

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{i} \quad (\bar{U})_T \text{ const.} \quad . \quad (14)$$

i w ten sam sposób można dowieść, że dla

$$T = \text{const.} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial S}\right)_T = 0.$$

W dowolnym procesie izotermicznym ciepło doprowadzone zostaje zużyte na pracę zewnętrzną plus przyrost energii wewnętrznej (I). Ponieważ dla gazu doskonałego:

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial p}\right)_T \cdot dp = 0,$$

zatem:

$$dQ = A \cdot p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

to znaczy doprowadzone ciepło zostaje zużyte jedynie na pracę zewnętrzną:

$$Q = W = -L \quad . \quad . \quad (15)$$

Wspomnimy jeszcze pokrótce o ciepłe właściwym gazu doskonałego. W technice pod ciepłem właściwym rozumiemy ilość ciepła, potrzebną do ogrzania 1 mola gazu (rzadziej kg) o $1^\circ C$. Zatem dla przemiany elementarnej można napisać:

$$Cv = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v \quad . \quad . \quad (16)$$

¹⁾ W. Schüle, Techn. Thermod. II [1920], str. 16.

dla procesu izochorycznego, $v = \text{const.}$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \dots (17)$$

dla procesu izobarycznego, $p = \text{const.}$

Uwzględniając równania (1) i (2) dla przemiany izochorycznej możemy napisać:

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v \dots (16a)$$

a dla izobarycznej:

$$C_p = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_p + A p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \dots (17a)$$

Odejmijmy równanie (16a) od równania (17a):

$$C_p - C_v = A p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \dots (18)$$

gdź według równania (14) \bar{U} jest funkcją tylko temperatury. Dla gazu doskonałego:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p},$$

zatem

$$C_p - C_v = AR \dots (19)$$

Na podstawie kinetycznej teorii gazów przyjmujemy, że dla gazu doskonałego $C_p = \text{const.}$ i $C_v = \text{const.}$ t. j. nie zależą od temperatury. Stosunek $C_p : C_v$ oznaczamy literą k .

2. Gazy rzeczywiste.

Okazało się na zasadzie rozlicznych doświadczeń, że termodynamiczne równanie gazu doskonałego (8) dla gazów rzeczywistych to jest takich, z którymi mamy praktycznie do czynienia, nie jest słuszne i może dawać nawet znaczne odchylenia, a dopiero w bardzo dużych rozcieńczeniach (gdzie $v \rightarrow \infty$ lub $p \rightarrow 0$) gazy rzeczywiste zbliżają się do typu gazu doskonałego. Wszystkie próby wyprowadzenia ogólnego równania termodynamicznego gazów rzeczywistych dadzą ująć się w jedną formę:

$$pv = RT + N \dots (20)$$

gdzie N jest skomplikowaną funkcją dwu z parametrów p, v, T . Porównyując równanie to z równaniem charakterystycznym gazu doskonałego (Clapayron'a):

$$pv = RT \dots (8)$$

stwierdzamy, że funkcja N przedstawia nam odchylenia w zachowaniu się gazów rzeczywistych w porównaniu z gazem doskonałym.

Dla jasności obrazu przytaczamy kilka prostszych równań charakterystycznych gazów rzeczywistych, wyprowadzonych przez różnych autorów oraz jedno skomplikowane, wyprowadzone przez M. Jakoba dla powie-

trza; ma być ono słuszne w granicach 0—700 atm. i—140°C ÷ 200°C.

1. Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

lub

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

2. Hirn:

$$(p+a)(v-b) = RT$$

3. Clausius:

$$\left[p + \frac{AT^{-n}-B}{(v+c)^2} \right] \cdot (v-b) = RT$$

4. Tumlirz:

$$pv = RT - c \cdot p$$

5. Rankine, Thomson, Joule:

$$pv = RT + \frac{a}{T \cdot v}$$

6. Dupré:

$$p(v+c) = RT$$

7. Kuprjanoff (dla NH_3):

$$v = \frac{RT}{p} - 0,003 - \frac{0,34}{(T/100)^3} - \frac{60}{(T/100)^{11}}$$

8. M. Jakob:

$$v = \frac{RT}{10^4 p} + A \cdot \frac{p^3}{10^6} + B \cdot \frac{p^2}{10^4} + C \cdot \frac{p}{10^2} + D + E \cdot \frac{T}{10^2},$$

$$A = a \cdot \frac{10^{16}}{T^8}, \quad B = b \cdot \frac{10^{16}}{T^8},$$

$$C = c \cdot \frac{10^8}{T^4} + d \cdot \frac{10^6}{T^3} + e \cdot \frac{10^4}{T^2} + f \cdot \frac{10^2}{T} + g,$$

$$D = h \cdot \frac{10^8}{T^4} + i \cdot \frac{10^6}{T^3} + j \cdot \frac{10^4}{T^2} + k \cdot \frac{10^2}{T} + l,$$

$$E = m \cdot \frac{p^3}{10^6} + n \cdot \frac{p^2}{10^4} + q \cdot \frac{p}{10^2}.$$

Stałe mają wartości następujące:

$$R = 29,26;$$

$$a = -0,0097274,$$

$$b = 0,059509,$$

$$c = -0,20201,$$

$$d = 0,28,$$

$$e = -0,15203,$$

$$f = 0,041361,$$

$$g = -0,0054611,$$

$$h = -0,0019131,$$

$$i = 0,010229,$$

$$j = -0,14762,$$

$$k = 0,0008973,$$

$$l = 0,00065708,$$

$$m = 0,00000035,$$

$$n = -0,00000645,$$

$$q = 0,0003106.$$

Z przytoczonych tu równań najważniejsze jest równanie van der Waals'a (1873), które do dziś zostało formą matematyczną, odtwarzającą nam ogólnie (a nawet zupełnie dokładnie po wprowadzeniu pewnych poprawek) zachowanie się każdego gazu aż do stanu nasycenia i krytycznego oraz pozwala objąć zjawiska wrzenia, przysycenia oraz stan ciekły. Reszta równań, a jest ich dosyć dużo (np., Chwolson w podręczniku fizyki, t. III, str. 633, [1923] podaje ich 41; według prof. K. Jabłczyńskiego, Roczniki Chem. 8 [1932], samo równanie van der Waals'a doczekało się ponad 50 odmian) posiada przeważnie charakter empiryczny i stosuje się

w wąskich granicach p, T , a więc nie posiada szerszego zastosowania, gdyż nie obejmuje całokształtu zjawisk.

Ponieważ wszyscy termodynamicy używają równania van der Waals'a do wykazywania różnych własności gazów rzeczywistych, przeto przyjrzymy się mu nieco bliżej. Porównując je

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \dots (21)$$

z równaniem (8a) od gazu doskonałego wyciągamy następujące wnioski:

1) Ciśnienie gazu rzeczywistego na ścianie naczynia zdaje się być mniejsze niż ciśnienie gazów doskonałych o wyraz $\frac{a}{v^2}$; wyraża on zatem niejako siłę przyciągania się cząsteczek gazu, a więc w działaniu na objętość wyraz ten powiększa ciśnienie gazu o $p' = \frac{a}{v^2}$ i dlatego nazywa się „ciśnieniem wewnętrznym“ lub „ciśnieniem przyciągania się cząsteczek“; wzrasta on silnie ze zbliżeniem się cząsteczek (t. j. gdy wzrasta p).

2) Objętość gazu rzeczywistego zdaje się być mniejsza o b ; wyraża to tę własność gazu rzeczywistego, że jego cząsteczki posiadają pewną objętość i dla jednolitych cząsteczek gazu b jest równe czterokrotnej objętości tych cząsteczek.

Jeśli chodzi o wyrazy a i b , to według samego van der Waals'a²⁾ a miało być zupełnie niezależne od temperatury, zaś co do b — pewności tej nie miał. Okazało się jednak, przy porównywaniu obliczeń z wynikami doświadczalnymi, że a i b są zmienne w szerokich granicach ciśnień i temperatur. Najnowsze prace prof. K. Jabłczyńskiego³⁾ wykazały, że właśnie b jest stałe w szerokich zakresach ciśnień i temperatur (co zresztą jest rzeczą zrozumiałą, jeśli przypomnimy sobie, że przedstawia ono czterokrotną objętość właściwą cząsteczek gazu), zaś $a = f(p, T)$ i może mieć dla niektórych gazów w pewnych warunkach nawet wartości ujemne, np.: dla wodoru, helu, neonu t. j. dla gazów, o niskiej temperaturze krytycznej. Zatem, mówiąc o równaniu van der Waals'a, jako o równaniu charakterystycznym gazów rzeczywistych, będziemy zawsze przyjmowali, że znamy zależność $a = f(v, T)$. Wahania a zawarte są w granicach do kilkudziesięciu % (zależ-

nie od rodzaju gazu); zatem zredukowane równanie van der Waals'a⁴⁾

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r \dots (22)$$

(w którym zaczek r oznacza parametr zredukowany), wyprowadzone zostało w założeniu, że a i b są stałe i mają takie same

$$a = a_{kr} = \text{const.} \quad b = b_{kr} = \text{const.}$$

wartości jak punkcie krytycznym jest nieco niedokładne, szczególnie w większych odległościach od punktu krytycznego. Jednakże praktycznie posługujemy się nim, bardzo często, gdyż jest bardziej dogodny w użyciu niż równanie niezredukowane.

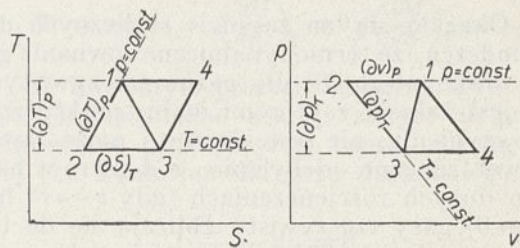
Jeśli chodzi o ciepła właściwe C_p i C_v gazów rzeczywistych, to stwierdzić musimy, że są to skomplikowane funkcje p, T .

C_p . Słuszne będą tu równania (17a)

$$C_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \dots (23)$$

gdź wynikają z ogólnych zasad termodynamiki.

Posługując się uproszczoną metodą badań procesów termodynamicznych prof. Cz. Grabowskiego, możemy na C_p wyprowadzić jeszcze jedną zależność. Mianowicie dowolną przemianę termodynamiczną zawsze możemy zastąpić przez dwie przemiany cząstkowe, np., izobaryczną i izotermiczną tj. przemiany zachodzące pod stałym ciśnieniem $p = \text{const.}$ i w stałej temperaturze $T = \text{const.}$ Rozpatrzmy więc taki cykl z 4-ch przemian na wykresie $T - S$ i $p - v$. Z rycin 10 i 11 wynikają następujące zależności:



10. Przemiana izobaryczna i izotermiczna. 11. Przemiana izobaryczna i izotermiczna.

- 1—2 chłodzenie gazu (spadek temp. pod stałym ciśnieniem).
- 2—3 rozprężanie izotermiczne (wymagające ogrzewania);
- 3—4 rozprężanie izobaryczne (ze wzrostem temperatury);
- 4—1 sprężanie izotermiczne, wymagające pobierania ciepła.

Ponieważ obydwie przemiany na wykresach $T - S$ i $p - v$ są równoznaczne, zatem:

$$(\partial T)_p \cdot (\partial S)_T = -A \cdot (\partial v)_p \cdot (\partial p)_T \dots (24)$$

$$\begin{matrix} 1-2 & 2-3 & & 1-2 & 2-3 \\ \partial T < 0 & \partial S > 0 & & \partial v < 0 & \partial p < 0 \\ - & + & & - & - \end{matrix}$$

⁴⁾ W. Świątosławski, Chemja fizyczna, II, str. 28.

²⁾ Van der Waals; „Die Continuität i t. d.“, str. 62, [1881].

³⁾ K. Jabłczyński, Roczniki Chem. 12. 773. (1932), 13. 75. [1933].

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -A \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \dots (24a)$$

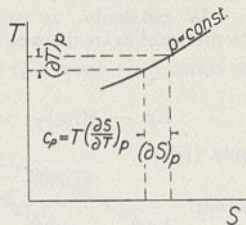
$$-A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \dots (24b)$$

Z definicji ciepła właściwego (równanie (17)) i entropji (równanie (7)) dla przemiany izobarycznej wynika równanie (23), zatem możemy napisać:

$$dQ = C_p \cdot (\partial T)_p = T \cdot (\partial S)_p \dots (23a)$$

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \dots (23b)$$

Otrzymanych w ten sposób równań (24b) i (23b) bezpośrednio ze sobą zestawzić nie możemy, lecz dopiero po odpowiednim zróżniczkowaniu:



12. Graficzna interpretacja Cp na wykresie entropowym.

$$-A \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \cdot \partial T}\right)_{p, T} \dots (24c)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{T \cdot \partial p}\right)_T = \left[\partial \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p : \partial p\right]_T = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \cdot \partial T}\right)_{p, T} \dots (23c)$$

Prawe strony tych dwu równań są identyczne, zatem:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -AT \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \dots (25)$$

a po scałkowaniu:

$$C_p = (C_{p0})_T + AT \int \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \cdot dp \dots (25a)$$

Cv. Jeśli w sposób analogiczny, jak przy Cp rozpatrzymy metodą prof. Cz. Grabowskiego przemianę izotermiczną i izochoryczną, to otrzymamy zależność:

$$A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \dots (26)$$

Dla elementarnej przemiany izochorycznej przyrost wynosi:

$$dQ = C_v \cdot (\partial T)_v = T \cdot (\partial S)_v \dots (27)$$

$$\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \dots (27a)$$

Z zestawienia równań (26) i (27a) w odpowiednim zróżniczkowaniu otrzymamy:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = AT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \dots (27b)$$

Cp - Cv. Jeśli do równania (11):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \cdot dv + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \cdot dT$$

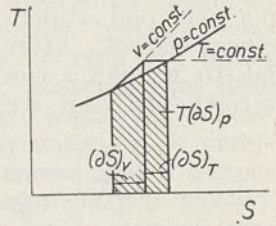
wstawimy równanie (26) i (27a), a następnie pomnożymy je przez T, to na elementarny przyrost ciepła dla dowolnej przemiany termodynamicznej, otrzymamy:

$$dQ = T \cdot dS = A \cdot T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dv + C_v \cdot dT \dots (23)$$

Z ryciny 13 widać, że dla elementarnej przemiany izobarycznej równanie (28) można napisać:

$$T \cdot (dS)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \cdot dv +$$

$$+ T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \cdot (\partial T)_p \dots (28)$$



13. Przemiana izobaryczna zastąpiona izochoryczną i izotermiczną.

$$T \cdot (\partial S)_p = C_p \cdot (\partial T)_p =$$

$$= AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dv + C_v \cdot (\partial T)_p \dots (28b)$$

a zatem:

$$C_p - C_v = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \dots (29)$$

Zastanówmy się bliżej nad ciepłami właściwymi gazów rzeczywistych na zasadzie wyprowadzonych zależności.

Przedewszystkiem musimy stwierdzić, że energia wewnętrzna \bar{U} dla gazów rzeczywistych nie tylko jest funkcją temperatury (jak dla gazu doskonałego); mianowicie zastępujemy równanie van der Waals'a do [równania (13):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} = \frac{p+a}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T = A \cdot \left[\frac{T \left(\frac{p+a}{v^2}\right) - T \cdot p}{T} \right] = A \cdot \frac{a}{v^2} \dots (30)$$

Ponieważ $a = f(p, T)$ zatem \bar{U} dla gazów rzeczywistych jest też funkcją v, T ; a dopiero gdy $v \rightarrow \infty$ $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v}\right)_T$ również (30) dąży do zera (gaz rzeczywisty zbliża się wtedy do stanu granicznego, jakim jest gaz doskonały).

Jeśli chodzi o C_v gazów rzeczywistych, to na zasadzie równań (16a) i (27b) stwierdzamy, że jest ono też nie tylko funkcją temperatury, lecz i ciśnienia (objętości). Mianowicie na zasadzie równania (27b):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} = \frac{p}{T} + \frac{a}{Tv^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{T-p}{T^3} - \frac{a}{T^2 v^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C_v}{\partial v}\right)_T = AT \cdot \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{A}{T} \left(T - p - \frac{a}{v^2}\right) =$$

$$= A \left(1 - \frac{p}{T} - \frac{a}{Tv^2}\right) = A \left[1 - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] \dots (31)$$

gdy $v \rightarrow \infty$, wtedy $\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = \text{const.}$, a zatem gaz rzeczywisty zbliża się do gazu doskonałego.

⁵⁾ Jak w odnośniku 4, str. 27.

⁵⁾ Analogiczny wzór, uzyskany na innej, dłuższej drodze podaje W. Schüle, Techn. Thermodynamik, II, str. 30 [1920].

⁶⁾ Jak w odnośniku 4.

Bardziej skomplikowaną jest sprawa ciepła wł. pod stałym ciśnieniem C_p gazów rzeczywistych, które jest również $f(p, T)$, jak to wynika z równania (25). Mianowicie z równania van der Waals'a:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

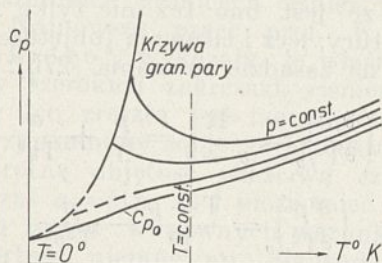
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\frac{2a}{v^3} - \frac{6ab}{v^4}}{\left[p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right]^2}$$

zatem równanie (25) przedstawia się jako:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= -AT \cdot \frac{2av^{-3} - 6abv^{-4}}{\left[p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right]^2} \\ C_p &= (C_{p0})_T + \\ &+ AT \cdot \int \frac{6abv^{-4} - 2av^{-3}}{\left[p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right]^2} dp \quad (25a) \end{aligned}$$

Z wyprowadzonego wzoru dla C_p gazów rzeczywistych widzimy, że wartość jego wzrasta wraz z ciśnieniem i temperaturą. Gdy zaś $v \rightarrow \infty$ t. j. $p \rightarrow 0$, wtedy gaz rzeczywisty zbliża się do doskonałego, gdyż $C_p \rightarrow (C_{p0})_T$; wobec tego przez C_{p0} rozumiemy będziemy ciepło właściwe gazu rzeczywistego, gdy jego $p \rightarrow 0$, więc gaz zbliża się do stanu doskonałego.

Jeśli chodzi o rzeczywisty bieg krzywych C_p w pobliżu nasycenia pod niewielkimi ciśnieniami, to najlepiej ilustruje go ryci-



14. Bieg krzywych C_p dla gazów pod niskimi ciśnieniami i w niskich temperaturach.

na 14⁸⁾. Im więcej para przegrzana zbliża się do stanu gazowego to jest im mniejsze jej ciśnienie w stałej temperaturze lub im wyższa temperatura pod stałym ciśnieniem, to C_p zbliżają się coraz bardziej do wartości granicznej C_{p0} . Zatem pod niewielkimi ciśnieniami C_p w stałej temperaturze wzra-

stają wraz z ciśnieniem i w niższych temperaturach wzrost ten jest większy. (Obraz taki dla C_p dają wszystkie badane gazy, jak para wodna, powietrze, NH_3 , CO_2 i t. d.).

Wyprowadźmy ogólny wzór na C_p gazów rzeczywistych i na zasadzie tegoż zanalizujemy bieg krzywych w zależności od ciśnienia i temperatury.

W założeniu, że gaz rzeczywisty pod b. małym ciśnieniem zbliża się do gazu doskonałego / $(Cv)_T = (Cv_0)_T = \text{const.}$ / — wzór (29) będziemy mogli napisać:

$$C_p - (Cv_0)_T = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

oraz (19).

$$(C_{p0})_T - (Cv_0)_T = AR$$

zatem:

$$\begin{aligned} C_p - (C_{p0})_T &= AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - A \cdot R \\ C_p &= (C_{p0})_T + AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - A \cdot R = \\ &= (C_{p0})_T + AR \cdot \left[\frac{RT}{(v-b) \left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)} - 1 \right] = \\ &= (C_{p0})_T + AR \cdot \left[\frac{RT}{RT - \frac{2a}{v} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2} - 1 \right] = \\ &= (C_{p0})_T + \frac{AR}{2a \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 - 1} \quad (32) \end{aligned}$$

lub biorąc za podstawę równanie zredukowane (22), jako dogodniejsze w użyciu (dla którego: $v = v_r \cdot v_{kr}$,

$$a = 3p_u \cdot v_{kr}^2, \quad b = \frac{1}{3} p_k \quad \text{i} \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_k \cdot v_{kr}}{T_k} \quad (10) \quad) :$$

$$C_p = (C_{p0})_T + \frac{AR}{\left(3 - \frac{1}{v_r}\right)^2 - 1} \quad (33)$$

Chcąc więc otrzymać ogólne pojęcie o biegu krzywych C_p dla gazów rzeczywistych, weźmy za podstawę równ. (32) lub (33), przyczem na osi rzędnych odkładamy wartości $\left(\frac{C_p}{C_{p0}}\right)_T$, zaś na osi odciętych temperatury. Ponieważ w obliczeniach posługiwaliśmy się równ. zredukowanym, aby wyeliminować wpływ a i b oraz otrzymać obraz ogólny niezależnie od rodzaju gazu, przeto na osi odciętych odkładamy temperatury zredukowane (rycina 15).

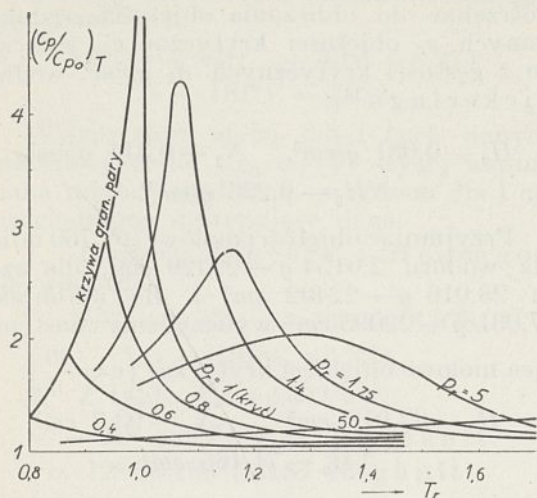
Jeszcze lepiej zależność C_p od ciśnienia i temperatury gazów rzeczywistych przedstawia rycina 16, otrzymana z równania (33),

⁹⁾ Podobne wzory dłuższą drogą wyprowadza W. Schüle, II, str. 34.

¹⁰⁾ W. Świętosławski, II, str. 29.

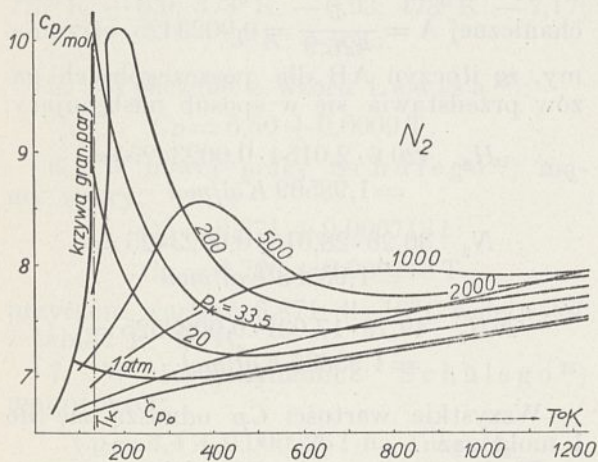
⁸⁾ W. Schüle, II, [1920], str. 32.

przyczem Cp_0 jako funkcję temperatury (aczkolwiek niektórzy autorowie niesłusznie



Rycina 15.

przyjmują $Cp_0 = \text{const.}$) określano w następujący sposób (dla dowolnego gazu): po wykreśleniu w dużej skali krzywej Cp dla 1 atm na zasadzie danych doświadczalnych lub opartych na nich wzorów, odejmowano poprawki, wyliczone z wzoru (33) dla 1 atm, określony w ten sposób bieg krzywej Cp_0 jest b. podobny do 1 atm., szczególnie



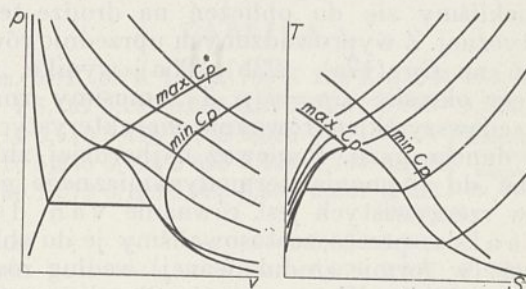
Rycina 16.

w wyższych temperaturach (ryc. 14 i 16). Po znalezieniu $Cp_0 = f(T)$ dla danego gazu, określenie Cp dla dowolnego ciśnienia i temperatury nie przedstawia żadnych trudności.

Z rycin 14 i 16 widzimy, że dla ciśnień niższych od krytycznego krzywe Cp zaczynają się na krzywej granicznej pary i wykazują typowy bieg dla krzywych Cp , jak to doświadczalnie stwierdzono najpierw dla pary wodnej¹¹⁾, a potem dla powie-

trza¹²⁾, amoniaku¹³⁾, dwutlenku węgla¹⁴⁾ i t. d. Im wyższe ciśnienie, tem odpowiadająca mu krzywa Cp zaczyna się wyżej na krzywej granicznej, następnie po dość gwałtownym spadku (tem większym, im ciśnienie leży bliżej krytycznego) i po przejściu pewnego niżu — wzrasta wraz z temperaturą (linjowo dla najprostszyc gazów). Górną granicę tych krzywych stanowi izobara krytyczna, przyczem teoretycznie, jak wynika z równań, (25a) i (33), w punkcie krytycznym $Cp \rightarrow \infty$, a praktycznie osiąga dosyć dużą wartość. Wartości Cp dla ciśnień wyższych od krytycznego wzrastają wraz z temperaturą do pewnego maksimum, które jest tem mniejsze, im większe w porównaniu z krytycznem bierzemy ciśnienie; dla ciśnień bardzo wysokich ($> 1000 \text{ atm}$) maksimum to znika i wartości Cp w niższych temperaturach zbliżają się do Cp_0 . Po osiągnięciu maks. następuje spadek do pewnego niżu, a dalej — wzrost z temperaturą. Do temperatur bardzo wysokich da się zastosować ogólna zasada: im wyższe ciśnienie, tem wyższe ciepło właściwe gazu Cp .

Skomplikowany bieg krzywych Cp dla gazów rzeczywistych daje się łatwo wyjaśnić na zasadzie wyprowadzonych zależności na dowolnym wykresie termodynamicznym dla gazu rzeczywistego. Weźmy tylko najwięcej używane wykresy $p-v$ i $T-S$ (ryciny 17 i 18). Na zasadzie równania (25)

17. Wykres $p-v$ dla gazu rzeczywistego.18. Wykres $T-S$ dla gazu rzeczywistego.

i wykresu na rycinie 17 możemy dojść do wniosku ogólnego, że maksimum ciepła właściwego znajdziemy w punktach, w których izotermy wyginają się nad punktem krytycznym (niejako punkty przegięcia); tak samo minimum wystąpi znowu w drugim punkcie wygięcia się izoterm. Podobnie z równania (23) i wykresu 18 stwierdzamy, że maksimum tych wartości wystąpi w punktach wygięcia się izobar, a minimum w pun-

¹²⁾ M. ten Bosch, Die Wärmeübertragung, [1927], str. 158. H. Hausen, Forschungsarbeiten, zes. 274.

¹³⁾ Osborne, Stimson, Sligh i Cragoe, Scient. Pap. A. S. Bur. Standart, [1925], t. 20, str. 66.

¹⁴⁾ Wykres $I-T$, Plank-Kuprjanoff, str. 60, rys. 15.

¹¹⁾ H. Gröber, S. Erk, Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, [1933], str. 248. W. Schüle, Techn. Thermodynamik, I, [1922], str. 64.

ktach o największej krzywiznie na izobarach.

Zgodność przebiegu krzywych doświadczalnych z obliczonym według równ. van der Waals'a pozwala przypuszczać, że równanie to przynajmniej w przybliżeniu daje ich rzeczywiste wartości. Byłyby one identyczne z rzeczywistymi, gdybyśmy znali zależność $a=f(p, T)$ dla każdego gazu i uwzględniali ją w obliczeniach.

Tak samo możliwe są pewne błędy w określaniu C_{p0} , gdyż dane doświadczalne dla 1 atm często między sobą różnią się dosyć znacznie i tylko z pewnym przybliżeniem dają ująć się w pewną krzywą.

3. Ciepła właściwe wodoru, azotu i amoniaku.

Ponieważ w dalszym ciągu pracy niniejszej będą nam potrzebne ciepła właściwe C_p dla H_2 , N_2 i NH_3 , więc zajmiemy się przedewszystkiem odpowiednimi obliczeniami. Trudności techniczne w przeprowadzaniu oznaczeń C_p w dużych zakresach ciśnień i temperatur sprawiły, że bieg krzywych C_p , szczególnie w pobliżu punktu krytycznego jest nieznan (dane eksperymentalne i to wahające się w dość szerokich granicach są tylko dla 1 atm). Nie mając więc możliwości oznaczenia $C_p=f(p, T)$ na innej drodze dla potrzebnych nam gazów, uciekliśmy się do obliczeń na drodze teoretycznej. Z wyprowadzonych uprzednio równań na C_p : (17a), (23b), (25a) wynika, że chcąc określić $C_p=f(p, T)$, musimy znać przedewszystkiem równanie charakterystyczne danego gazu. Ponieważ najbardziej zbliżone do równania termodynamicznego gazów rzeczywistych jest równanie van der Waals'a, przeto zastosowaliśmy je do obliczeń (w formie zredukowanej) według równania (33)¹⁵. W ten sposób oliczyliśmy C_p dla wodoru, azotu i amoniaku w szerokich zakresach ciśnień (do 3000 atm) i temperatur (do 1200° K), a więc w znacznie szerszym zakresie warunków niż te, w jakich zachodzi lub zachodzić by mogła techniczna synteza NH_3 ; podstawę do obliczania $C_{p0}=f(T)$ stanowiły dane doświadczalne na C_p dla jednej atmosfery.

Obliczenia nasze wykonane zostały dla

następujących ciśnień: 1, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800, 1000, 2000 i 3000 atm. Potrzebne do obliczania objętości zredukowanych v_r , objętości krytyczne v_k , wyliczono z gęstości krytycznych d_k g/cm³ według Pickering'a¹⁶:

$$H_2 - 0,031 \text{ g/cm}^3, \quad N_2 - 0,311 \text{ g/cm}^3, \\ NH_3 - 0,236 \text{ g/cm}^3.$$

Przyjmując objętości molowe (0°, 760 m/m) dla wodoru 2,0154 g—22429 cm³, dla azotu 28,016 g—22402 cm³ i dla amoniaku 17,031 g—22095 cm³ wyliczyliśmy następujące molowe objętości krytyczne ($v = \frac{m}{d}$):

$$H_2 - 63,013 \text{ cm}^3, \quad N_2 - 93,3 \text{ cm}^3 \\ \text{ i } NH_3 - 71,165 \text{ cm}^3.$$

Jako dalsze wartości wyjściowe były użyte:

	p_k	T_k	R
	Pickering	Pickering	Nitschmann
H_2	12,8	33,3	420,6
N_2	33,6	136,1	30,26
NH_3	112	405,6	49,79

W obliczeniach przyjęto 0° K = -273° C. Przyjmując równoważnik cieplny pracy mechanicznej $A = \frac{1}{426,9} = 0,0023425$, otrzymamy, że iloczyn AR dla poszczególnych gazów przedstawia się w sposób następujący:

$$H_2 \quad 420,6 \cdot 2,0154 \cdot 0,0023425 = \\ = 1,98569 \text{ Kal/mol}$$

$$N_2 \quad 30,26 \cdot 28,016 \cdot 0,0023425 = \\ = 1,98588 \text{ Kal/mol}$$

$$NH_3 \quad 49,79 \cdot 17,031 \cdot 0,0023525 = \\ = 1,98637 \text{ Kal/mol}.$$

Wszystkie wartości C_p odnoszą się do 1 mola gazu.

Ponieważ równanie (33) daje nam możliwość obliczenia tylko poprawki, o które różnią C_p po różnych ciśnieniach od C_{p0} w tejże temperaturze, przyczem z wykładów matematycznych wynika, że $C_{p0} \neq \text{const.}$, lecz $C_{p0}=f(T)$, przeto przed przystąpieniem do obliczeń C_p trzeba znać zależność $C_{p0}=f(T)$. Robiliśmy to metodą graficzną (podaną na końcu rozdziału 2), przyczem niezgodność danych doświadczalnych na C_p dla 1 atm jest godna uwagi; krzywa $C_p=1$ atm wypośredkowuje wszystkie te dane, lecz to wcale nie przesądza kwestji, że odpowiada ona rzeczywistości.

¹⁵) Wzorem tym postugiwał się R. Nitschmann [Chemické Listy, [1928], 8, str. 169, wz. (120)] do wyliczenia C_p dla H_2 , N_2 i NH_3 w granicach temperatur 400° — 600° C i ciśnień 100 — 300 atm. Jako wielkości wyjściowe były przez niego użyte:

$C_{p0} = \text{const.}$	R	T_k	p_k atm
H_2 3,405	na 1 kg gazu	420,6	11
N_2 0,249		30,26	34,59
NH_3 0,53		49,79	116

¹⁶) Pickering, Phys. Chem. 28, [1924], str. 97.

a). Wodór.

Na C_{p0} dla wodoru znaleziono następujące dane¹⁷⁾:

$$16^{\circ}\text{C} - 6,871; \quad -76^{\circ}\text{C} - 6,374$$

$$\text{i} \quad -181^{\circ}\text{C} - 5,328.$$

Wobec zbyt małej ilości tych danych, należało określić $C_{p0} = f(T)$ wyżej wspomnianą metodą graficzną, przyczem dla 1 atm uwzględniono następujące dane:

1. Pomiary Scheel'a i Heuse'go¹⁷⁾ dla wodoru:

$$16^{\circ}\text{C} - 6,871; \quad -76^{\circ}\text{C} - 6,375$$

$$\text{i} \quad -181^{\circ}\text{C} - 5,338.$$

2. Z tablic Landolt'a¹⁸⁾:

$$-28^{\circ} \text{ do } 9^{\circ}\text{C} \quad 6,85 \text{ Regnault}$$

$$12^{\circ} \text{ do } 198^{\circ}\text{C} \quad 6,87 \text{ Regnault}$$

$$0^{\circ}\text{C} \quad 1 \text{ atm} \quad 6,85 \text{ Lussana,}$$

$$0^{\circ}\text{C} \quad 30 \text{ atm} \quad 7,64 \text{ Lussana.}$$

3. Wykres, oparty na danych Eucken'a dla wodoru w niskich temperaturach¹⁹⁾:

$$0^{\circ}\text{K} - 4,99; \quad 40^{\circ}\text{K} - 5,0; \quad 80^{\circ}\text{K} - 5,17;$$

$$120^{\circ}\text{K} - 5,75 \quad \text{i} \quad 160^{\circ}\text{K} - 6,56.$$

4. Według Nernst'a²⁰⁾:

$$273^{\circ}\text{K} - 6,9; \quad 373^{\circ}\text{K} - 6,93; \quad 473^{\circ}\text{K} - 7,17;$$

$$773^{\circ}\text{K} - 7,35.$$

5. Wyliczone z wzoru Lewis'a²¹⁾:

$$C_p = 6,50 + 0,0009 T.$$

6. W nowej pracy Schülego²²⁾ mamy wzory:

$$C_p = 6,871 + 0,000713 t$$

$$C_p = 6,726 + 0,000713 T$$

przyczem wartość 6,871 dla 16°C wzięta jest z tablic P. T. R.

7. W termodynamice Schülego²³⁾ mamy wzór:

$$C_p = 3,4 + 0,000526 t \text{ na } 1 \text{ kg } H_2$$

$$C_p = 6,852 + 0,00106 t \text{ na } 1 \text{ mol } H_2$$

dla 0°C i 760 mm

$$C_p = 3,4 \div 3,41 \text{ na } 1 \text{ kg } H_2$$

Wyliczone z wzorów wartości na C_p dla 1 atm zestawiamy w tablicy 1.

TABLICA 1.

Ciepła właściwe C_p dla wodoru pod ciśnieniem 1 atm,

5.	100° K	300°	500°	700°	900°	1100° K
	6,59	6,67	6,95	7,13	7,31	7,49
6.	6,797	6,94	7,083	7,225	7,368	7,51
7.	—	273° K	573° K	773°	973°	1173° K
	—	6,852	7,17	7,382	7,594	7,806

Zależność C_{p0} od temperatury dla wodoru podaje tablica 2.

TABLICA 2.

T°K	100°	200°	300°	500°	700°	900°	1100°K
C_{p0}	5,358	6,4	6,802	6,992	7,135	7,28	7,425

Część obliczeń $v_r = \frac{v_{\text{mol}}}{v_{\text{kryt.}}}$ przeprowadzono

na podstawie danych eksperymentalnych nad sprężalnością wodoru²⁴⁾, z których na zasadzie prostego rachunku można obliczyć v_{mol} dla danych warunków p, T , a zatem v_r dla tychże p_r, T_r .

Uwzględniając zatem doświadczalną sprężalność wodoru (która zastępuje nam niejako równanie termodynamiczne) obliczyłem następujące wartości dla C_p .

TABLICA 3.

atm.	61°K	83°K	126°K	196°K	273°K	373°K	473, 25K
	1	5,197	5,293	5,565	6,370	6,757	6,895
	10	5,516	5,445	5,628	6,395	6,771	6,901
	20	5,945	5,628	5,695	6,424	6,783	6,909
	50	7,273	6,153	5,885	6,503	6,827	6,932
							2880,5K
	100	—	—	—	—	6,882	6,902
	200	—	—	—	—	6,971	2,977
	300	—	—	—	—	7,011	7,021
	500	—	—	—	—	7,029	7,045
	800	—	—	—	—	6,980	7,011
	1000	—	—	—	—	6,946	6,975
							2880,4K
	2000	—	—	—	—	6,803	6,840
	3000	—	—	—	—	—	6,788
							3200,3K

Ponieważ mało jest tych danych (szczególnie dla wyższych temperatur), aby określić bieg krzywych $C_p = f(T)$, przeto dla uzupełnienia tej tablicy obliczałem v_r zapomocą wzorów Cardan'a z równania zredukowanego (19). (Okazało się, że dogodniej i łatwiej jest obliczać v_r dla założonych p_r, T_r). Wyniki zestawiaj:

¹⁷⁾ Handbuch der Physik, X: Thermische Eigenschaften der Stoffe, [1926], str. 340.

¹⁸⁾ Landolt-Börnstein, [1924], str. 1974-75.

¹⁹⁾ W. Schüle, Technische Thermodynamik, II, [1930], str. 44.

²⁰⁾ W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle, [1918].

²¹⁾ Lewis i Randall, Thermodynamic, [1923], str. 80.

²²⁾ W. Schüle, Neue Tabellen und Diagramme i t. d., [1929], str. 44.

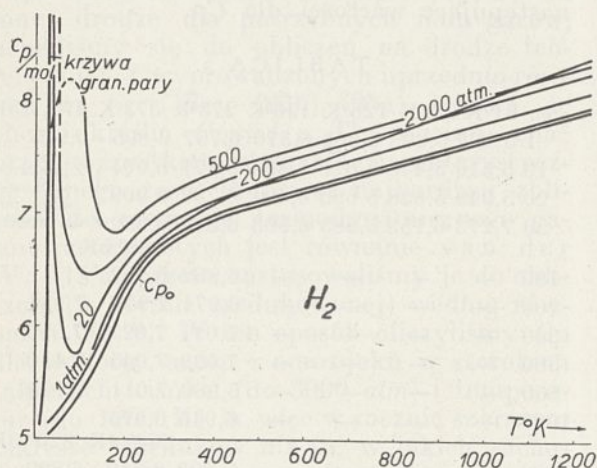
²³⁾ W. Schüle, Technische Thermodynamik, I, [1921], str. 57.

²⁴⁾ Landolt (1924) I, str. 7104 (pomiaru Witkowskiego) oraz Tables annuelles de constantes et données numeriques de chemie i t. d.

TABLICA 4.

p atm	500° K	700° K	900° K	1100° K
1	6,993 583° K	7,136	7,2805 973° K	7,4253
10	7,055 580° K	—	7,332 970° K	—
20	7,058 621° K	—	7,334 961° K	—
50	7,096 178° K	—	7,336 947° K	—
100	6,553 151° K	7,075 625° K	7,338 917° K	— 1111° K
200	6,356 110° K	7,141 704° K	7,321	7,45 1082° K
300	6,541 106° K	7,200 829° K	—	7,439 1071° K
500	7,386 109° K	7,292 706° K	— 930° K	7,446
800	13,363 103° K	7,236 667° K	7,367 1061° K	— 1254° K
1000	5,524 129° K	7,212 646° K	7,453 1035° K	7,582
2000	5,586 109° K	7,181 661°	7,404	— 1102° K
3000	5,417	7,170	—	7,478

Sporządzony na zasadzie tablic 3 i 4 wykres $C_p - T$ przedstawia ryc. 19. Jest on

19. Wykres $C_p - T$ dla wodoru.

zupełnie podobny do wykresu dla gazów rzeczywistych, a odchylenia w temperaturach niskich wywołane są silnym spadkiem C_p dla 1 atm i niską temperaturą krytyczną wodoru.

b). Azot.

Najwięcej trudności znowu przedstawia sprawa dokładnego oznaczenia C_p dla 1 atm w zależności od temperatury na podstawie wyników doświadczalnych i wzorów, a co zatem idzie określenie $C_{p_0} = f(T)$.

Na C_{p_0} dla azotu znaleziono następujące dane²⁵⁾:

$$20^\circ\text{C} - 6,977 \text{ i } -181^\circ\text{C} - 6,729.$$

Dla określenia $C_{p_0} = f(T)$ z pomiarów dla 1 atm posługiwano się następującymi danymi:

1. Pomiary Scheel'a i Heuse'go²⁵⁾ dla azotu:

$$20^\circ\text{C} - 6,991 \text{ i } -181^\circ\text{C} - 7,173.$$

2. Z tablic Landolt'a²⁶⁾:

$$0^\circ \div 200^\circ\text{C} - 6,84.$$

3. Z pomiarów Holborn'a i Henning'a²⁷⁾:

$$0^\circ \div 400^\circ\text{C} - 6,6064 \quad 0^\circ \div 800^\circ\text{C} - 7,0025 \\ \text{ i } 0^\circ \div 1400^\circ\text{C} - 7,3386.$$

4. Wyliczone z wzoru Lewis'a²⁸⁾:

$$C_p = 6,5 + 0,0010 T.$$

5. Wyliczone z wzoru, wyprowadzonego z pomiarów Holborn'a i Austin'a oraz Holborn'a i Henning'a²⁹⁾:

$$C_p = 6,979 + 0,000266 t.$$

6. Schüle³⁰⁾ podaje wzór (ślusny od 0°C do 1400°C):

$$C_p = C_{p_0} + 0,0000378 t \text{ dla } 1 \text{ kg } N_2$$

oraz dla 0°C i 760 mm — 0,244 Kal/kg (wyliczone) i 0,249 (doświad.).

7. Schüle³¹⁾ podaje wzór ślusny do 1300°C, otrzymamy przy pomocy ciepłych tablic P. T. R.:

$$C_p = 0,2491 + 0,000019 t \text{ na } 1 \text{ kg } N_2$$

$$C_p = 7,879 + 0,0005323 t \text{ na } 1 \text{ mol } N_2.$$

Tamże (str. 114) znajduje się tabelka wartości ciepła właściwego C_p dla $p = 1 \text{ atm}$ dla azotu, którą przytaczamy:

	0°	100°	300°	500°	700°	900°	1000°
C_p	6,98	7,03	7,14	7,25	7,37	7,55	7,64

Posługując się znowu przytoczonymi danymi na C_p dla 1 atm odnaleziono graficznie zależność C_{p_0} od temperatury dla azotu (tablica 5).

TABLICA 5.

$T^\circ\text{K}$	100°	200°	300°	500°	700°	900°	1100°
C_{p_0}	6,735	7,88	6,957	7,07	7,1986	7,327	7,457

25) Jak w odnośniku 3.

26) Jak w odnośniku 4.

27) Chemiker Kalender, [1928], III.

28) Jak w odnośniku 6.

29) Jak w o odnośniku 3, str. 326.

30) Jak w odnośniku 8.

31) Jak w odnośniku 7, str. 32.

Na zasadzie posiadanych danych o sprężalności azotu (Landolt, I, 107), znaleziono następujące wartości na C_p .

TABLICA 6.

atm	273° K	289° K	289,3° K	316,6° K
1	—	6,982	—	—
10	—	7,062	—	—
20	—	7,155	—	—
50	—	7,447	—	—
100	8,035	7,942	7,880	—
200	8,670	8,628	8,477	—
300	8,920	8,773	8,730	—
500	8,412	—	8,423	—
800	7,837	—	7,197	—
1000	7,614	—	7,648	—
2000	7,139	7,161	—	7,197
3000	7,007	7,022	—	7,039

Dla uzupełnienia tych danych, szczególnie dla temperatur niższych od 0° C i wyższych od 100° C znowu jak dla wodoru obliczano v_r z równania trzeciego stopnia (zredukowanego). Otrzymane stąd wartości na C_p dla azotu zestawia:

TABLICA 7.

atm	300° K	500° K	700° K	900° K	1100° K
1	6,981	7,072	7,199	7,3275	7,4575
	152° K	219° K	452° K	715° K	1018° K
10	7,3202	7,089	7,085	7,225	7,413
	161° K	238° K	368° K	758° K	1061° K
20	7,917	7,283	7,132	7,267	7,457
	153° K	191° K	427° K	751° K	1061° K
50	15,0965	9,368	7,260	7,299	7,424
	154° K	204° K	452° K	739° K	1037° K
100	10,672	10,885	7,472	7,378	7,495
	160° K	254° K	572° K	982° K	
200	9,195	9,073	7,571	7,519	—
	178° K			739° K	1043° K
300	8,081	—	—	7,559	7,613
	176° K			610° K	968° K
500	7,553	—	—	7,711	7,661
	147° K			764° K	1032° K
800	7,346	—	—	7,664	7,696
	140° K	241° K		822° K	1045° K
1000	7,070	7,210	—	7,650	7,702
	152° K	263° K	450° K	770° K	925° K
2000	7,931	7,149	7,262	7,496	7,636
	176° K	263° K	406° K	629° K	1102° K
3000	6,947	7,077	7,121	7,316	7,629

Sporządzony na zasadzie tych danych wykres $C_p - T$ dla azotu przedstawia ryc. 16. Zgodność obydwu tablic jest zupełna, mimo że raz v_r brano z pomiarów sprężalności, drugi — obliczano z równania zredukowanego. Wykres jest typowym wykresem $C_p - T$ dla gazów rzeczywistych.

c). Amonjak.

Dla wyznaczenia biegu krzywej C_p dla 1 atm, a co zatem idzie oznaczenia $C_{p0} = f(T)$ posługiwano się następującymi danymi:

1. Z doświadczeń uczonych³²⁾ amerykańskich (przeliczyłem je z 1 kg na 1 mol):

t° C.	0° atm	1 atm	10 atm	20 atm
— 30°	8,225	9,390	—	—
— 20°	8,271	9,102	—	—
— 10°	8,320	8,937	—	—
0°	8,375	8,846	—	—
10°	8,431	8,802	—	—
20°	8,490	8,790	—	—
30°	8,452	8,800	12,415	—
40°	8,615	7,824	11,626	—
50°	8,681	8,858	11,088	15,623
60°	8,749	8,903	10,713	14,041
70°	8,819	8,952	10,451	12,980
80°	8,891	9,007	10,269	12,249
90°	8,962	9,066	10,143	11,736
100°	9,037	9,127	10,057	11,367
110°	9,112	9,192	10,005	11,101
120°	9,187	9,260	9,974	10,907
130°	9,265	9,330	9,964	10,768
140°	9,344	9,402	9,967	10,667
150°	9,422	9,475	9,981	10,599

Tamże znajdujemy dane na C_p na krzywej granicznej³³⁾ (w temperaturze nasycenia):

atm	1	5	10	15	20
t° C.	— 33°,35	4°,50	25°,34	39°,19	49°,89
C_p	9,526	11,371	12,902	14,230	15,646

Te dane na C_p dla amonjaku ($1 \text{ cal}_{20} = 4,183$ Joule) w granicach temperatur: — 15° C ÷ 150° C i ciśnienia $p = 0,5 \div 20 \text{ kg/cm}^2$ dają wyrazić się wzorem:

$$C_p = 1,1255 + 0,00238 T + \frac{76,8}{T} + \frac{5,45 p \cdot 10^8}{T^4} + \frac{p(6,5 + 3,8 p) \cdot 10^{27}}{T^{12}} + \frac{2,37 p^6 \cdot 10^{42}}{T^{20}}$$

2. Wyliczone z wzoru Lewis'a:

$$C_p = 8,04 + 0,0007 T + 0,0000051 T^2$$

3. Chemiker Kalender, III, [1928] podaje:

+ 23° ÷ 100° C	8,856	Wiedemann,
+ 27° ÷ 200° C	9,129	„

³²⁾ Osborne, Stimson, Sligh i Cragoe, Scient. Pap. Sr. S. Bur. Standart, Washington, [1925], S. 20, str. 66.

³³⁾ Dla wodoru i azotu krzywą graniczną pary określano, przedłużając krzywą C_p pod danym ciśnieniem do temperatury, w której następuje nasycenie pod temże ciśnieniem dla danego gazu. Temp. nasycenia brano z tablic Landolt'a, str. 1333 i dalsze.

4. Z tablic Landolt'a (str. 1274—75):

24°C ÷ 216°C 8,72 Regnault
309°C 10,3 Haber

365°C ÷ 680°C 11,1 Nernst
422°C 11,0 Haber

365°C ÷ 680°C 11,1 Nernst
523°C 11,8 Haber

5. Haberi i Le Rossignol³⁴⁾ przyjmują C_p amonjaku według wzoru:

$$C_p = 9,5 + 0,004175 T$$

Tablica 8 zestawia zależności C_{p_0} dla amonjaku od temperatury.

TABLICA 8.

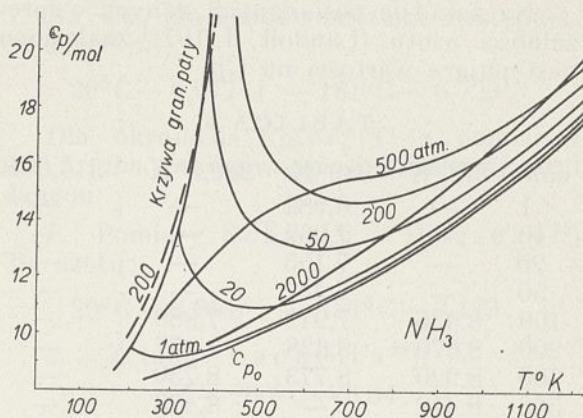
T°K	200°	300°	500°	700°	900°	1100°
C_{p_0}	(8,0)	8,6	9,7	11,03	12,79	14,975

Ponieważ dane na sprężalność amonjaku są w wąskich granicach p, T zbyt rozbieżne, przeto C_p wyliczyłem, opierając się wyłącznie na równaniu van der Waals'a. Wyniki otrzymane w ten sposób zestawia tablica 9.

TABLICA 9.

$p \text{ atm}$	300° K	500°	700°	900°	1100 K
1	8,78 314° K	9,72 420°	11,04 617°	12,80	14,98 1020°
10	9,072 354° K	9,412 453°	10,507 688°	—	14,084 998°
20	9,446 402° K	9,712 516°	11,053 764°	—	13,859 1026°
50	10,467 416° K	10,391 499°	11,766 718°	—	14,239 973°
100	15,546 485° K	11,546 548°	11,735 642°	—	13,825 860° 1018°
200	19,807 491° K	15,533 527°	12,552 637°	13,181 711°	14,491 868°
300	14,990 474° K	14,717 519°	13,868 703°	13,251 767°	13,622 1029°
500	11,928 485° K	12,539 563°	13,704 643°	13,864 751°	15,267 1029°
800	11,047 466° K	11,772 530°	12,416 621°	13,281 700°	15,452 1029°
1000	10,589 460° K	11,115 541°	11,880 653°	12,534 757°	15,804 1062°
2000	9,980 459° K	10,481 577°	11,358 685°	12,207 888°	15,314 983° K
3000	9,788	10,559	11,360	12,689	14,166

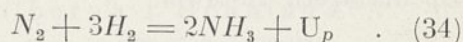
Wykres, który podaje rycina 20 jest również typowy dla gazów rzeczywistych.



20. Wykres $C_p - T$ dla amonjaku.

4. Ciepło reakcji chemicznych.

Wychodząc z założenia, że wszystkie przemiany chemiczne związane są z pewnymi zmianami energetycznymi, reakcję syntezy amonjaku z punktu widzenia termodynamiki możemy przedstawić w następujący sposób (gdy $p = \text{const.}$)



gdzie U_p oznacza ilość ciepła, uzyskanego lub straconego w czasie reakcji, czyli t. zw. efekt cieplny reakcji. Jeżeli reakcja odbywa się w stałej objętości (np., w bombie kalorymetrycznej), to zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki możemy napisać:

$$Q = AW + (-\bar{U}) \quad (35)$$

$$\bar{U}_1 - \bar{U}_2 = \bar{U} = A \cdot W - Q \quad (35a)$$

a ponieważ dla przemiany izochorycznej

$$\text{praca zewnętrzna } W = A \cdot \int_{v_1}^{v_2} p \, dv = 0,$$

zatem

$$\bar{U} = -Q = U_v \quad (36)$$

t. zn. zmiana całkowitej energii wewnętrznej układu (fizycznej + chemicznej) równa się ciepłu reakcji w stałej objętości.

Zazwyczaj pierwsze prawo termodynamiki rozumiemy w sposób następujący (W. Świętosławski, I):

$$dQ = d\bar{U} + dW \quad (i)$$

t. j. ogólna ilość ciepła, pobrana³⁵⁾ z zewnątrz przez układ reagujący zostaje zużyta na przyrost energii wewnętrznej $d\bar{U}$ oraz na wykonanie pracy wewnętrznej dW .

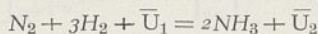
W termochemii, a także w dziełach termodynamicznych, traktujących o zagadnieniach termodynamicznych np., u Schüle'go mamy pozornie nieco odmienny punkt widzenia od zwykłego fizycznego czy też termodynamicznego, a mianowicie oznaczamy:

$$dQ = dW - d\bar{U}$$

³⁴⁾ Ber. 40 [1907], str. 2144.

³⁵⁾ Ciepło lub pracę techniczną pobraną przez układ uważamy za ciepło i pracę dodatnią, oddane—za ujemne.

Wychodząc z fizycznego punktu widzenia, za stan początkowy (zerowy) wybieramy stan o pewnej minimalnej zawartości energii wewnętrznej, n. dla wody — wodę ciekłą w 0°C. Termochemik, rozpatrując reakcję $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, za stan początkowy wybiera ten stan, którego potencjalna energia chemiczna jest większa



zatem $\bar{U} = \bar{U}_1 - \bar{U}_2$ będzie stratą energii zarówno fizycznej, jak chemicznej.

Podczas egzotermicznej reakcji syntezy amoniaku układ reagujący:

1. traci potencjalną energię chemiczną \bar{U}_{ch}
2. zachodzi zmiana zawartości cieplnej substratów I_{N_2}, I_{H_2} na zawartość cieplną produktu I_{NH_3} . Zatem bilans przemiany przedstawi się:

$$I_{N_2} + I_{H_2} + \bar{U}_{ch} = 2I_{NH_3} + U_p,$$

zatem

$$U_p = \bar{U}_{ch} + I_{substr} - I_{prod}$$

Jeżeli reakcja przebiega izochorycznie, to:

$$I_{substr} - I_{prod} = \bar{U}_{fiz sub} - \bar{U}_{fiz prod},$$

zatem

$$U_v = \bar{U}_{ch} + U_{fiz sub} - \bar{U}_{fiz prod}$$

Jeżeli reakcja przebiega izobarycznie, to:

$$U_p = \bar{U}_{ch} + \bar{U}_{fiz sub} - \bar{U}_{fiz prod} \quad A_p (v_{substr} - v_{prod}).$$

Wogóle dla reakcji pod stałym ciśnieniem (a taka głównie nas interesuje w związku z technicznym procesem syntezy NH_3) praca zewnętrzna $W = \int p \cdot dv$, a przyrost energii wewnętrznej układu

$$\bar{U} = A \cdot W + U_p = A \int_{v sub}^{v prod} p dv + U_p \quad (-Q = U_p)$$

a zatem dla reakcji w pudle vant'Hoff'a możemy napisać

$$U_p = U_v - A \int_{v sub} p \cdot dv = U_v \cdot n \cdot RT^{36} \quad (37)$$

Aczkolwiek ciepło reakcji w niektórych wypadkach praktycznie bywa przyjmowane za stałe, w rzeczywistości zależy ono od ciśnienia i temperatury. Przyczyna tkwi w tem, że atomowe ciepło właściwe nie ma własności addytywnych.

Prawo Kirchhoff'a. Jeżeli reakcja syntezy NH_3 zachodzi w ściśle określonych warunkach, np., pierwszy raz gdy mamy p, T , a drugi — p_1, T_1 , to wychodząc z założenia, że podczas reakcji egzotermicznej układ traci energię chemiczną (potencjalną) oraz następuje zamiana zawartości cieplnej substratów na zawartość cieplną produktu, dla każdej przemiany bilans będziemy mogli wyrazić równaniami:

$$I_{N_2} + 3 I_{H_2} + \bar{U}_0 = 2 I_{NH_3} + U \quad \text{dla } p, T$$

$I'_{N_2} + I'_{H_2} + \bar{U}_0 = 2 I'_{NH_3} + U_1 \quad \text{dla } p_1, T_1$
gdzie \bar{U}_0 jest to utajona energia wewnętrzna układu (gdyż każdy oddzielny czynnik nie posiada \bar{U}_0 , lecz tylko zespół czynników),

która powoduje egzotermiczny charakter przebiegu reakcji. Widzimy więc ostatecznie, że zasadniczy punkt widzenia termochemii jest zgodny z termodynamiczną definicją \bar{U} jako energii wewnętrznej.

Po odjęciu drugiego równania od pierwszego:

$$(\Sigma I'_{pr} - \Sigma I_{sub}) - (\Sigma I'_{pr} - I'_{sub}) = U - U' \\ \Sigma I - \Sigma I' = U - U' = \Delta U \quad (38)$$

a dla przemiany elementarnej:

$$\Sigma \cdot dI = dU \quad (39)$$

Równanie (39) daje nam równanie Kirchhoff'a w najogólniejszej formie. Rozpatrzmy je dla poszczególnych przemian.

1. Dla przemiany izobarycznej ($dp = 0$) na zasadzie równania (5a) i (17) możemy napisać:

$$dQ = dI - A \cdot v \cdot dp = Cp \cdot dT \quad (\text{gdyż } vdp = 0)$$

$$dI_p = Cp \cdot dT_p$$

zatem równanie Kirchhoff'a wyrazi się:

$$dU_p = \Sigma dI_p = \Sigma \cdot Cp \cdot dT_p$$

$$\left(\frac{\partial U_p}{\partial T}\right)_p = \Sigma \cdot Cp \quad (39a)$$

2. Dla przemiany izochorycznej ($dv = 0$) na zasadzie równania (37):

$$dU_p = dU_v - A p dv$$

zatem:

$$\left(\frac{\partial U_v}{\partial T}\right)_v = \Sigma \cdot Cv \quad (39b)$$

$$dU_d = \Sigma dI_v = \Sigma \cdot Cv \cdot dT$$

3. Dla przemiany izotermicznej ($dT = 0$)

$$\Sigma \cdot dI_T = dU_T \quad (39c)$$

Z prawa Kirchhoff'a wynika, że ciepło reakcji jest funkcją ciśnienia i temperatury, gdyż tylko w wyjątkowych wypadkach ma zastosowanie prawo Kopp'a (głównie dla ciał stałych):

$$\Sigma dI_{p,v} = \Sigma Cp, Cv = 0 \quad U_{p,v} = \text{const.} \quad (40)$$

Aby z prawa Kirchhoff'a wyprowadzić ogólne równanie termodynamiczne na ciepło reakcji w zależności od parametrów termodynamicznych, musimy przedewszystkiem ustalić $I_T = f(p, T)$. Na podstawie równań (5a) i (7) (z połączenia obu zasad termodynamiki) piszemy;

$$T \cdot dS = dI - A v dp$$

$$dS = \frac{dI}{T} - \frac{A v}{T} \cdot dp \quad (41)$$

a także:

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

wstawiamy do równania (41):

$$dS = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - A \cdot v \right] \cdot dp$$

³⁶⁾ W. Schüle, II, str. 136. (gdyż $I = \bar{U} + A p v$)

Z drugiej strony entropja $S = \varphi(p, T)$, zatem:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

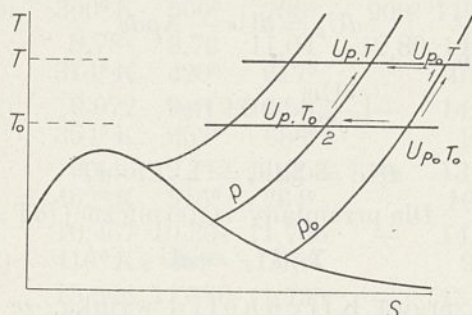
Stosując wyłożoną w rozdziale I metodę rozważań matematycznych możemy napisać:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - \Lambda \cdot v \right] \end{aligned}$$

i dalej:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial p} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 I}{\partial T \cdot \partial p} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 I}{\partial T \cdot \partial p} - \Lambda \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] - \\ &\quad - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - \Lambda \cdot v \right] = \\ &= \Lambda \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - \Lambda v \right] \\ dI_T &= \Lambda \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \cdot dp \quad (42) \end{aligned}$$

Jeżeli weźmiemy wykres entropowy (lub pv), to w założeniu, że dla pewnego punktu p_0, T_0 mamy w jakikolwiekby sposób określone ciepło reakcji U_0 oraz, że pod bardzo małym ciśnieniem ($p_0 \rightarrow 0$) gaz rzeczywisty zbliża się w swych własnościach do gazu doskonałego tzn. $U_0 = f(T)$, możemy ciepło reakcji gazów rzeczywistych określić w następujący sposób (ryc. 21):



Rycina 21.

Mianowicie z rysunku widzimy, że od punktu U_0 do dowolnego punktu (p, T) możemy dojść dwiema drogami:

1. po izobarze p_0 i izotermie T lub
2. po izotermie T_0 i izobarze p

Posługując się scałkowaną formą równań (39a) i (40c) dla wypadku 1 możemy napisać:

$$\begin{aligned} U_{p,T} &= U_0 \Delta U_{p_0} \Big|_{T_0}^T + \Delta U_T \Big|_{p_0}^p = \\ &= U_0 + \Sigma \cdot \int_{T_0}^T C_{p_0} \cdot dT + \Sigma \cdot \int_{p_0}^p dI_T = \\ &= U_0 + \Sigma \int_{T_0}^T C_{p_0} \cdot dT + \\ &\quad + \Sigma \int_{p_0}^p \Lambda \cdot \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \cdot dp \quad (43) \end{aligned}$$

Podobnie dla wypadku 2:

$$\begin{aligned} U_{p,T} &= U_0 + \Delta U_{T_0} \Big|_{p_0}^T + \Delta U_p \Big|_{T_0}^T = \\ &= U_0 + \Sigma \int_{p_0}^p \left[v - T_0 \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \cdot dp + \\ &\quad + \Sigma \int_{T_0}^T C_p \cdot dT \quad (43a) \end{aligned}$$

W ten sposób na zasadzie wzorów (43) lub (43a), mając ciepło reakcji określone doświadczalnie dla dowolnego punktu p, T , ciepła właściwe reagujących gazów, jako $C_p = f(p, T)$ oraz równania charakterystyczne tych gazów, możemy obliczyć U_0 (w temperaturze T), a dalej $U_0 = f(T)$ i $U_{p,T}$ w dowolnym punkcie ciśnienia i temperatury.

5. Ciepło syntezy amonjaku.

Przystępując do obliczania ciepła reakcji syntezy amonjaku, musimy mieć jedną wartość eksperymentalną U_{NH_3} , ciepła właściwe i równanie charakterystyczne reagujących gazów. Ponieważ ciepła właściwe dla N_2, H_2 i NH_3 obliczyliśmy w rozdziale 3, za równanie charakterystyczne przyjęliśmy dla gazów rzeczywistych równanie van der Waals'a oraz mamy kilka liczb z eksperymentów nad ciepłem tworzenia się NH_3 , zatem sprawa określenia $U_p = f(p, T)$ dla syntezy NH_3 (i dla gazów rzeczywistych wogóle) chociaż jest sprawą skomplikowaną—nie przedstawia jednak zasadniczych trudności.

Sposób określenia $\int_{p_0}^p (dI)_T$ z równania van der Waals'a.

$$\begin{aligned} dI_T &= \Lambda \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \cdot dp = \\ &= \left[\frac{R}{v - T \cdot p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right] \\ \int_{p_0}^p dI_T &= \Lambda \int_{p_0}^p \left[v - \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right] \cdot dp \end{aligned}$$

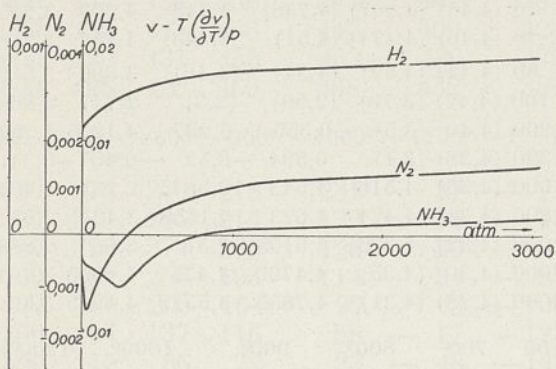
Chcąc obliczyć tę całkę robimy w dużej skali

$$\text{wykres} \left[v - T \cdot \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right] - p; \text{ pole pod}$$

krzywą przedstawia tę całkę. Do obliczeń użyto zredukowanej formy równania van der Waals'a jako bardziej praktycznej. Nie wdając się w szczegóły obliczenia zaznaczą, że

$$\text{dla wodoru} \left[v - T \cdot \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right] \text{ jest we}$$

wszystkich temperaturach zawsze dodatnie, a dla azotu i amonjaku pod niższymi ciśnieniami



Rycina 22.

niami ujemne, pod wyższymi — dodatnie ³⁷⁾. Obliczenia te przeprowadziłem dla trzech izoterm: 300°K, 600° i 900°K w granicach ciśnienia 0 — 3000 atm (wykres na rycinie 22 odpowiada temperaturze 600°K), przyjmując za stan gazu doskonałego stan pod ciśnieniem p₀ = 1 atm, gdyż odchylenia między 0 atm i 1 atm są w mierze kalorycznej

$$\text{bardzo małe; } \Sigma \Delta I = \frac{\Delta I_{N_2} + 3 \Delta I_{H_2} - 2 \Delta I_{NH_3}}{2}$$

przedstawia zatem różnicę między ciepłem reakcji pod pewnym ciśnieniem p a 1 atm w stałej temperaturze T (według równania (39c).

TABLICA 10.

	T = 300° K	T = 600° K	T = 900° K
p atm	Σ Δ I cal	Σ Δ I cal	Σ Δ I cal
10	38	16	15
20	104	43	31
50	376 ³⁸⁾	110	74
100	—	231	149
200	—	528	311
300	—	844	478
500	—	1221	793
800	—	1541	1150
1000	—	1679	1335
2000	—	2307	2055
3000	—	2858	2618

Określenie U₀ = f(T) dla 1 atm. Z posiadanych wykresów dla Cp możemy łatwo obliczyć:

$$\Sigma Cp = \frac{Cp_{N_2} + 3Cp_{H_2} - 2Cp_{NH_3}}{2}$$

(na 1 mol NH₃) w zależności od temperatury dla 1 atm.

³⁷⁾ Porówn. odchylenia gazów rzeczywistych od prawa Boyle — Mariotte'a, W. Świątosławski, I, str. 20 — 21.

³⁸⁾ Dalszych obliczeń dla 300°K nie można prowadzić, gdyż NH₃ przechodzi w stan nasycenia.

T° K	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Σ Cp	(4,5) ³⁹⁾	(4,67)	(4,915)	4,707	4,309	3,826
T° K	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
Σ Cp	3,254	2,577	1,787	0,887	—	—1,325

Na zasadzie równania (39a) widzimy, że na wykresie Σ Cp — T pole pod krzywą przedstawia całkę ³⁹⁾:

$$\int_{T_0}^{T_1} \Sigma Cp \cdot (dT)p = U_{p, T} - U_{p, T_0} = \Delta Up$$

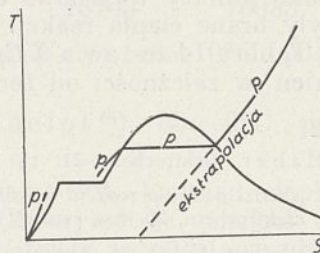
Pole to łatwo obliczyć przez planimetrywanie. Biorąc przedziały temperatur T₁ — T₂ = 100° dla 1 atm, uzyskałem następujące Δ Up.

TABLICA 11.

Granice temp.	Δ Up	Granice temp.	Δ Up	Granice temp.	Δ Up
0°—100°	450	400°—500°	450	800°—900°	220
100°—200°	454	500°—600°	407	900°—1000°	133
200°—300°	482	600°—700°	374	1000°—1100°	40
300°—400°	485	700°—800°	297	1100°—1200°	—69

Jeśli chodzi o wartość doświadczalną na ciepło tworzenia się NH₃, to przyjąłem

³⁹⁾ Dane na Σ Cp w granicach temperatur 0°—400°K zostały ekstrapolowane, bowiem wiemy, że dla ciśnień niższych od krytycznego krzywe Cp kończą się na krzywej granicznej pary, a dla wyższych — bieg ich w tak niskich temperaturach jest niezupełnie pewny. Ponieważ w następnej (nie oddanej jeszcze do druku) pracy potrzebne będą krzywe Σ Cp od 0°K, przeto prowadziłem je do



Rycina 23.

T = 0° tam, gdzie brakowało już danych — linią prostą tak, aby ciśnieniu wyższemu odpowiadała mniejsza wartość Σ Cp. W ten sposób ominąłem skomplikowaną sprawę Cp dla H₂ i N₂, gdyż dane na Cp dla NH₃ kończyły się w wyższych temperaturach, a zatem i sprawa ciepła reakcji w niskich temperaturach została uproszczona. Krzywe Σ Cp dochodzą do T = 0° wartościami 4,5 — 4,3 $\frac{\text{Kal}}{\text{mol}}$, co zgodnie jest z pomiarami Eucken'a, Scheel'a i Heuse'go (W. Schüle, II, str. 44, Cp_{0°K} < 5).

za Haberem⁴⁰⁾ dla 273° K i 1 atm. $U_p = 10950 \text{ kal/mol}$. Zatem na zasadzie znalezionych poprawek ΔU_p dla 1 atm ciepło tworzenia się NH_3 w różnych temperaturach będzie:

TABLICA 12.

T°K	U_p	T°K	U_p	T°K	U_p
0°	9694 ⁴¹⁾	400°	11565	900°	13313
100°	10144	500°	12015	1000°	13446
200°	10598	600°	12422	1100°	13486
300°	11080	700°	12796	1200°	13417
—	—	800°	13093	—	—

Teraz już nam nic nie brakuje, aby przejść do obliczenia ciepła reakcji pod dowolnymi ciśnieniami. Na zasadzie tablicy 10 i wykresu (lub tablicy) dla $U_0 = f(T)$ dla 1 atm dla ciśnień wyższych otrzymujemy następujące ciepła reakcji:

TABLICA 13.

atm	300° K	600°	900° K
10	11118	12438	13328
20	11184	12465	13344
50	11456	12532	13387
100	—	12653	13462
200	—	12950	13624
300	—	13266	13791
500	—	13643	14006
800	—	13963	14463
1000	—	14101	14648
2000	—	14729	15368
3000	—	15280	15931

Do podobnych wyników dochodzimy obliczając ciepło reakcji z ΣC_p (jak dla 1 atm), przytem jako punkty wyjściowe dla każdej izobary były brane ciepła reakcji z tabl. 13 dla 900 K. Tablica 14 zestawia ΣC_p dla wyższych ciśnień w zależności od temperatury.

⁴⁰⁾ F. Haber, Elektrochem. 21, 191 i 206 [1915].

⁴¹⁾ Jeśli chodzi o ciepło reakcji w 0°K, to według Habera Z. Elektrochem. 20, 603 [1914], równa się ono $9330 + 75 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$. Jeśli za Eukem'iem przyjmujemy ciepła właściwe $C_p H_2$ i $N_2 = 6,96$, a $NH_3 C_p = 8,04 + 0,0007 T + +5,1 \cdot 10^{-6} T^2$, wtedy na zasadzie całkowitej formy równania (40a) $U_0 = 9405 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$. Posługując się wzorami Lewisa'na na C_p (§ 2) i wzorem (40a):

$$\frac{dU}{dT} = \Sigma C_p = 4,96 + 0,00115 T - 0,0000051 T^2$$

$$U_0 = 10950 - \int_{0}^{273} (4,96 + 0,00115 T - 0,0000051 T^2) \cdot dT =$$

$$= 10950 - (4,96 T + 0,000575 T^2 - 0,0000017 T^3) =$$

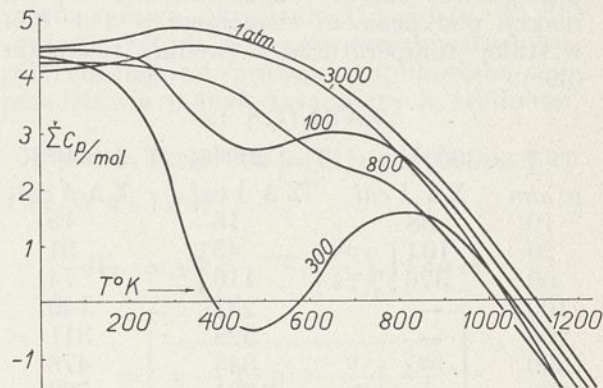
$$= 9588 \frac{\text{Kal}}{\text{mol}}$$

TABLICA 14.

atm	100° K	200°	300°	400°	500°	600° K
10	(4,48)	(4,607)	(4,738)	4,648	4,303	3,795
20	(4,46)	(4,474)	(4,51)	4,443	4,154	3,718
50	(4,44)	(4,42)	(4,34)	(4,16)	3,880	3,512
100	(4,42)	(3,78)	(2,59)	(2,3)	2,747	2,868
200	(4,40)	(3,5)	-0,355	-6,237	-4,1235	1,2525
300	(4,38)	(3,1)	0,594	-0,52	-0,45	0,341
500	(4,36)	4,516	4,543	3,5845	2,231	1,4045
800	(4,34)	4,424	4,623	4,1555	3,4375	2,5445
1000	(4,32)	(4,375)	4,6195	4,31	3,66	2,8885
2000	(4,30)	(4,35)	4,4725	4,475	4,0505	3,494
3000	(4,28)	(4,31)	4,7855	4,5515	4,1265	3,594

atm	700°	800°	900°	1000°	1200° K
10	3,247	2,565	1,77	0,8695	-1,347
20	3,205	2,53	1,747	0,837	-1,372
50	3,029	2,4395	1,675	0,806	-1,406
100	2,743	2,294	1,561	0,712	-1,448
200	2,114	1,9115	1,256	0,456	-1,6795
300	1,2445	1,356	0,9005	0,2385	-1,803
500	0,9425	0,82	0,529	-0,09	-2,071
800	1,7825	1,128	0,445	-0,2665	-2,2925
1000	2,13	1,291	0,3495	-0,5515	-2,6075
2000	2,413	2,0865	1,2835	0,3805	-2,183
3000	2,975	2,283	1,4745	0,5575	-2,037

Na wykresie dane te przedstawiają się jak na ryc. 24. Najwięcej nieprawidłowości

Ryc. 24. Wykres $\Sigma C_p - T$.

wykazują izobary 100—800 atm, na których najbardziej odbija się wpływ warunków krytycznych na C_p dla NH_3 . Tablica 15 daje $\Delta U_p = U_{p,T_2} - U_{p,T_1}$ dla wyższych ciśnień (z planimetrowania odpowiednich pól na wykresie $\Sigma C_p - T$) w $\text{kal/mol } NH_3$.

TABLICA 15.

atm	0°— -100 K	-200°	-300°	-400°	-500°	-600° K
10	448	452	469	470	448	405
20	446	446	450	449	432	394
50	445	444	439	425	403	370
100	442	418	313	236	247	284
200	440	405	179	-330	-517	-144

300	438	397	178	—	9	—	54	—	8
500	436	442	457		418		292		184
800	434	436	458		444		380		298
1000	432	443	456		447		400		328
2000	430	431	453		463		430		378
3000	428	429	460		468		432		387

atm	600° —700°	—800°	—900°	—1000°	—1100°	—1200°	K		
10	372	295	218	231	37	—	71		
20	346	286	214	139	34	—	73		
50	328	374	206	124	30	—	80		
100	384	256	193	114	34	—	85		
200	180	206	164	92	3	—	108		
300	84	137	116	58	—	17	—	123	
500	115	86	72	23	—	48	—	147	
800	215	144	80	10	—	67	—	167	
1000	250	171	82	—	8	—	100	—	200
2000	316	246	168		83	—	18	—	144
3000	330	264	189		102		0	—	123

Łatwo już teraz obliczyć ciepło reakcji dla dowolnej temperatury i ciśnienia, bowiem w tabelicy 13 mamy dla 900° K; $U_T = f(p)$, zaś w 15 — $\Delta U_p = f(T)$, a więc poczynając od 900° K możemy w obydwie strony obliczać ciepło tworzenia się NH_3 . Zestawia je tablica 16 oraz wykres $U_p - T$ (ryc. 25).

nego przebiegu ciepła reakcji w niskich temperaturach stwierdzamy, że w temperaturach, w jakich zachodzi techniczna synteza NH_3 , ciepło reakcji wzrasta wraz z ciśnieniem, a zatem stosowanie wysokiego ciśnienia do syntezy sprawia jeszcze jeden kłopot, gdyż wskutek większej ilości tworzonego NH_3 i większego ciepła reakcji — sprawa usuwania nadmiaru tego ciepła jest b. poważnym zagadnieniem (np. w metodzie Claude'a). Należy jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że ok. 1000° K krzywe U_p wykazują wartości maksymalne; można przeto przypuszczać, że być może w pewnej bardzo wysokiej temperaturze ciepło tworzenia się NH_3 będzie wartością ujemną.

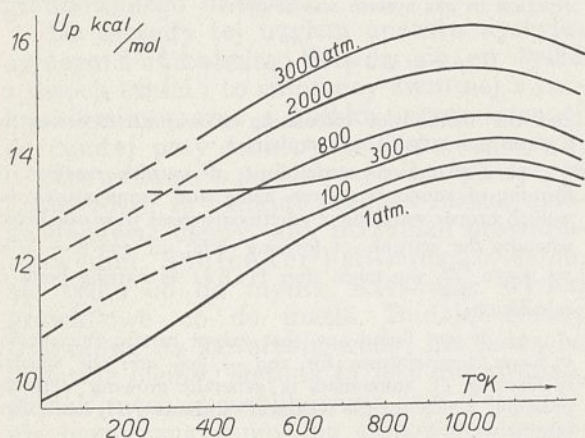
Jeśli zestawimy wartości na U_p przy 600° K z tablic 13 i 16, to mimo że zostały otrzymane na dwu zupełnie różnych drogach, wykazują bardzo dobrą zgodność. Utwierdza to nas w mniemaniu, że opracowana przez nas droga daje wartości zbliżone do rzeczywistych.

Jeśli chodzi o porównanie uzyskanych w ten sposób wartości ciepła reakcji z danymi doświadczalnymi, to możemy uczynić to tylko dla 1 atm.

T A B L I C A 16.

atm	0° K	200°	400°	600°	800°	1000°	1200° K
1	9694	10598	11565	12422	13093	13446	13417
10	9751	10651	11590	12443	13110	13459	13435
20	9881	10773	11672	12498	13130	13473	13434
50	10054	10942	11806	12579	13181	13511	13461
100	10789	11649	12198	12729	13269	13576	13515
200	(13041)	(13886)	(13735)	13074	13460	13716	13611
300	(12512)	(13347)	(13516)	13454	13675	14849	13710
500	11504	12382	13257	13733	13934	14029	13834
800	11574	12444	13346	14024	14383	14473	14239
1000	11649	12514	13417	14145	14566	14640	14340
2000	13053	12914	13830	14638	15200	15451	15289
3000	12544	13401	14329	15148	15743	16033	15910

Nie wdając się w analizę skomplikowa-



Ryc. 25. Ciepło tworzenia się NH_3 w zależności od ciśnienia i temperatury.

Thomsen⁴²⁾ dla 0°C podaje 11,89 Kal/mol.

Berthelot⁴³⁾ dla 0°C podaje 12,2 Kal/mol.

F. Haber⁴⁰⁾, badając ciepło rozpadu NH_3 w kalorymtrze, znalazł następujące wartości (wzięte za podstawę obliczeń):

0° C	19,95 Kal/mol	554° C	12,90 C Kal/mol
446° C	12,67	659° C	13,10 C
503° C	12,70		

⁴²⁾ Thomsen, Journ. prakt. Chem. (2), 21, 472, [1880].

⁴³⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. (5), 20, 252, [1880].

⁴⁴⁾ F. Haber, Thermodynamics of Technical Gas Reactions, Longmans Green and Co, str. 65.

Dla wyższych ciśnień znaleźliśmy tylko jedną tabelkę, przyczem molowe ciepło tworzenia się NH_3 wyliczono z równania:

$$U_p = 4,5707 \cdot \frac{\log K_{p_1} - \log K_{p_2}^{44})}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

TABLICA 17.

Granice temp. w°C	Haber 2 atm	Wyliczone z danych doświadczalnych TNRL			
		10 atm	30 atm	50 atm	100 atm
325° — 350°	12425	12206	—	—	—
— 370°	12505	12348	12636	12934	—
— 400°	13590	11799	12283	12386	13373
— 425°	12672	12712	12694	12468	12311
— 450°	12751	13340	12343	12099	12376
— 475°	12825	10558	11785	12741	12339
— 500°	12896	12903	13138	12801	12888

Oczywiście wartość porównawcza tej tablicy wskutek zbyt wielkich wahań U_p jest bardzo mała.

STRESZCZENIE.

1. Po zestawieniu podstawowych wiadomości z termodynamiki porównano własności gazu doskonałego z gazami rzeczywistymi ze szczególnem uwzględnieniem procesów izotermicznych. Podstawowa różnica między gazem doskonałym, a rzeczywistymi tkwi w równaniu charakterystycznym:

$$\begin{aligned} pv &= RT && \text{gaz doskonały} \\ pv &= RT + N && \text{,, rzeczywisty} \end{aligned}$$

2. Podano ogólną metodę określania ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem C_p gazów rzeczywistych (na zasadzie równania van der Waals'a).

3. Podano teoretyczny wzór na C_p dla gazów rzeczywistych, opracowano metodę graficzną obliczania $C_{p_0} = f(T)$ z danych doświadczalnych dla 1 atm oraz obliczono ciepła właściwe pod stałym ciśnieniem dla wodoru, azotu i amonjaku w granicach temperatur 0 K — 1200 K i ciśnień 0 — 3000 atm. Stwierdzono, że bieg krzywych $C_p = f(p, T)$, obliczonych teoretycznie dla H_2 , N_2 i NH_3 jest analogiczny do biegu krzywych, ustalonych eksperymentalnie dla pary wodnej, powietrza, amonjaku, dwutlenku węgla i t. d.

4. Na podstawie rozważań nad ciepłem reakcji układów gazowych wyprowadzono ogólną formę prawa Kirchhoff'a:

$$\Sigma \cdot dI = dU,$$

a następnie rozpatrując to równanie dla poszczególnych przemian termodynamicznych wyprowadzono ogólny wzór termodynamiczny na ciepło reakcji w układzie gazowym:

$$U_{p,T} = U_0 + \Sigma \int_{T_0}^T C_p \cdot dT + \Sigma \int_{p_0}^p dI_T$$

oraz wyjaśniono sposób obliczania ciepła reakcyj dla dowolnego punktu (p, T).

5. Przeprowadzono obliczenia ciepła reakcji tworzenia się amonjaku z azotu i wodoru w tych zakresach ciśnień i temperatur, dla jakich były obliczone ciepła właściwe reagujących gazów, przyczem za punkt wyjściowy obliczeń przyjęto za Habera ciepło tworzenia się NH_3 w 273 K; $U = 10950$ kal/mol.

6. Stwierdzono, że oprócz pewnych odchyłeń w niższych temperaturach dla 200—300 atm ciepło tworzenia się amonjaku ogólnie wzrasta wraz z ciśnieniem, co dla technicznej syntezy NH_3 ma już znaczenie pierwszorzędne.

SUMMARY.

Reactions warmth of the ammonia synthesis as a function of the pressure and temperature.

1. After having grouped the essential doctrines from the thermodynamics the qualities of the ideal gas were compared with real gases with special attention to the isothermic processes. The essential difference between the ideal and the real gas lies in the characteristic equation:

$$\begin{aligned} pv &= RT && \text{ideal gas} \\ pv &= RT + N && \text{real gas} \end{aligned}$$

2. A general method of the definition of the proper warmth under constant pressure of C_p real gases was given (on the ground of the equation of van der Waals').

3. A theoretical rule on C_p for real gases was given a graphic method was worked out for calculating $C_{p_0} = f(T)$ from the experimental data for 1 atm and proper warmths were calculated under constant pressure for hydrogen, azote and ammoniacs within the limits of temperatures 0°K — 1200°K and pressures 0 — 3000 atm. It was found out that the run of the curves $C_p = f(p, T)$ calculated in the theoretical way for H_2 , N_2 and NH_3 is analogical to the run of the curves fixed in an experimental way for vapour, air, ammoniacs etc.

4. On the ground of deliberations over the warmth reaction of gas systems a general form of Kirchhoff's law was found $\Sigma dI = dU$ and then taking into consideration this equation for separate thermodynamical transformations a general thermodynamical rule for warmth reaction in gas system was found:

$$U_{p,T} = U_0 + \Sigma \int_{T_0}^T C_p \cdot dT + \Sigma \int_{p_0}^p dI_T$$

and the method of calculating of warmth redations for a given point (p, T) was explained.

5. Calculations were done of warmth reaction of forming of ammoniacs from azote and temperatures, for which proper warmths of reactionary gases were calculated, whereby the warmth of forming NH_3 in 273°K — $U = 10950 \frac{\text{Kal}}{\text{mol}}$ was taken after Haber as starting point of calculations.

6. It was found out, that except certain fluctuations in lower temperatures for 200 — 300 atm the warmth of forming of ammoniacs is generally growing with the pressure, which for the technical synthesis NH_3 has a first rate value.

Oznaczenie wody w kwasach tłuszczowych.

Détermination de l'eau dans des acides gras

Dr. LUDWIK RZĄDKOWSKI

Nadeszło 12 kwietnia 1933

Kwasy tłuszczowe, uzyskane procesem dystylacyjnym, czy przez zmydlenie lub rafinację mogą zawierać wodę, bo podczas tworzenia się są one siłą rzeczy zawsze pomieszane z wodą. Należy stwierdzić na tem miejscu, że wytwórcy kwasów tłuszczowych starają się o to, aby wodę z nich usunąć o ile możności jaknajradykałniej, ale pomimo wszystko napotyka się w handlu produkty, zawierające poważne ilości wody. Gdy zaś kwasy tłuszczowe łączą się z alkalkami na mydła, potęguje się ich zdolność wchłaniania wody bardzo poważnie. Jeśli kwasy tłuszczowe wytwarza się we własnym przedsiębiorstwie, to nie oznacza to — w przeciwstawieniu do zakupionych kwasów tłuszczowych — bezpośrednich strat, gdy kwasy, poddawane procesowi zmydlenia zawierają pewien odsetek wody. Aby jednak stwierdzić uzysk surowców w rozszczepiarni i w oddziale zmydlenia, ważną będzie sprawa stwierdzenia i tutaj zawartości wody.

Zazwyczaj stwierdza się zawartość wody w kwasach tłuszczowych w ten sposób, że suszy się próbę przy 100° w obecności utleniających materiałów, przepuszczając ponad próbą prąd nieczynnego gazu. Następuje dystylacja z parą wodną oraz miareczkowanie przedystylowanych lotnych kwasów tłuszczowych. Zawartość wody równoznaczna jest przy tej metodzie czynnikiowi utraty wagi minus dystylat pary wodnej. Metoda ta jest bardzo skomplikowana i niepewna.

Drugi sposób stwierdzenia zawartości wody w kwasach tłuszczowych polega na stwierdzeniu tego metodą dystylacyjną, podług której olej lub tłuszcz, zmieszany z ksylolem przedystylowuje się z kolbki okrągłej do graduowanego naczynia.

Do metody tej użyłem aparatu dystylacyjnego Fahrenholza. Składa się on tylko z dwóch części i to chłodnicy zwrotnej z rurką mierniczą oraz z kolbki przymocowanej do tamtej przy pomocy zatarcia i sprężyn.

Dawidson¹⁾ poddał metodę tę krytyce i stwierdził, że badając mydła i masło, należy dodawać oleiny, aby otrzymać prawidłowe wyniki. Schlenker²⁾ stwierdza to samo, ale tylko co do mydła, uzyskując wyniki prawidłowe co do masła. Badając kwasy tłuszczowe na zawartość wody, nie potrzeba dodawać oleiny. Metoda ta jest niezawodna, jednak nieco skomplikowana, ale nie zupełnie bezpieczna z powodu stosowania ksylo-

lu przy temperaturze wrzenia. Porównałem oznaczenie wody tą metodą w kwasach tłuszczowych przy pomocy liczby kwasowej i podaję poniżej wyniki:

Oznaczono liczbę kwasową czystego kwasu olejowego jako 199.7. W butelce perkutacyjnej umieszczono dokładnie 47,5 g tego kwasu oraz 2,89 g wody; zawartość wody w mieszaninie wynosiła więc dokładnie 5,73%. Po doskonałym sklóceniu składników stwierdzono ponownie liczbę kwasową, która wynosiła teraz 188,35. Około 10 g tego kwasu olejowego, zawierającego wodę, zmieszano z taką samą ilością ciężarową bezwodnego, czystego siarczanu sodowego, mieszając dokładnie oba składniki. Papkę tę umieszczono na filtrze ogrzewanym gorącą wodą, przyczem odłączył się czysty kwas olejowy, którego liczba kwasowa wynosiła 199.7. Zawartość wody obliczono podług równań:

$$199,7 : 188,35 = 100 : x$$

$$y = 100 - x$$

$$y = 100 - (100 \cdot 188,35) : 199,7$$

$$y = 5,69$$

Tę samą metodą oznaczono zawartość wody w kwasie olejowym w wysokości 5,69%, podczas gdy teoretyczna wynosiła 5,73%.

Dalej odważono 32,776 g tego samego, zawierającego wodę, kwasu olejowego, do którego dodano 100 g ksylołu i kilka ziarenek gruboziarnistego piasku kwarcowego, podając mieszaninę dystylacji na łaźni glicerynowej. Po 15 min przechodził czysty ksyloł. Po ostudzeniu pozostałości na temperaturę pokojową i dokładnem oddzieleniu warstw odczytano w graduowanym naczyniu 1,85 cm³ wody, odpowiadającej 5,65%.

Tę samą zgadę się oznaczenie wody podług metody odwodnienia tak z teoretyczną jej zawartością, jak i oznaczeniem przeprowadzonym metodą dystylacyjną.

Jednak w praktyce są stosunki nieraz więcej skomplikowane niż w przytoczonym powyżej przykładzie. Często mamy bowiem do czynienia z rafinowanymi kwasami olejowymi, które zawierają mniejsze lub większe ilości tłuszczów neutralnych. To też metodę odwadniania badałem na mieszaninie składającej się z różnych części kwasu olejowego i oleju rycynowego. Liczba kwasowa tej mieszaniny wynosiła 102,9, liczba zmydlenia 189,3. Do dokładnie 20 g tej mieszaniny dodano 1,280 g wody i zmieszano płynny w butelce perkutacyjnej; mieszanina zawierała tę samą 6.01% wody. Jej liczba kwa-

¹⁾ Chem. Ztg. 54, 934, (1930).

²⁾ Seifensieder Ztg. 58, 96, (1931).

sowa była 96,77, a liczba zmydlenia 177,9. Po osuszeniu mieszaniny przy pomocy Na_2SO_4 , otrzymałem liczbę kwasową 102,9 oraz liczbę zmydlenia 189,3. Opierając się na liczbie kwasowej można było obliczyć substancję wolną od wody ($102,9 : 96,77 = 100 : x$) w wysokości 94,04%, czyli że zawartość wody wynosiła tu 5,96%. Rezultat obliczenia zawartości wody podług liczby zmydlenia ($189,3 : 177,9 = 100 : x$) przedstawiał się w wysokości 93,97% substancji suchej, t. zn. że zawartość wody wynosiła tu 6,03%. W mieszaninach, w których przeważa obecność wolnych kwasów tłuszczowych t. zn. w których liczba kwasowa jest większa niż liczba estrowa wystarcza najzupełniej oznaczenie liczby kwasowej, aczkolwiek tu dokładność — w przeciwstawieniu do oznaczenia liczby zmydlenia — nieco szwankuje. Gdy zawartość wolnych kwasów tłuszczowych zmniejsza się na korzyść zawartości tłuszczów neutralnych i to mniej więcej na $\frac{1}{3}$, nie wystarcza już stwierdzenie liczby kwasowej w materiale suchym i mokrym i koniecznie trzeba stwierdzić liczbę zmydlenia, aby uniknąć niechybnych błędów w obliczeniu.

W obecności mydła mogą kwasy tłuszczowe wiązać większe ilości wody. Oznaczając liczbę kwasową zwyczajnego handlowego oleju kokosowego, zbadano również podobny, zawierający mydło, kwas tłuszczowy. Wynosiła ona tu 238,7, co odpowiada sodowej liczbie kwasowej 170,2. Odważono w butelce perkutacyjnej 40.8135 g oleju kokosowego, dodając do niej 4.8105 g 3,43%-owego ługu sodowego. Zawartość poddano silnemu wstrząsaniu. 4.8105 g ługu sodowego składa się z 0,165 g $NaOH$ i 4.6455 g H_2O , które znajdują się w 45.624 g mieszaniny, zawierającej teoretycznie 10,18% wody. Liczba kwasowa mieszaniny tej wynosiła 209,7 a po wysuszeniu siarczanem sodowym 233,1. Obliczywszy ze stosunku tych liczb zawartość wody, otrzymujemy jako wynik 10,05%. Sodowa liczba kwasowa kwasu oleju kokosowego wynosiła tylko 170,2. Wynika z tego,

że dodanych do mieszaniny 0,165 g wodorotlenku sodowego neutralizuje 0,96945 g kwasu oleju kokosowego, stanowiąc 42,1 - na część pierwotnych 40.8135 g. 42,1 - na część liczby kwasowej wynosi 5,7, które należy odliczyć. Temsamem wynosi liczba kwasowa teoretycznie po dodaniu ługu sodowego 233,0, a faktycznie znaleziono po wysuszeniu 233,1.

Obliczenie teoretycznej liczby kwasowej można też przeprowadzić bezpośrednio. Sodowa liczba kwasowa niemieszanego kwasu oleju kokosowego wynosiła 170,2. Zważono 40.8135 g kwasu oleju kokosowego potrzebuje celem zneutralizowania tej ilości kwasu 6046,4477 mg $NaOH$. Po odliczeniu dodanych 65 mg $NaOH$ pozostaje nam jeszcze 16781,4477 mg wodorotlenku sodowego dla 40, 8135 g kwasu tłuszczowego, czyli na 1 g tegoż 166,1; po podzieleniu liczby tej przez 0,713 na wodorotlenek otrzymujemy 232,959, czyli okrągło 233,0.

STRESZCZENIE

Badano oznaczenie wody w kwasach tłuszczowych zawierających wodę podług metody wysuszania przy pomocy suchego siarczanu sodowego. Badanie to obejmowało czysty kwas tłuszczowy, dalej kwas tłuszczowy, zawierający tłuszcz neutralny oraz kwas tłuszczowy zawierający mydło. Doświadczenia przeprowadzono z kwasami tłuszczowymi o znanej zawartości wody i porównano je z metodą dystalacyjną. Wyniki doświadczeń były zadowalające, a metoda wysuszania posiada tę korzyść, że nie jest skomplikowana.

Poznań.

ZUSAMMENFASSUNG

Bestimmung des Wassergehalts in Fettsäuren

Es wurde eine Untersuchung über die Bestimmung des Wassergehaltes von Fettsäuren nach dem Trockungsverfahren mit Hilfe von trockenem Natriumsulfat angestellt. Die Untersuchung umfasste eine reine Fettsäure, eine Fettsäure, welche Neutralfett enthielt, sowie eine Fettsäure mit einem gewissen Gehalt von Seife. Die Versuche wurden mit Fettsäuren von bekanntem Wassergehalt durchgeführt und die Resultate mit den Ergebnissen der Destillationsmethode verglichen. Die Ergebnisse waren befriedigend. Das Trockungsverfahren besitzt den Vorteil der Einfachheit.

Badanie mocy klejów zwierzęcych

Krótki przegląd dotychczasowych metod i opis nowej uproszczonej metody badania

Détermination de la qualité des colles animales

Inż. M. PIEKARSKI

Z laboratorium fabryki Towarzystwa Zakładów Chemicznych „STREM“, Sp. Akc. w Strzemieszycach.
Nadeszło 26 czerwca 1933.

Nazwa „kleje zwierzęce” obejmuje: kleje kostne oraz kleje skórne, produkowane z odpadków skóry zwierzęcej. Do ostatniej grupy należą też żelatyny jadalne i techniczne, które z punktu widzenia chemicznego i techno-

logicznego stanowią właściwie tylko wyższe gatunki klejów skórných.

Najważniejszym składnikiem klejów zwierzęcych jest glutyna, substancja o charakterze białkowym. Jak każde białko, podlega

ona łatwo hydrolizie i dlatego produkty klejowe zawierają obok glutyny pochodne glutyny, poczynając od proteoz i peptonów, a kończąc na aminokwasach. Ilościowy stosunek tych składników decyduje o własnościach danego kleju, a więc i o przydatności jego dla tego czy innego celu. W świetle powyższego wydawałoby się najsluszniejszym, aby badania kleju sprowadzało się do analizy chemicznej w kierunku ustalenia zawartości glutyny oraz poszczególnych składników odbudowy tego białka. Analiza tego rodzaju przy obecnym stanie naszej wiedzy w dziedzinie chemii białek jest jednakże rzeczą tak skomplikowaną, że dla celów praktycznych nie wchodzi w rachubę.

Metodyka badania produktów klejowych wybrała dlatego albo drogę porównywania klejów na zasadzie ich własności fizycznych, a mianowicie tych, które idą w parze z chemicznym składem kleju, albo też kierunek czysto empiryczny.

Z metod, stosowanych do badania kleju, opiszemy pokrótce tylko te, które znalazły szersze zastosowanie. Dają się one podzielić na kilka zasadniczych grup, a mianowicie:

1) Metody, oparte na badaniu mocy gelu klejowego, przeważnie w 10%-em stężeniu przy temperaturze 10° — 15° . Istnieje szereg specjalnych aparatów, które umożliwiają pomiar mocy gelu klejowego w jednostkach o charakterze czysto-empirycznym. W krajach Europy Środkowej rozpowszechniony jest aparat Greiner'a, który określa moc gelu przez mierzenie wgłębienia, powstałego na powierzchni gelu pod naciskiem obciążonego tłoczka metalowego. Badanie kleju tym sposobem daje bardzo dobre wyniki porównawcze pod warunkiem zastosowania precyzyjnego aparatu i ścisłego przestrzegania przepisów, dotyczących czasu i temperatury chłodzenia gelu klejowego.

2) Metody, oparte na badaniu lepkości roztworu klejowego, a polegające na mierzeniu czasu przepływu roztworu kleju przez kapilarę. Do tego badania stosowane są przeważnie aparaty, znane z dziedziny badania smarów, w Europie najczęściej popularny lepkościomierz Engler'a. Normy P. K. N. przewidują stosowanie roztworu o stężeniu $17\frac{3}{4}\%$ kleju handlowego, co w przybliżeniu odpowiada 15%-om kleju bezwodnego, i temperatury: 40° — dla klejów skórnych: 30° — dla klejów kostnych. Badanie na lepkość doskonale się nadaje do rozróżnienia i identyfikowania gatunków kleju.

3) Metody, oparte na badaniu punktu topliwości gelu klejowego. Gel klejowy, podgrzany do temperatury topnienia, mięknie stopniowo i nie wykazuje wyraźnego przejścia z fazy stałej do płynnej. Punkt topliwości gelu klejowego jest więc

pojęciem względnym, zależnym od stosowanego przyrządu i warunków określania. Dotychczas opublikowano cały szereg różnych metod określania punktu topliwości (Kissling, Cambon, Scheppard i Sweet i inni). Ogólnie biorąc, metody te dają mało dokładne wyniki i nie znalazły dlatego szerszego zastosowania.

4) Metody, oparte na badaniu siły wiązania kleju przez rozrywanie sklejonnych kawałków drzewa. Z różnych stron zaproponowano liczne modyfikacje tej metody. Badania te posiadają jednak nawet z punktu widzenia potrzeb stolarstwa wątpliwą tylko wartość. Wyniki tych metod zależą bowiem nie tylko od własności samego kleju, ale też w niemniejszym stopniu od wielu czynników ubocznych, jak gatunek i struktura drzewa, temperatura, stopień sprasowania podczas klejenia, stopień wysuszenia i inne. Ujęcie tych warunków w ścisłą i łatwo odtwarzalną formę tak, aby wyeliminować wpływ ich na wynik badania, jest rzeczą praktycznie niewykonalną.

Pomimo szerokiego i różnorodnego stosowania produktów klejowych daje się zauważyć wśród konsumentów tego artykułu rażący wprost brak orientacji co do własności i różnic poszczególnych gatunków kleju. Fakt ten stwarza na rynku klejowym niezdrowe stosunki, gdyż sprzyja przenikaniu małowartościowego towaru ze szkodą dla interesów tak konsumenta, jak i producenta, wytwarzającego produkty wysokiej jakości. Znaczna poprawa panujących na rynku klejowym stosunków mogłaby nastąpić wtedy, gdyby konsument zachęcony został do badania kleju. W tym też celu autor opracował niżej opisaną metodę badania kleju, która nie wymaga stosowania kosztownych przyrządów, jest prosta i szybka w wykonaniu, a przytem dostatecznie dokładna dla celów praktycznych.

Za punkt wyjściowy dla tej metody obrana została zdolność gelowania roztworu kleju, która jest zależna od zawartości glutyny, temsamem więc od gatunku kleju. Mierzenie tej zdolności daje się uskutecznić najprościej w ten sposób, że sporządza się w próbkach szereg roztworów o stopniowo, według pewnego współczynnika, malejącem stężeniu, następnie ustawia się próbki na przeciąg 1 godz do wody o $t = 15^{\circ}$, a po upływie tego czasu sprawdza się przez nachylenie próbek, przy jakim najmniejszym stężeniu nastąpiło zgelowanie roztworu kleju. Im wyższy jest gatunek kleju, tem oczywiście mniejsze jest stężenie, przy którym następuje jeszcze gelowanie. Dokładność osiągniętych tą metodą rezultatów zależna jest od współczynnika rozcieńczania.

W dotychczasowej praktyce badania klejów utarł się zwyczaj przyjmowania dla kle-

jów kostnych i skórných odmienných dla obu gatunków norm wykonania analizy, przy stosowaniu zasadniczo tej samej metody. Wobec powyższego i uwzględniając fakt, iż naogół oba typy kleju mają różne dziedziny zastosowania, w metodzie badania kleju podług zdolności gelowania też zastosowano dwie modyfikacje. Celem ustalenia praktycznie najodpowiedniejszych współczynników rozcieńczenia, przeprowadzono liczne badania porównawcze dla różnych gatunków kleju na moc gelu aparatem Greiner'a, na lepkość podług Engler'a oraz na zdolność gelowania metodą autora przy różnych współczynnikach rozcieńczenia. Na podstawie tych badań przyjęto następujące współczynniki rozcieńczenia:

dla żelatyn i klejów skórných — 1,25,
dla klejów kostnych — 1,33.

Dla wykonania analizy posługujemy się w obu wypadkach następującymi przyrządami:

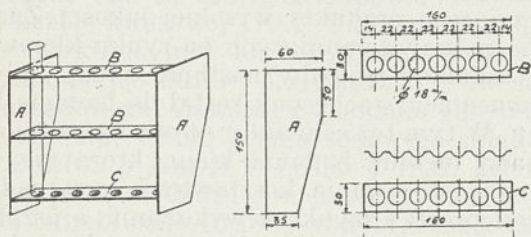
- 1) Podstawka blaszana podług ryciny 1.
- 2) Komplet probówek \varnothing 16 mm, długość 160 mm, a mianowicie:

a) do badania żelatyn i klejów skórných: 7 sztuk, oznaczonych kolejno znakami:

AAA, AA, A, BBB, BB, B i C

b) do badania klejów kostnych: 3 sztuki, oznaczone kolejno sygnami:

XXX, XX i X.



Rys. 1

Podane cechy stanowią nomenklaturę gatunków kleju według projektu autora, który świadomie unikał kolejnej numeracji dla następujących względów: w dziedzinie stosowania kleju pojęcie „lepszego kleju” niekoniecznie się zgadza z punktem widzenia czysto-chemicznym. Tak naprz. wyższe pod względem chemicznym gatunki kleju skórnego, czyli zawierające maksimum nieodbudowanej glutyny, nie nadają się wcale dla potrzeb stolarstwa. To też autor uznał za racjonalne podzielić kleje na cztery grupy:

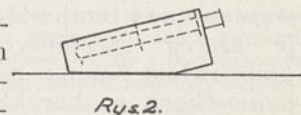
- grupa A — żelatynny i najwyższe gatunki klejów skórných,
„ B — kleje skórne dobrej jakości,
„ C — słabsze kleje skórne,
„ X — kleje kostne.

Litery potrójne oznaczają najwyższy, litery podwójne — średni, a pojedyncze — słabszy gatunek w ramach jednej grupy.

Opis wykonania analizy kleju na zdolność gelowania.

a) dla żelatyn i klejów skórných.

5 g rozdrobnionego kleju (o średnicy ziaren nie wyżej 5 mm) wsypujemy do naczynia, zawierającego 95 cm³ zimnej wody. Po godzinnem moczeniu rozpuszczamy napęczniały klej, przez podgrzewanie na łaźni wodnej, do temperatury nie wyżej 60°. Po ostudzeniu otrzymanego 5%-ego roztworu do temperatury około 25° odciągamy pipetą 25 cm³ roztworu do suchego naczynia, z którego odciągamy znów pipetą 5 cm³ do probówki z sygnem „C”. Do pozostałego w naczyniu roztworu dolewamy 5 cm³ wody i po wymieszaniu (ruchem spokojnym, aby nie utworzyć piany) znów odlewamy 5 cm³ nowego roztworu do probówki z cechą B, i dalej, w ten sam sposób coraz bardziej rozcieńczając roztwór kleju, kolejno napełniamy probówki z sygnami BB, BBB, A, AA i AAA. Wszystkie probówki, kolejno ustawione w podstawce, umieszczamy wraz z nią do naczynia z wodą o temp. 15° tak, aby woda sięgała ponad poziom roztworów kleju. Po upływie 1 godziny wyjmujemy podstawkę i ustawiamy ją na stole w pozycji leżącej, jak na rycinie 2 i sprawdzamy, w której probówce z najbardziej rozcieńczonym klejem nastąpiło jeszcze zgelowanie roztworu, co się poznaje



Rys. 2.

po tem, że powierzchnia roztworu zachowuje prostopadły kierunek do długości probówki. Sygno, umieszczone na tej probówce, od razu wskazuje gatunek kleju skórnego podług nomenklatury autora.

b) dla klejów kostnych.

12 g rozdrobnionego kleju (o średnicy ziaren nie wyżej 5 mm) wsypujemy do naczynia zawierającego 88 g zimnej wody. Rozpuszczamy, jak opisano pod a), i odlewamy do naczynia pipetą 20 cm³ otrzymanego 12%-ego roztworu. 5 cm³ tego roztworu odlewamy do probówki ze znakiem X, następnie dolewamy do naczynia z roztworem kleju 5 cm³ wody i po wymieszaniu znów odlewamy 5 cm³ nowego roztworu do probówki z sygnem XX i, postępując w tenże sposób, napełniamy probówkę XXX. Dalej postępujemy, jak opisano pod a).

Poniższa tabela uwidacznia stosunek wyników badania klejów na moc gelu aparatem Greiner'a (stężenie — 10% dla klejów skórných, 17³/₄% dla klejów kostnych, czas chłodzenia — 12 g; temperatura chłodzenia — 15°; obciążenie 100 g), na lepkość podług norm P. K. N. (stężenie 17³/₄%, temperatura roztworu — 40° dla klejów skórných, 30° — dla klejów kostnych) oraz na zdolność gelowania metodą autora.

GATUNEK KLEJU	Zdolność gelowania metodą autora		Moc gelu klejowego, oznaczona aparatem Greiner'a	Lepkość podług norm P. K. N. aparatem Engler'a
	sygno gatunku	najmniejsze stężenie w %, przy którym zachodzi jeszcze gelowanie		
Żelatyny jadalne, oraz najwyższe gatunki żelatyn technicznych i klejów skórnych	AAA	1,31	wyżej 140 130 — 140 120 — 130	wyżej 8,5 7,5 — 8,5 6,5 — 7,5
	AA	1,64		
	A	2,05		
Dobre kleje skórne	BBB	2,56	110 — 120 90 — 110 60 — 90	5,5 — 6,5 4,5 — 5,5 3,5 — 4,5
	BB	3,20		
	B	4,00		
Mierne kleje skórne	C	5,00	30 — 60	2,8 — 3,5
Kleje kostne	XXX	6,75	90 — 120 60 — 90 niżej 60	2,6 — 3,0 2,2 — 2,6 niżej 2,2
	XX	9,00		
	X	12,00		

ZUSAMMENFASSUNG.

Eine neue Leimprüfungsmethode für praktischen Gebrauch.

Es wird eine Leimprüfungsmethode beschrieben zur Beurteilung der Leimqualität auf Grund der Gelatinierfähigkeit. Die Messung erfolgt in folgender Weise: Bei Untersuchung von Gelatine und Hautleim wird eine 5%-ige Leimlösung hergestellt. Daraus werden 5 cm³ in ein Probierrohr gegeben und 20 cm³ mit 5 cm³ Wasser verdünnt. Von dieser Lösung kommen 5 cm³ in ein zweites Probierrohr, und die restlichen 20 cm³ Leimlösung wieder mit 5 cm³ Wasser verdünnt und so fort, bis eine Reihe von 7 Probierrohren mit je 5 cm³ Leimlösung von folgenden Konzentrationen 5,0; 4,0; 3,20; 2,56; 2,05; 1,64 und 1,31% erhalten wird. Nach 1-stündigem Abkühlen bei 15° wird durch Beobachtung der Probierrohren in geneigter Lage die minimale Konzentration, bei der noch eine Gelatinierung der

Lösung stattgefunden hat, festgestellt. Die einzelnen Probierrohre sind nach Vorschlag des Verfassers mit der Bezeichnung der entsprechenden Leimsorte versehen, wie folgt: AAA, AA u. A (Gelatine n. hochwertige Hautleime), dann BBB, BB u. B (gute u. mittlere Hautleime), und C für geringwertigen Hautleim.

Die Untersuchung von Knochenleim geschieht in ähnlicher Weise mit dem Unterschied, dass eine 12%-ige Ausgangslösung hergestellt und die Verdünnung durch Mischen von 15 cm³ Leimlösung mit je 5 cm³ Wasser vorgenommen wird. Es werden nur 3 Verdünnungsgrade verwendet und zwar 12,0; 9,0 und 6,75%, bezeichnet XXX, XX u. X.

Vergleichende Untersuchungen nach dieser Methode mit Viskositätsprüfungen nach Engler, sowie Gallertfestigkeitsbestimmungen mittels Glutinometer von Greiner zeigten genügende Uebereinstimmung, um diese einfache Methode für den praktischen Gebrauch zu empfehlen.

O działaniu par pirydyny na torfy

Action des vapeurs de la pyridine sur la tourbe

Dr. inż. JÓZEF DUBOIS

Nadeszło 22 czerwca 1933

Przy określaniu jakości torfu z punktu widzenia jego technologicznego wyzyskania, ważną rolę odgrywa określenie wieku danego pokładu torfowego. Organiczna masa roślinna, która utworzyła torf, z biegiem czasu ulegała procesom storfienia (humifikacji). Stopień storfienia torfu odgrywa znaczną rolę przy formowaniu dostatecznie odpornych na wpływy mechaniczne cegiełek torfowych. Chociaż wytrzymałość cegiełek torfowych zależy od wielu czynników, stopień humifikacji posiada znaczenie pierwszorzędne; torf o dostatecznie wysokim stopniu humifikacji, oddystylowany w wysokich temperaturach, daje koks torfowy o bardzo wielkiej wytrzymałości mechanicznej. Z powyższych założeń wynika, że oznaczenie stopnia rozkładu torfu odgrywa ważną rolę przy określaniu przydatności danego złoża torfowego dla celów opałowych, względnie — otrzymywania koksu torfowego.

Najstarsza bodaj metoda określania stopnia rozkładu torfu polega na ścisaniu w ręce surowej masy torfowej i badaniu barwy odcieku, posilkując się przytem skalą Wallgre-na. Metoda powyższa jest jedynie jakościowa i nie ujęta w cyfrowe dane. Innna metoda, Blachera, polega na kolorymetrycznym badaniu wyciągu kwasów huminowych. W tym celu torf zadaje się wodnym roztworem słabych alkali. Metoda Stadnikowa i Proskurninej polega na oznaczaniu adsorpcji FeCl₃ z jego roztworu wodnego. Istnieją metody badania rozkładu masy torfowej, polegające na oznaczaniu ilości nierozłożonych heksoz lub też pentoz. Metody te są jednak zawodne. Najbardziej stosowany dotychczas jest sposób Keppelera. Keppeler bada w torfie zawartość węglowodanów; próbę torfu poddaje hydrolizie i w przesączu płynem Fehlinga oznacza zdolność redukcyjną tor-

fu, przeliczając dane na czystą glukozę. Znając zdolność redukcyjną roślinności, tworząc torf, Keppeler oznacza stopień rozkładu i storfienia danego rodzaju torfu.

Prace nasze polegały na zbadaniu pochłaniania par pirydyny przez różne rodzaje torfów. W pracy dr. M. Chorążego: „Charakterystyka fizyko-chemiczna węgla kamiennych na podstawie zdolności chłonięcia par pirydyny”, wykonanej w Chemicznym Instytucie Badawczym w Warszawie, znajdujemy wiele pomiarów, dotyczących pochłaniania par pirydyny przez różne rodzaje węgla kamiennych do brunatnych włącznie. M. Chorąży stwierdza, że węgiel kamienny zachowuje się jak koloid i z parami pirydyny tworzy roztwór stały. Należało przypuścić, że i torfy będą się zachowywały w sposób podobny i dzięki swej naturze koloidalnej, absorbowały pary pirydyny, tworząc warstwy roztworów stałych.

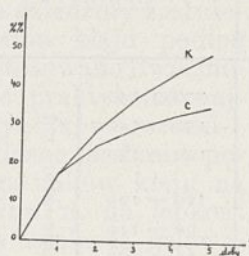
Doświadczenia wykonywano w ten sposób, że do eksykatora wstawiano kilka naczynek wagowych z próbkami badanych torfów, w środku zaś eksykatora umieszczano naczynko wagowe, wypełnione pirydyną. Eksykator wstawiano do termostatu i utrzymywano temperaturę 15 — 17°. Co 24 godz wyjmowano naczynka z próbkami i ważono je. Torf do badań stosowano bezwodny. Dane liczbowe przeliczano na bezwodną i bezpopiołową substancję organiczną.

Początkowo zbadano wpływ par szeregu cieczy organicznych na dwa rodzaje torfów: torf wyżynny o głęboko posuniętym stopniu humifikacji i torf nizinny — młody. Stosowano ciecze: chloroform, eter etylowy, alkohol etylowy, benzen, czterochlorek węgla, octan amyłowy, octan etylowy i alkohol amyłowy. Prawie we wszystkich wypadkach zachodziła jedynie adsorbcja par. Po upływie 24 godz następowało wysycenie torfu; dalej chłonność postępowała nadzwyczaj powoli. Wysyczone parami cieczy organicznych próbki torfów poddawano oddystylowywaniu na powietrzu. Po 3 — 4 godz torf tracił główną część pochłoniętych par. Powyższe zachowanie się torfów wskazywało na typową adsorbcję. Można byłoby mieć pewne wątpliwości jedynie w wypadku octanu amyłowego, który był pochłaniany przez torf powoli, w ciągu dni kilkunastu. Naogół jednakże pochłanianie par octanu amyłowe-

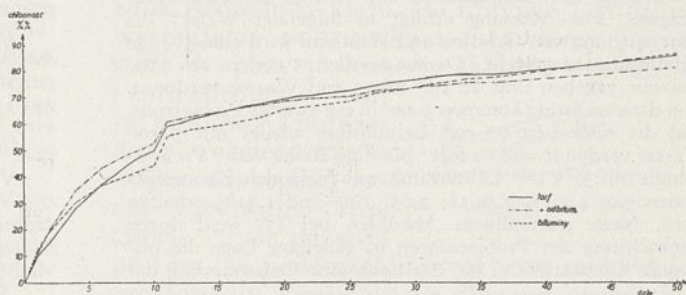
go jest niewielkie w porównaniu do par pirydyny.

Wykonano badania nad pochłanianiem par pirydyny dla dwóch torfów: K i C. Torfy powyższe i inne, z którymi pracowaliśmy, chłonęły pary pirydyny stopniowo w znacznych ilościach. Brak skoków w krzywych pochłaniania wskazywał, że mamy do czynienia nie z adsorbcją jedynie, lecz z absorbcją i powstawaniem roztworów stałych. Powyższe dwa torfy wykazywały znaczne różnice w pochłanianiu. K, torf silnie rozłożony, już po dniach 5-ciu nasycił się w 50% parami pirydyny, C, torf młody pochłoniął w tym samym czasie około 35% wagowo pirydyny.

Następnie torfy K i C poddano długotrwałej ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Jako rozpuszczalnik stosowano mieszaninę 50% bezwodnego alkoholu etylowego i 50% benzenu. Z torfu K otrzymano 17%, a z C 7% bituminu. Poddano działaniu par pirydyny torf bezwodny, torf odbituminowany i bitumin. Pomiarzy prowadzono w ciągu 50 dni. W wypadku torfu K chłonności par pirydy-

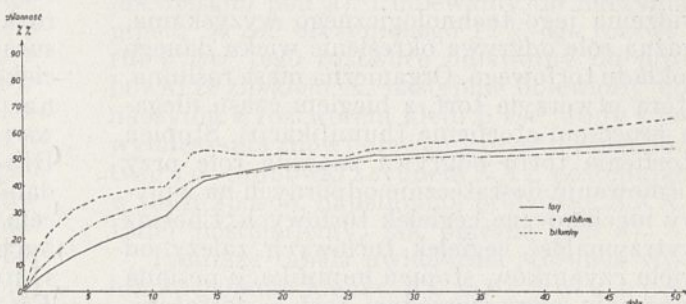


Rycina I



Rycina II.

ny dla bitumin i torfu odbituminowanego są zbliżone, dla torfu zaś C istnieją rozbieżności. Wobec tego jednakże, że procentowy udział bituminu jest niewielki, o chłonności torfu decyduje masa odbituminowana.

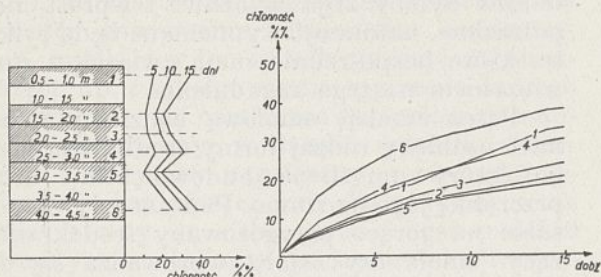


Rycina III.

Również, na zasadzie pomiarów, wykonanych dla innych torfów, sądzić można, że torfy bardziej rozłożone silniej chłoną pary pirydyny, niż torfy młode, o niskim stopniu humifikacji. Należy więc przypuścić, że zdolność pochłaniania par pirydyny może się

stać wskazówką przy określaniu starzenia się torfów tembardziej, że bituminy torfowe chłoną pirydynę podobnie, jak i substancja

niższym poziomie wykazuje najwyższy stopień storfienia, oraz, że w głębi torfowiska istnieją warstwy, posiadające stopień stor-



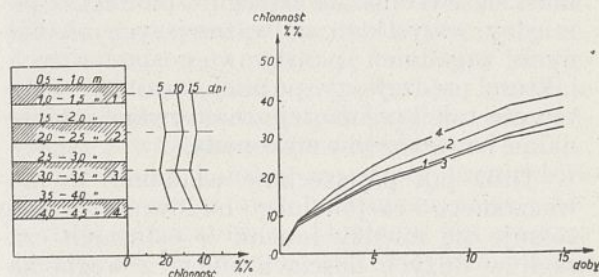
Rycina IV.

odbituminowana. Wykonano doświadczenia nad pochłanianiem par pirydyny dla torfu R. Próbkę torfu pobrane były z różnych głębokości torfowiska, z jednego sondowania. Poszczególne próbki wykazały różną zdolność chłonięcia par pirydyny.

Zauważamy maksimum chłonięcia dla warstw: 0,5 — 1 m; 2,5 — 3 m i 4 — 4,5 m. Wykonano następnie podobne pomiary dla torfu z Wileńszczyzny. Próbkę torfu były bezwzględnie świeże i dobrze pobrane. Wszystkie zawierały mniej więcej jednakowy odsetek popiołu.

Z wykresu wynika, że największą zdolność pochłaniania wykazuje torf z warstw; 2,0 — 2,5 m i 4 — 4,5 m. Jedne i drugie torfy należą do formacji młodych.

Wyraźne wahania w zdolności pochłaniania dla torfów pobranych z różnych poziomów torfowiska dają możliwie wskazówki co do stopnia ich storfienia. Używamy umyślnie słowa „możliwie”. Nie posiadamy bowiem dotychczas żadnej metody wzorcowej określenia stopnia humifikacji torfów. Należałoby poczynić jeszcze wiele pomiarów dla różnych rodzajów torfów i pobranych na różnych głębokościach. Porównując jednak nasze wyniki z pracami Blachera, stwierdzamy to samo charakterystyczne zjawisko, że torf na naj-



Rycina V.

fienia niższy, niż warstwy niżej i wyżej położone. Metodę więc naszą potwierdzają jakościowo wykonane już prace, polegające na badaniu barwy wyciągu kwasów huminowych. Nie uważając pracy naszej za wykończoną, nadmienić chcemy, że stanowi ona przyczynek do oznaczania stopnia humifikacji torfów, oparty na nowych zasadach badawczych.

RÉSUMÉ.

- 1) Description de différentes méthodes de détermination de l'âge et de l'origine de la tourbe.
- 2) Recherche sur l'absorption par la tourbe de différents liquides organiques.
- 3) On a prouvé que uniquement les vapeurs de la pyridine sont absorbées par la tourbe. Les vapeurs des autres liquides organiques ne sont que adsorbées par celle-ci.
- 4) La tourbe d'origine plus ancienne absorbe de quantités de vapeur de la pyridine plus considérable que celle de provenance plus récente.
- 5) Au cas d'expérience sur une tourbe bitumineuse la tourbe bitumineuse absorbe plus ou moins les mêmes quantités de vapeur de la pyridine que la tourbe privée des substances bitumineuses.
- 6) Les échantillons de la tourbe provenant de divers niveaux possèdent en degrés différents la capacité d'absorption de vapeur de la pyridine.
- 7) Il faut admettre qu'il est possible de juger l'âge de la tourbe suivant le degré d'absorption par celle-ci des vapeurs de la pyridine.

Emulsje smołowe i ich rola w praktyce

Emulsions de goudron et leur rôle dans la pratique

Inż. JÓZEF BOJANOWSKI

Hajduki-Wielkie

Nadeszło 3 lipca 1933

Gdy w gospodarstwie domowym do jego racjonalnego prowadzenia wylania się jakaś potrzeba i ta potrzeba z czasem staje się niezbędną i konieczną, to ostatecznie budżet danego gospodarstwa tak się obmyśla i układa, że ta potrzeba w końcu musi być tak czy ina-

czej zaspokojona. To samo się dzieje i w racjonalnie prowadzonych gospodarstwach narodowych, względnie państwowych.

W ostatnich czasach jest żywo omawiane w naszej publicystyce fachowej i ogólnogospodarczej zagadnienie drogowe, którego znacze-

nie zarówno dla życia gospodarczego, jak i przygotowania obronnego państwa jest tak już udowodnione, że to zagadnienie z konieczności musi się wysunąć do szeregu czołowego z pomiędzy wszystkich najważniejszych aktualnych zagadnień państwowo-gospodarczych, i które prędzej czy później musi być ostatecznie tak czy inaczej zrealizowane i racjonalnie i nowoczesnie wykonane,

Otóż jak powszechnie wiadomo, do nowoczesnego i racjonalnego budownictwa dróg stosuje się między innymi w ostatnich czasach w dużych ilościach smoła z węgla kamiennego, która odpowiednio przygotowana i spreparowana tworzy cały szereg tak zwanych smół drogowych¹⁾, które są wyrabiane w kraju w dostatecznej ilości z wyjątkiem emulsyj smołowych, posiadających również wśród lepiszcz drogowych pierwszorzędne praktyczne znaczenie.

Wychodząc więc z tego punktu widzenia i dążąc do samowystarczalności w tej dziedzinie techniki, udało się nam w ostatnich czasach wykonać emulsje smołowe, które pozwolą nam wypełnić lukę w tej dziedzinie lepiszcz, stosowanych przy budowie dróg smołowych.

Zastosowanie emulsyj smołowych, względnie asfaltowych datuje się już od końca ubiegłego stulecia. W roku 1886-ym według patentu niemieckiego nr. 40020 mieszano kamień wapienny, względnie asfaltowy z mlekiem wapiennym, który przez ogrzewanie zamieniano na cienkopłynny szlam i na gorąco przy ustawicznym mieszaniu dodawano stopniowo stopiony asfalt. Tak otrzymaną emulsję zaraz mieszano z wysuszonym kamieniem w ilości 15%.

W roku 1907 i 1910 zjawiają się niemieckie patenty Raschig'a nr. 216212 i 244307, według których miesza się tłustą glinę z wodą w mieszalniku i następnie stopniowo dodaje się smołę i dalej miesza, aż pasta będzie koloru szarego, która się dowolnie pozwala rozrabiać wodą. Przy rozlewaniu tej masy na drodze, dodaje się wody i piasku i walcuje do otrzymania kitu, który wiąże kamienie szutrówki. Po wyschnięciu taka nawierzchnia jest nieprzepuszczalna dla wody. Stosuje się taką masę i do innych celów.

W latach 1909 i 1910 dwa patenty niemieckie nr. 248084 i 248793 Wallbaum'a zastosowały do wytwarzania emulsji smołowej po raz pierwszy mydła w charakterze emulgatorów i dały właściwe zapoczątkowanie w sprawie wyrabiania emulsyj.

Następnie pojawił się cały szereg patentów we wszystkich krajach, celem otrzymania emulsyj bitumicznych zarówno na środki

emulgujące, jak i również na przyrządy (homogenizatory) różnego rodzaju do wytwarzania emulsyj²⁾. Wyliczanie tych wszystkich patentów byłoby zbyt uciążliwe i wprost niepotrzebne, natomiast wymieniane będą tylko te, które bezpośrednio mają związek z rozwiązaniem naszego zagadnienia.

Przez emulsję smołową będziemy rozumieć osobliwy rodzaj formy środka wiążącego, który umożliwia budowniczemu dróg przeróbkę jego na zimno. Podczas gdy w sobie na gorąco przygotowany środek wiążący (smoła czy asfalt) wprowadza się do drogi w swojej pierwotnej formie, w wypadku emulsji zachodzą najpierw pewne określone fizyczne wypadki, które cechują się w rozkładzie i dopiero następnie prowadzą do pierwotnego obrazu środka wiążącego. Te wypadki zależą nie tylko od rodzaju emulsji, lecz i od własności kamieni i mają to duże znaczenie, że od nich zależy trwałość dróg traktowanych zapomocą tej emulsji.

Dlatego też jest ważna znajomość przebiegu rozpadu emulsyj bitumicznych, do którego to celu znów należałoby choć pobieżnie zaznajomić się z zasadami nauki o koloidach, co pozwolimy sobie przedstawić pokrótce.

Jeżeli będziemy wstrząsać silnie olej w wodzie, to olej zostanie rozdzielony w kształcie drobnych kuleczek we wodzie i tworzy się t. zw. emulsja. Emulsja ta nie będzie trwała i kuleczki oleiste połączą się z wolna w większe krople, naskutek działania sił na powierzchni zetknięcia wody i oleju i w końcu wydzieli się cały olej w postaci nieprzerwanej warstwy w wodzie. Temu wydzieleniu się kuleczek oleju można jednakowoż zapobiec przez dodatek odpowiedniego ciała, którego działanie objawia się w ten sposób, że natężenie powierzchni granicznych między wodą i olejem silnie się zmniejsza. Takie ciała będą więc ochraniającymi koloidów i nazywają się emulgatorami. Te same okoliczności zachodzą przy emulsjach, gdzie na miejsce oleju weźmiemy smołę albo asfalt. W tym wypadku muszą być również wzięte odpowiednie emulgatory, ażeby emulsje te dla technicznego użytku były dostatecznie trwałe. Wyrób takiej emulsji odbywa się w zakładach do tego celu przygotowanych w odpowiednich młynkach koloidalnych, homogenizatorach.

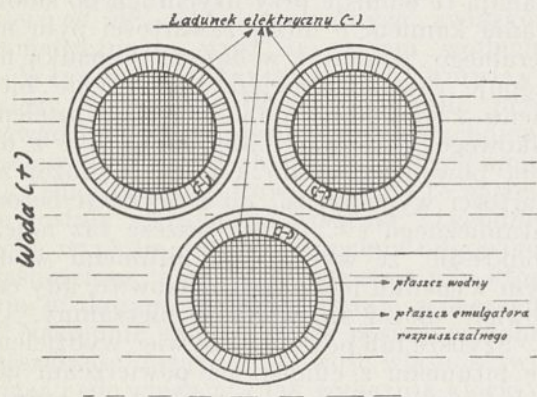
Ażeby dokładniej zrozumieć przebieg wydzielenia emulsji musimy sobie wyobrazić rolę, jaką najprawdopodobniej spełniają emulgatory. Jako emulgatory mogą służyć ciała różnego rodzaju, jak np. alkalja, mydła, białko, albumina, żelatyna, wysokomolekularne

²⁾ Kolloidchemische Technologie A. V. Skopnik, Kolloidchemie der Asphalte u. Teere, Seite 616-626.

Dr. Aladin. Technisch verwendbare Emulsionen mit besonderer Berücksichtigung der bituminösen Emulsionen.

¹⁾ Wiadomości drogowe 57, 1178. (1931).

sole organiczne i t. p., które wykazują przejściowo charakter koloidalny. Działalność tych ciał można sobie przedstawić w ten sposób, że cząsteczki bitumiczne absorbują na swojej powierzchni odpowiedni emulgator, np. mydło, i w ten sposób otaczają się płaszczem, np. z takiego mydła, z powodu którego ujawni się na cząsteczce bitumicznej ładunek elektryczny, w danym wypadku ładunek elektryczny negatywny w stosunku do wody³⁾. Ten płaszcz z mydła przyciągnie ze swej strony do siebie pewną ilość molekuł wodnych z otaczającego środowiska wodnego, tworząc płaszcz wodny dookoła mydła (rycyna 1).



Rycyna 1.

Działalność stabilizacyjna tych osłon zależy od: a) obniżenia powierzchniowego napięcia pomiędzy t. zw. fazą rozproszoną (smołą) a środowiskiem rozpraszającym (wodą), co przeciwdziała wzajemnemu zlewaniu się kuleczek bitumicznych, b) ujawniającego się jednakowego ładunku elektrycznego, przez co następuje wzajemne odpychanie się jednakowo naładowanych kuleczek; c) ruchu Brown'a fazy rozproszonej; d) od różnicy w ciężarach właściwych obu faz⁴⁾.

To samo jest z innymi emulgatorami więcej lub mniej rozpuszczalnymi w środowisku wodnym. Płaszczki te ochronne utrudniają więc cząsteczkom bitumicznym połączenie się do spójnej całkowitej masy. Od grubości tych płaszczy, jak również od wielkości mechanicznego rozbitia bitumenu zależy trwałość emulsji bitumicznej. Większość znajdujących się na rynku emulsyj do budowy dróg, zawierają podobne emulgatory. Zazwyczaj emulsje składają się z ok 50 — 60% bitumenów i 50 — 40% wody, podczas gdy ilość emulgatora często wynosi poniżej 1%.

Po uprzytomnieniu sobie budowy emulsji, łatwo będzie można teraz zrozumieć przebieg

wydzielenia bitumenu przy zetknięciu z kamieniem na drodze. Wydzielenie bitumenu może nastąpić tylko przy zniszczeniu albo oddaleniu wyżej wspomnianego płaszcza zbudowanego z emulgatora, co następuje przeważnie przy zetknięciu się emulsji z kamieniem w ten sposób, że porowate kamienie wciągają do swoich małych kapilar wodę i oddalają zewnętrzną osłonę wodną.

Ponieważ kamień zapomocą emulgatora lepiej się zwilża aniżeli bitumen, więc i absorbcja emulgatora na kamieniu jest większa aniżeli na bitumencie, więc również płaszcz emulgatora, a zatem i ładunek elektryczny na powierzchni kuleczki bitumicznej zostanie oddalony. Cząsteczki bitumiczne, pozbawione swoich osłon ochronnych, mają również okazję przy pomocy właśnie emulgatora wydzielić się na kamieniu w całej swej spójnej nieprzerwanej masie. Rozumie się samo przez się, że główna część wody, jak również emulgatora zostaje oddzielona od bitumenu.

Zastanawiano się często nad tem, czy emulgator w przeważnej swej ilości nie pozostaje w bitumencie, ponieważ wydzielająca się bezpośrednio błonka emulgatora, może przeszkodzić oddzieleniu się wody od kamienia, a wówczas pozbywanoby się wody jedynie zapomocą odparowania tejże, przez co z konieczności większa część emulgatora pozostać musiałaby w wydzielonym bitumencie. Lecz należy zwrócić uwagę, że przy sposobie nowoczesnego rozpylania, warstwa emulsji jest tak cienka, że wydzielenie bitumu dochodzi do skutku wpraw, nim główna część wody emulsyjnej a więc i emulgatora zostanie przez kamienie wessana. Zatem rozprowadzona emulsja w cienkiej warstwie zupełnie dobrze będzie się na drodze zachowywać.

Również i wilgotny kamień może być stosowany bez uszczerbku przy zastosowaniu emulsji bitumicznej. W tym wypadku wprowadzie wykluczone jest działanie ssące i zdolność zwilżania kamienia, jednakowoż większa absorbcja emulgatora do kamienia zawsze istnieje, tak, że wydzielenie bitumenu w tym wypadku zachodzi tylko w powolniejszym stopniu, co przyczynia się również do równomierniejszego wydzielenia bitumenu na powierzchni mineralnej.

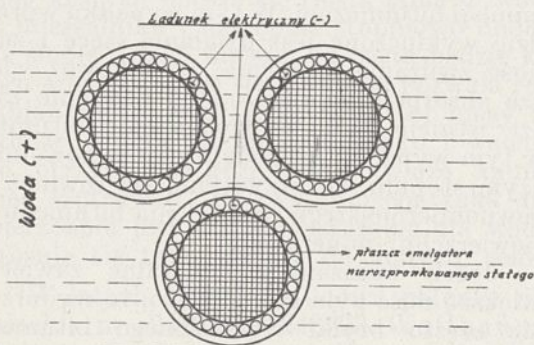
Jeżeli mieszaniny mineralne zawierają większą ilość pyłu kamiennego, to wydzierają się często bryłki wydzielonego bitumenu. W tym wypadku działanie absorbcyjne pyłu kamiennego na zasłonę ochronną emulgatora emulsji zachodzi w większej mierze, ze względu na większą jego powierzchnię, przeto wydzielenie bitumenu następuje z większą szybkością, co powoduje tworzenie się bryłek. Aby temu zapobiec, należy taki mineral, celem zwolnienia wydzielenia się bitumenu, odpowiednio zwilżyć zapomocą środ-

³⁾ Dr. Wilhelmi. Die Kolloid-chemischen Vorgänge bei der Brechung bituminöser Emulsionen. Asphalt u. Teer. Strassenbautechnik z. 1-1932.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1933. I. 1057.

ków identycznych lub podobnych do emulgatora, np. rozcieńczonym roztworem szkła wodnego, roztworem mydła, roztworem ługów alkalicznych i t. p.

Do tego czasu mówiliśmy o emulgatorach, które rozpuszczalne są molekularnie wzgl. koloidalnie w środowisku wodnym. Lecz są również emulsje, które posiadają w charakterze emulgatora ciało stałe, nierozpuszczalne, są to tak zwane emulsje Pickering'a (nazwa od wynalazcy). Cały szereg ciał stałych, jak np. glina, ziemia krzemkowa, wapno, węgiel, sadze, gips, tlenek cynku i t. p. zbadano na ich zdolność emulgowania. Odgrywają one dużą rolę przy tak zw. flotacji, gdzie przez dodanie pewnych olejów do wody, następuje rozdział rudy od zanieczyszczeń. Pickering postawił dla tych stałych emulgatorów wymagania, że nie powinny mieć skłonności do połączeń i muszą się dobrze zwilżać przez wodę, przez olej zaś trudniej. Dalsze badania wykazały, że na powierzchni granicznej, olej—woda zostanie przyciągnięty stały emulgator i utworzy się tak zw. płaszcz ochronny na kuleczce bitumicznej, podobny do płaszcza ochronnego z emulgatorów rozpuszczalnych. Tutaj również na kuleczce bitumicznej utrzyma się ujemny w stosunku do wody ładunek elektryczny. Kuleczki więc olejowe zostaną otoczone płaszczem cienkim z nadwyzczaj drobno rozmielonego ciała stałego, którego cząsteczki będą się zbliżać raczej do koloidalnej zawiesiny. Przykładem takich emulsyj Pickering'a o stałym emulgatorze, może służyć wyżej wspomniany „Kiton” Raschig'a, oraz w ostatnich czasach wprowadzona emulsja t. zw. „dyspersja'y”⁵⁾, składająca się z bitumenu asfaltowego, gdzie występuje jako emulgator nadwyzczaj drobno zmielony węgiel brunatny. Schemat emulsji przedstawia (rycina 2).



Rycina 2.

Gdy jako ilość rozpuszczalnego emulgatora do wytwarzania emulsji wystarcza nieraz ok. 0,5%, to w drugim wypadku należy wziąć

przynajmniej 5 do 10% proszku, wskutek czego osłona ochronna będzie znacznie grubsza, co również powoduje inne zachowanie się tych emulsyj. Przy zetknięciu z kamieniem podobnej emulsji, również zostanie wciągnięta woda emulsyjna, osłona ochronna ze stałego proszku jednakowoż nie oddzieli się od bitumenu, ponieważ absorpcja stałego proszku do bitumenu jest większa, aniżeli do kamienia. Wydzielenie bitumenu w postaci nieprzerwanej spójnej masy nastąpi wtedy, gdy woda całkowicie odparuje, co ma nieraz skutek szkodliwy w budowie dróg, bo bitumen może się ponownie zemulgować i być stopniowo wymywany. Duże znaczenie posiadają te emulsje przy użyciu ich do smołowania kamieni o dużej zawartości pyłu mineralnego, ponieważ w danym wypadku następuje równomierniejsze rozdzielanie bitumenu z powodu trudniejszego wydzielenia takowego. Stosowane więc mogą być z dużym powodzeniem do kamieni o dużej zawartości wypełniacza, do fabrykacji betonu bitumicznego i t. p. Ale jeszcze raz należy podkreślić, że wydzielenie bitumenu w danym wypadku jest wtedy całkowite, gdy całkowicie ulotni się woda z mieszaniny.

Szybsze lub powolniejsze więc wydzielenie się bitumenu z emulsji na powierzchni materiału mineralnego, zależy jest od rodzaju emulgatora, po 1) od rozpuszczalnego w środowisku np. wodnym, po 2) od stałego nierozpuszczalnego w wodzie.

Już wyżej wspomniano, że stosowana jest u nas w praktyce emulsja ze stałym nierozpuszczalnym emulgatorem, t. zw. „Kiton”, odczuwał się natomiast duży brak emulsyj z rozpuszczalnymi emulgatorami, powodującymi szybszy rozkład emulsji na kamieniu, względnie emulsji o składzie emulgatora rozpuszczalnego w wodzie, z nierozpuszczalnym, hamującym nieco zbyt szybki rozkład emulsji.

Jeden i drugi wypadek udało się rozwiązać w laboratorium Fabryki Chemicznej Związku Koksowni w Hajdukach Wielkich, przez dokładne shomogenizowanie układów: smoła drogowa czysta, względnie stabilizowana asfaltem z roztworem mieszaniny emulgatorów w stosunku jak 1:1 (2 wypadki):

- 1) a) mydło szare, smoła drzewna, kazeina (wzgl. kwas naftenowy) w roztworze wodnym w ilości 1% całości, oraz
 - b) niektóre chloropochodne związki aromatyczne (odpadki przy chlorowaniu fenoli) i szkło wodne w ilości 3% całości;
- 2) a) nasycony roztwór wodny kwasów huminowych, otrzymywanych przy oksydacji węgla kamiennego⁶⁾, oraz

⁵⁾ A. Skopnik, Asphalt und Teer Strassenbautechnik 30.1932.

⁶⁾ Chem. Centralblatt 1933. I.-876.

b) niektóre chloropochodne związki aromatyczne i szkło wodne w ilości 3% całkowitej ilości.

Jeżelibyśmy wzięli mieszaninę emulgatorów bez chloropochodnych związków aromatycznych, to otrzymamy emulsję smołową i w pierwszym i drugim wypadku szybciej rozkładającą się na powierzchni kamienia, natomiast chloropochodne związki aromatyczne odpowiadają nierozpuszczalnemu emulgatorom, działającym hamująco na szybkie wydzielenie bitumenu na powierzchni mineralnej. Najbardziej odpowiednią emulsją, rozkładającą się normalnie w naszych warunkach, nawet na drogach zanieczyszczonych pyłem kamiennym, będzie emulsja o zawartości ok 3% chloropochodnych związków aromatycznych, wraz ze szkłem wodnym.

Własności otrzymanych emulsyj. Należy przede wszystkim podkreślić przeprowadzone w minijaturze powierzchniowe smołowanie na ceglach zapomocą tych emulsyj z tuczniem bazaltowym. Cegły te następnie zostały włożone do wody na 2 tygodnie, próba wypadła dobrze i zupełnie odpowiada własnościom emulsji „dyspersja y”, która daje w danym wypadku trwałe połączenie.

Następnie emulsje nasze posiadają dobrą mieszalność, dużą przenikliwość, własność zwilżającą i siłę wiążącą⁷⁾, jak wykazują klocki otrzymane z mieszaniny emulsyj naszychiżwiru.

Rozkład naszych emulsyj na kamieniu odbywa się równomiernie, a po godzinnem wzgl. dwugodzinnem swobodnem przebywaniu na powietrzu, kamień, zanurzony do wody, oddaje już tylko emulgator, smoła zaś mocno przylega do kamienia i jest nadzwyczaj lepka.

W normalnej temperaturze emulsje nasze mogą stać długo bez rozkładu, tworzą się oczywiście tylko dwie warstwy, które po wymieszaniu znikają i emulsja ma wygląd normalny. Wytrzymują te emulsje ok — 5^o w ciągu 15 minut.

Zastosowanie. Emulsje tego rodzaju dają się zastosować przede wszystkim do powierzchniowego smołowania, do wytworzenia nawierzchni smoło-spoinowych⁸⁾ niezależnie od pogody, do naprawy dróg smołowanych, wzgl. asfaltowanych każdego rodzaju, zwłaszcza w czasie pogody wilgotnej i chłodnej, do zalewania pustych przestrzeni na drodze wraz z cementem⁹⁾, do celów budownictwa i t. p.

Śledząc więc dokładniej rozwój budowy dróg i środków wiążących bitumicznych, które przede wszystkim interesują chemików i przez ich pracę stają się stale doskonalsze, widzimy, że rola chemika staje się w tych sprawach coraz

ważniejsza, a chemja w budownictwie dróg zaczyna wysuwać się przy wiadomościach drogowych coraz bardziej na pierwszy plan.

Streszczenie.

Jak powszechnie wiadomo, do nowoczesnego udoskonalenia budowy dróg stosowana jest w dużej ilości smoła z węgla kamiennego, która odpowiednio przygotowana i spreparowana tworzy cały szereg tak zwanych smół drogowych (Wiadomości drogowe 57, 1931. 1178).

Wszystkie smoly oprócz emulsyj są już w kraju wyrabiane i znalazły odpowiednio szerokie zastosowanie w praktyce przy budowie dróg.

Dążąc do samowystarczalności, udało się w ostatnich czasach wykonać również i emulsję smołową, która więc wypełniłaby lukę w tej dziedzinie lepiszcz, stosowanych przy budowie dróg smołowych.

Emulsja smołowa powstaje przez dokładne shomogenizowanie układów: smoła pierwsza, względnie stabilizowana z roztworem mieszaniny emulgatorów w stosunku jak 1 : 1 (2 wypadki):

- 1) a) mydło szare, smoła drzewna, kazeina (kwas naftenowy) w roztworze wodnym w ilości 1% całości, oraz
- b) niektóre chloropochodne związki aromatyczne i szkło wodne w ilości 3% całości;
- 2) a) nasycony roztwór wodny kwasów humusowych, otrzymywanych przy oksydacji węgla kamiennego (Chem. Centralbl. 1933. I. 876, oraz
- b) niektóre chloropochodne związki aromatyczne i szkło wodne w ilości 3% całkowitej ilości.

Tak powstałe emulsje dają się stosować przede wszystkim do powierzchniowego smołowania, do naprawy dróg, zwłaszcza w czasie pogody wilgotnej i chłodnej, oraz do wszelkich innych robót drogowych i nawierzchniowych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Teer-Emulsionen, sowie deren Rolle in der Praxis
Wie allgemein bekannt, wird zur neuzeitlichen Verbesserung beim Strassenbau gegenwärtig in grossen Mengen Steinkohlenteer verwendet, der entsprechend zubereitet und präpariert, die Unterlage für eine ganze Reihe sogenannter Strassenteere bildet (Wiadomości drogowe 57. 1178. (1931).

Alle Teere, mit Ausnahme von Emulsionen, werden bereits im Inlande produziert und finden in der Praxis eine weit verbreitete Verwendung beim Strassenbau.

Es gelang in der letzten Zeit, auch eine Teer-Emulsion herzustellen, die die bisher bestehende Lücke auf dem Gebiete der Klebemittel, die beim Strassenbau Anwendung finden, ausfüllt.

Die Teer-Emulsion entsteht durch genaue Homogenisierung von Steinkohlenteer oder stabilisiertem Steinkohlenteer mit einer Mischung von Lösungen der Emulgatoren. Das Verhältnis wird 1 : 1 gewählt (2 Fälle):

- 1) a) Schmierseife, Holzteer, Kasein (Naphtensäure) in wässriger Lösung, die im Verhältnis von 1% der Gesamtmenge zugesetzt werden, sowie
- b) gewisse Chlor-Derivate, aromatische Ver-

⁷⁾ Skopnik Asphalt und Teer, Strassenbautechnik 30.10.32.

⁸⁾ Wiadomości drogowe z. 68 1050 (1932).

⁹⁾ Wiadomości drogowe z. 70 69 (1933).

- bindungen und Wasserglas, im Verhältnis von 3% der Gesamtmenge;
- 2) a) eine gesättigte wässrige Lösung von Humus-Säuren, die man bei der Oxydation von Steinkohle erhält (Zentralblatt 5.I 33—876), sowie
- b) gewisse Chlor-Derivate, aromatische Ver-

bindungen und Wasserglas, im Verhältnis von 3% der Gesamtmenge.

Die so entstandenen Emulsionen eignen sich vor allem für Oberflächenteuerung, für Strassenreparaturen, speziell bei feuchter und kühler Witterung, sowie zu allen Strassenbau- und Oberflächenarbeiten.

Wiadomości bieżące.

Nouvelle du jour.

Profesor Kazimierz Smoleński wybitny uczyony polski został w dniu 17 lipca b. r. członkiem Akademii Pracy im. Massaryka (Massarykowa Akademie Práce). Z uczonych polskich K. Smoleński jest drugim, razem z Panem Prezydentem profesorem Ignacym Mościckim, którzy zostali wybrani do Akademii Pracy jednym z siedmiu cudzoziemców należących do Sekcji Technicznej tejże Akademii.

Wybór profesora Kazimierza Smoleńskiego posiada doniosłe znaczenie dla nauki polskiej. Wskazuje nam, że wśród technologów naszych są jednostki o wybitnej wartości, cieszące się sławą nie tylko w kraju, lecz i zagranicą.

Działalność naukową profesora K. Smoleńskiego powszechnie jest znana i już przed wojną światową był on cenioną jednostką na polu cukrownictwa.

Kazimierz Smoleński, syn Jana i Marceli z Pszczółkowskich, urodził się dnia 4 marca 1876 r. w Mławie. W roku 1895 ukończył 6-te gimnazjum filologiczne w Warszawie, w roku 1901 — wydział chemiczny Instytutu Technologicznego w Petersburgu, uzyskując dyplom inżyniera-technologa z odznaczeniem (przez wyrycie nazwiska na t. zw. złotej tablicy.) W latach 1901—1907 K. Smoleński poświęca się pracy w przemyśle ukraińskim, głównie cukrowniczym, w charakterze chemika. Już na warsztacie fabrycznym zapoczątkowuje działalność naukową i ogłasza drukiem kilka samodzielnych przyczynków badawczych, które zwracają na autora uwagę ówczesnego naukowego świata cukrowniczego, w następstwie czego K. Smoleński zostaje powołany w 1907 r. przez wydział Chemiczny Instytutu Technologicznego w Petersburgu na docenta technologii węglowodanów. W latach 1907—1919, na stanowiskach naprzód docenta, od roku zaś 1916 — profesora nadzwyczajnego, K. Smoleński organizuje i urzęduje w Instytucie Techn. katedrę i zakład technologii i węglowodanów, wykształca kilka dziesiątków młodych inżynierów-cukrowników i przy ich współudziale ogłasza szereg prac badawczych z dziedziny cukrownictwa. Jednocześnie wykłada w innych wyższych uczelniach petersburskich. W okresie wojny światowej bierze czynny udział w pracach naukowo-technicznych nad rozwojem przemysłu chemicznego, oraz w pracach t. zw. Polskiej Narady Ekonomicznej. W latach 1914/15 K. Smoleński urzęduje w jednej z fabryk petersburskich oddział wyrobu mleka skondensowanego. W roku 1915 opracowuje projekt fabryki pirogenacji ropy naftowej dla otrzymywania toluenu i benzenu oraz projekt fabryki syntetycznego kauczuku. W 1916 r. zostaje mianowany profesorem nadzwyczajnym Instytutu Technologicznego i obejmuje w tymże roku stanowisko dyrektora fabryki barwników syntetycznych (anilinowych) Krosnowskiego w Petersburgu.

Po powstaniu Państwa Polskiego K. Smoleński powraca do kraju i w 1919 r. zostaje mianowany profesorem zwyczajnym Politechniki warszawskiej na katedrze technologii węglowodanów, następnie bierze na siebie dodatkowo dział

technologii ogólnej organicznej i pracownię analizy technicznej. Od r. 1925 nie opuszczając Politechniki, obejmuje jednocześnie stanowisko dyrektora Centralnego Laboratorium Cukrowniczego w Warszawie. W roku 1928/29 piastował K. Smoleński godność dziekana Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej. Jest członkiem szeregu towarzystw naukowych i od roku 1923 członkiem czynnym Akademii Nauk Technicznych, od r. 1931 zaś — członkiem-korespondentem Polskiej Akademii Umiejętności. Za swe zasługi naukowe w dn. 27. XI. 1929 r. odznaczony został Krzyżem Komandorskim Orderu Odrodzenia Polski.

K. Smoleński, zapoczątkowawszy swą karierę naukową w dziedzinie cukrownictwa w następstwie pracuje również w zakresie ogólnej technologii organicznej i wykonuje szereg doskonałych prac nad pirogenacją i uaromatyzowaniem ropy naftowej. Do roku 1932 pod nazwiskiem K. Smoleńskiego pojawiło się w druku 65 prac badawczych z zakresu cukrownictwa, 12 prac z dziedziny pirogenacji ropy naftowej i inne 31 publikacji i referatów wreszcie 11 patentów.

Profesor Kazimierz Smoleński, wybitny znawca cukrownictwa i niestrudzony pracownik na niwie nauki polskiej oddaje cały swój czas wzbogaceniu wiedzy coraz to nowymi badaniami i rozświetleniu zagranicą imienia uczzonego polskiego. Zaliczenie Go w poczet członków Akademii Pracy imienia Massaryka powinno być miłą dla każdego polaka i stać się winno jednym z wiązań, które łączą nas z bratnim narodem czechosłowackim.

Dr. inż. Józef Dubois.

VII Zjazd Naftowy odbędzie się 8, 9 i 10 grudnia 1933 r. w Borysławiu. Termin zgłaszania referatów upływa z dniem 1 listopada — termin nadsyłania streszczeń 15 listopada. Adres: Sekretariat generalny Rady Zjazdów Naftowych. Borysław, ul. Kościuszki, Dom Stowarzyszenia Polskich Inżynierów Przemysłu Naftowego.

Trzeci Polski Kongres Drogowy odbędzie się w końcu grudnia 1933 roku, lub na początku stycznia 1934 roku — w Warszawie.

Zarząd Stowarzyszenia Członków Polskich Kongresów Drogowych prosi wszystkich interesujących się sprawą drogową, a przede wszystkim członków Stowarzyszenia, o opracowanie referatów na tematy: *I. Sprawy finansów drogowych:* 1) Państwowy Fundusz Drogowy, 2) Znaczenie Funduszu Pracy dla gospodarki drogowej, 3) Gospodarka finansowo-drogowa Samorządów, 4) Spółki drogowe. — *II. Sprawy techniczne:* 5) Praktyka i wyniki zastosowania budowy różnych nawierzchni drogowych w Polsce.

Zawiadomienie o zamiarze wygłoszenia referatu należy nadesłać do dnia 1 września 1933 roku, a same referaty — do dnia 15 października 1933 roku pod adresem: Warszawa, ul. Chałubińskiego 4. Departament VII Minist. Komunikacji, dla Zarządu Stowarzyszenia Członków Polskich Kongresów Drogowych.