

Podstawy termodynamiki roztworów w świetle modelu van't Hoffa

Les principes de la thermodynamique des solutions du point de vue du modèle de van't Hoff.

Inż. JÓZEFA JAŻWIŃSKA

Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 7 stycznia 1938

Zestawienie używanych oznaczeń.

A — równoważnik cieplny pracy mechanicznej,
 C_{Ac}, C_{Bc} — molowe ciepło właściwe czystych cieczy,
 C_{Af}, C_{Bf} — molowe ciepło właściwe pary nasyconej,
 C_m — molowe ciepło właściwe roztworu,
 C_{An}, C_{Bn} — molowe ciepło właściwe składników w roztworze,
 f_A, f_B — prężności pary nasyconej,
 I — entalpia absolutna (zawartość ciepła),
 i — entalpia względna,
 L, L_A, L_B — praca techniczna,
 $(-L_A, (-L_B)$ — praca użytkowa,
 $(-L_{Ax}), (-L_{Bx})$ — praca użytkowa dyfuzji,
 \mathfrak{N} — praca maksymalna rozumiana jako suma prac użytkowych,
 n_A, n_B — stężenia molowe względne składników w roztworze,
 P_m — prężność pary roztworu,
 p_A, p_B — ciśnienia cząstkowe składników w roztworze,
 Q_x — ciepło wydzielone w naczyniu reakcyjnym w procesie izotermicznym odwracalnym,
 q_n — ciepło wydzielone w naczyniu reakcyjnym w procesie izotermicznym nieodwracalnym,
 R — stała gazowa,
 r_A, r_B — ciepło parowania czystych cieczy,
 r_{An}, r_{Bn} — ciepło parowania składników z roztworu,
 S_A, S_B — molowa entropia czystych cieczy,
 S_{An}, S_{Bn} — molowa entropia składników w roztworze,
 T — temperatura w ° absolutnych (Kelwin'a),
 t — temperatura w ° Celsius'a,
 $U, U_I = \sum_{\text{prod}}^{sub} I, U_u = \sum_{\text{prod}}^{sub} u$ — termodynamiczne ciepło tworzenia się roztworu,
 $U_A, U_B, U_{AI}, U_{BI}, U_{AU}, U_{BU}$ — analogiczne ciepła cząstkowe,
 U_{nr} — ciepło reakcji dla naczynia reakcyjnego,
 u — energia wewnętrzna,

\mathfrak{W} — praca maksymalna rozumiana jako suma prac zewnętrznych,
 W, W_A, W_B — praca zewnętrzna,
 W_{Ax}, W_{Bx} — praca zewnętrzna dyfuzji,
 V_{Ac}, V_{Bc} — objętość molowa czystych cieczy,
 V_{Af}, V_{Bf} — objętość molowa pary nasyconej,
 V_m — objętość molowa roztworu,
 V_{An}, V_{Bn} — objętość molowa składników w roztworze,
 V_{Ap}, V_{Bp} — objętość molowa składników w parze nad roztworem.

Wstęp.

Tematem pracy niniejszej było oświetlenie na modelu van't Hoffa zjawisk termodynamicznych, które zachodzą podczas tworzenia się roztworu z dwóch cieczy.

Tworzenie się roztworu połączone jest z dodatnim, lub ujemnym efektem cieplnym. Jeżeli zmieszamy ciecz A z cieczą B , wówczas oprócz sił przyciągania istniejących pomiędzy cząsteczkami tej samej cieczy (A z A , B z B), w roztworze powstaną siły przyciągania pomiędzy cząsteczkami różnych cieczy (A z B , B z A). O ile wszystkie te siły są sobie równe, wówczas mieszanie się składników zajdzie najprawdopodobniej bez efektu cieplnego, w innych przypadkach wydzieli się ciepło (dodatnie lub ujemne). Tworzenie się roztworu może być połączone z efektem cieplnym z powodu asocjacji lub dezasocjacji, lub zmiany stopnia asocjacji składników w roztworze, jak również z powodu powstawania nowych skupień materii, złożonych z cząsteczek A i B .

Dla ułatwienia badań teoretycznych nad roztworami i reakcjami chemicznymi w ogóle posługujemy się modelami. Wyobraźmy sobie aparat do wykonania odwracalnych reakcji chemicznych, opracował van't

Hoff¹⁾. Prof. Cz. Grabowski zmodyfikował model van't Hoffa, przystosowując go a) do roztworów ciekłych, b) do przypadku, gdy substraty lub produkty reakcji znajdują się w stanie ciekłym, lub stałym, a reakcja przebiega w fazie gazowej, c) do takich przemian fizyczno-chemicznych, dla których w naczyniu reakcyjnym mamy dwie fazy ciecz i parę²⁾.

Dzięki nadaniu realnego znaczenia funkcji termodynamicznej zwanej pracą użytkową ($-vdp$), oraz wprowadzeniu do termodynamiki funkcji zwanej entalpią (zawartością ciepła) przystosowano termodynamikę do rozwiązywania zagadnień technicznych. Prof. Cz. Grabowski³⁾, wyjaśnił bliżej znaczenie tych funkcji dla rozważań teoretycznych i praktycznych, oraz omówił różnicę pomiędzy pracą zewnętrzną ($p dv$), a pracą użytkową (ujemną techniczną).

Praca użytkowa i praca zewnętrzna, wykonana podczas izotermicznej przemiany dowolnego układu zarówno jednorodnego, jak i niejednorodnego, będzie największą, gdy badany proces będzie zachodził w sposób odwracalny⁴⁾. Tę wielkość charakterystyczną dla procesów izotermicznych nazywamy pracą maksymalną⁵⁾. Przez pracę maksymalną możemy rozumieć zarówno sumę prac zewnętrznych

$$\mathbb{W} = \sum W \dots \dots (1)$$

jak i sumę prac użytkowych

$$\mathbb{N} = \sum (-L) \dots \dots (2)$$

wykonanych w procesie izotermicznym odwracalnym. Do celów technicznych jest dogodniej korzystać z równania (2).

W przypadku dowolnego procesu nieodwracalnego, zdaniem prof. Cz. Grabowskiego, część, lub cała praca użytkowa zamienia się na ciepło, które w procesach adiabatycznych nieodwracalnych powróci do czynnika, ogrzewając go. Takie zjawiska mamy w turbinach parowych, gdzie praca użytkowa ($-vdp$), stracona częściowo na tarcie pary w wirniku i kierownicach, przetwarza się w ciepło, skutkiem czego para przegrzewa się. Krańcowy przypadek procesu adiabatycznego nieodwracalnego stanowi proces dławienia przepływu, zwany procesem Joula-Thomsona.

Dolewanie oraz wlewanie cieczy przez kurek, lub wentyl jest procesem nieodwracalnym, natomiast wprowadzanie cieczy me-

todą van't Hoffa jest wyobraźalnym procesem odwracalnym.

W pracy niniejszej stosowałam zmodyfikowany model van't Hoffa, w którym w naczyniu reakcyjnym mamy fazę ciekłą i gazową (rozdział I, ryc. 1), oraz model do reakcyj przebiegających w fazie ciekłej (rozdział III, ryc. 2). Na tym ostatnim modelu substraty wprowadzam przez błony półprzepuszczalne, natomiast produkty tj. roztwór wyprowadzam bezpośrednio, gdyż nie różni się on od roztworu pozostałego w naczyniu reakcyjnym. Stosowałam również zmodyfikowany model van't Hoffa do procesów nieodwracalnych, w tym przypadku wprowadzałam czynnik do naczynia reakcyjnego za pomocą wentyla (rozdział IV, ryc. 3).

Między modelowym ujęciem reakcji chemicznej, a ujęciem reakcji tworzenia się roztworu istnieje zasadnicza różnica. W przypadku reakcji chemicznej wprowadzamy do naczynia reakcyjnego o bardzo dużej pojemności (w którym znajdują się substraty i produkty reakcyj, pomiędzy którymi ustaliła się równowaga), grupę cząsteczek w stosunkach stechiometrycznych. Ta niewielka ilość substratów nie narusza stanu równowagi w naczyniu reakcyjnym, a pozostając w nim dowolnie długo, zamieni się całkowicie na produkty reakcji, które niezwłocznie usuwamy z naczynia. To też termodynamicznym ciepłem reakcji chemicznej będzie ciepło utworzenia się 1 mola produktu reakcji n.p. ciepło tworzenia się amoniaku z wodoru i azotu. W przypadku tworzenia się roztworów ciekłych wyobrażamy sobie również naczynie reakcyjne o bardzo dużej zawartości składników roztworu o stężeniach molowych względnych $n_A + n_B = 1$. Zakładamy, że w roztworze ustaliła się równowaga. Jeżeli doprowadzimy do naczynia reakcyjnego n_A moli cieczy A i n_B moli cieczy B , wówczas po zmieszaniu ustali się między doprowadzonymi cieczami taki sam stan równowagi, jaki istnieje w całym roztworze. Wyprowadzamy 1 mol roztworu nieróżniący się od roztworu pozostałego w naczyniu reakcyjnym. Ciepło tworzenia się roztworu będzie odpowiadało powstaniu 1 mola takiej mieszaniny. Cząstkowe ciepło mieszania będzie to ciepło odpowiadające rozpuszczeniu się 1 mola danego składnika w dużej ilości roztworu. Zależność pomiędzy ciepłem cząstkowym, a ciepłem tworzenia się roztworu wynika z termodynamicznej teorii potencjałów (27)

Dla ułatwienia dyskusyj matematycznych w pracy niniejszej przyjąłam, że zarówno pary nasycone, jak i pary składników nad roztworem podlegają prawom gazów doskonałych.

¹⁾ Z. physik. Chem. 1, 481 (1887)

Dr W. Świątosławski. *Chemia Fizyczna* t. III str. 325.

²⁾ *Przemysł Chem.* 18, 392 (1934) (ryc. 8 i 9).

Roczniki Chem. 14, 13 (1934) (ryc. 3).

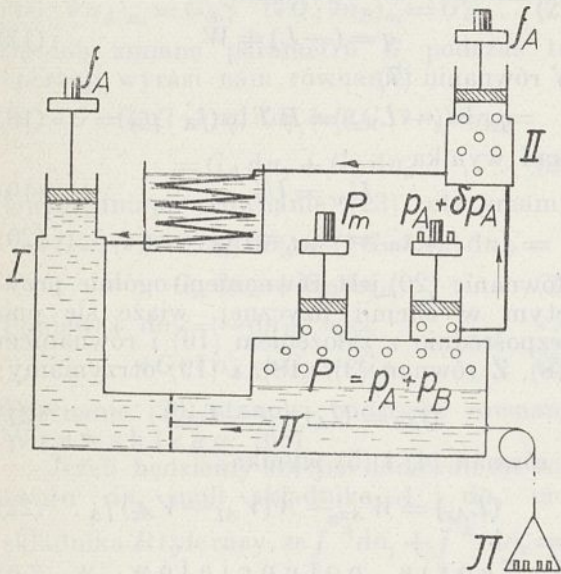
³⁾ *Przemysł Chem.* 18, 388 (1934)

⁴⁾ Eucken: *Grundriss der physikalischen Chemie* 262(1934).

⁵⁾ *Przemysł Chem.* 18, 390. (1934) *Roczniki Chem.* 14, 808 (1934).

I. Praca użytkowa i praca zewnętrzna rozprężania, wykonana przez czynnik w stanie skondensowanym.

Wyobraźmy sobie model (ryc. 1) ⁶⁾ składający się z dwu zbiorników, z których jeden I zawiera wrzącą ciecz A, drugi II parę nasyconą tej cieczy, z chłodnicy oraz z naczynia reakcyjnego, zawierającego roztwór dwóch cieczy A i B o składzie $n_A + n_B = 1$. Cały układ znajduje się w stałej temperaturze T . Ciśnienie w zbiornikach i w chłodnicy $= f_A$, prężności pary nasyconej, a ciśnienie P_m w naczyniu reakcyjnym równa się sumie ciśnień cząstkowych: $P_m = p_A + p_B$. W naczyniu reakcyjnym ciecz znajduje się w równowadze z parą o składzie $m_A + m_B = 1$.



Rycina 1.

Wykonajmy myślowy obieg zamknięty odwracalny izotermiczny:

1) Ze zbiornika I wprowadzamy przez błonę półprzepuszczalną 1 mol cieczy A do naczynia reakcyjnego. Równocześnie usuwamy z naczynia reakcyjnego do zbiornika II przez błonę półprzepuszczalną 1 mol pary składnika A, sprężając ją od p_A do f_A . Proces ten prowadzimy w czasie dowolnie długim, możemy więc przyjąć, że w naczyniu reakcyjnym ciśnienie i skład mieszaniny nie ulegną zmianie. Aby w naczyniu reakcyjnym zachować równowagę pomiędzy cieczą i parą dostarczamy do naczynia ciepło parowania składnika A z roztworu $= r_{An}$ tj. ciepło zależne od składu roztworu. Oznaczmy przez $(-L_{Ax})$ pracę użytkową dyfuzji 1 mola cieczy A tj. pracę, „rozprężania” w stanie

ciekłym spod ciśnienia f_A pod ciśnienie p_A , analogiczną pracę zewnętrzną oznaczmy przez W_{Ax} . Podczas rozpuszczania 1 mola cieczy wydzieli się ciepło Q_{Ax} , będące wypadkową ciepła wydzielonego w naczyniu reakcyjnym U_{Anr} , oraz ciepła potrzebnego do utrzymania stałej temperatury podczas „rozprężania” cieczy q_A zatem:

$$Q_{Ax} = U_{Anr} - q_A \quad \dots (3)$$

Sprężając się od p_A do f_A para wykona pracę zewnętrzną i użytkową. Stosując do pary nasyconej prawa gazów doskonałych otrzymamy:

$$(-L_A) = W_A = -R T \ln(f_A : p_A)$$

Aby proces sprężania był procesem izotermicznym, należy od czynnika pobrać ciepło, a więc należy dostarczyć ciepło ujemne:

$$Q_{spr} = -R T \ln(f_A : p_A)$$

W naczyniu reakcyjnym nie zostanie wykonana żadna praca, gdyż tak ciśnienie, jak i objętość po ukończeniu procesu pozostaną bez zmiany.

2) Aby zamknąć obieg wyprowadzamy 1 mol pary ze zbiornika II do zbiornika I, skroplivszy ją w chłodnicy. Podczas skraplania odbieramy od czynnika ciepło, tj. czynnik otrzyma ciepło parowania $= -r_A$, oraz wykona pracę zewnętrzną parowania $= -A(V_{Af} - V_{Ac}) f_A$. Ponieważ skraplanie zachodzi pod $f_A = \text{const.}$, więc $(-L_A) = 0$. Dla procesów odwracalnych, izotermicznych, zamkniętych:

$$\sum W = \sum (-L) = \sum Q = 0,$$

więc

$$W_{Ax} = R T \ln(f_A : p_A) + A(V_{Af} - V_{Ac}) f_A \quad (4)$$

$$(-L_{Ax}) = R T \ln(f_A : p_A) \quad \dots (5)$$

$$Q_{Ax} = r_{An} - r_A - R T \ln(f_A : p_A) \quad \dots (6)$$

zatem

$$U_{Anr} = r_{An} - r_A - R T \ln(f_A : p_A) + q_A \quad (7)$$

Zachodzi teraz pytanie, czemu równa się ciepło q_A , oraz jaka zależność istnieje między ciepłem naczynia reakcyjnego U_{nr} , a tzw. termodynamicznym ciepłem reakcji a) rozumianym jako różnica absolutnych energii wewnętrznych u substratów i produktów reakcji:

$$U_u = \sum_{pr}^{sub} u \quad \dots (8)$$

b) lub jako różnica absolutnych entalpij I_{abs} ;

$$U_I = \sum_{pr}^{sub} I_{abs} \quad \dots (9)$$

⁶⁾ Przemysł Chem. 18, 392 (1934), Roczniki Chem. 14, 13 (1934).

gdzie $\sum_{pr}^{sub} u$ oraz $\sum_{pr}^{sub} I$ są to ubytki energii wewnętrznych i enalpij układu⁷⁾.

Pierwszą zasadę termodynamiki w zastosowaniu do reakcyj chemicznych, wykonanych na modelu van't Hoffa, wyrazi nam równanie:

$$Q = \sum_{pr}^{sub} q - U_{nr} = \sum_{sub} u + \sum W \quad (10)$$

gdzie $\sum_{pr}^{sub} q$ jest to ciepło doprowadzone do substratów podczas rozprężania w celu utrzymania stałej temperatury, mniej ciepło oddane podczas sprężania produktów, U_{nr} jest to ciepło oddane przez naczynie reakcyjne

$$\sum W = W_{sub} + W_{pr};$$

$$W_{sub} > 0; W_{pr} < 0;$$

$\sum_{sub}^{pr} u$ przyrost energii wewnętrznej układu, więc na podstawie (8) i (10) otrzymamy:

$$U_{nr} = U_u + \sum_{pr}^{sub} (q - W) \quad (11)$$

Dla gazów doskonałych, gdy $T = \text{const.}$ $W = q$; $U_{nr} = U_u$. Natomiast dla gazów rzeczywistych oraz dla roztworów $W \neq q$.

Jeżeli podczas badanej przemiany $P \neq \text{const.}$, wówczas otoczenie musi nie tylko doprowadzić dodatnie, lub ujemne ciepło, lecz również wykonać dodatnią lub ujemną pracę techniczną. Uwzględniając ten fakt, możemy pierwszą zasadę termodynamiki napisać w postaci:

$$Q + L = \Delta I = \Delta(u + W + L) \quad (12)$$

stosując równanie (9) i (12) do reakcyj chemicznych wykonanych na modelu van't Hoffa, otrzymamy:

$$\sum_{pr}^{sub} q - U_{nr} = -U_I + \sum_{pr}^{sub} (-L),$$

a zatem

$$\begin{aligned} U_{nr} &= U_I + \sum_{pr}^{sub} [q - (-L)] = \\ &= U_I + \sum_{pr}^{sub} (q + L) \quad \dots \quad (13) \end{aligned}$$

skąd

$$U_u = U_I + \sum_{pr}^{sub} (W + L) \quad \dots \quad (14)$$

U_I i U_u nazywać będziemy termodynamicznym ciepłem tworzenia się roztworu w odróżnieniu od Q (10) i (12) ciepła tworzenia się roztworu.

Dla gazów doskonałych gdy, $T = \text{const.}$ $q = W = (-L)$, zatem

$$U_{nr} = U_I = U_u \quad \dots \quad (15)$$

Dla gazów i cieczy rzeczywistych równanie (15) nie będzie słuszne. Jeżeli jednak słuszne dla gazów doskonałych równanie

$$q_{rozpr} = RT \ln(f_A : p_A) \quad \dots \quad (16)$$

zastosujemy również do procesu dyfuzji jednego składnika w roztworze, jako pewne założenie przybliżone, tak samo, jak stosujemy prawa gazów doskonałych do par składników, to otrzymamy:

$$q = (-L) \neq W \quad \dots \quad (17)$$

W równaniu (7)

$$q_A = (-L_{Ax}) = RT \ln(f_A : p_A) \quad \dots \quad (18)$$

skąd wynika

$$U_{nr} = U_I \quad \dots \quad (19)$$

$$U_{Anr} = U_{AI} = r_{An} - r_A \quad \dots \quad (20)$$

Równanie (20) jest równaniem ogólnie przyjętym w chemii fizycznej, wiąże się ono bezpośrednio z założeniem (16) i równaniem (18). Z równań (3), (18), i (19) otrzymamy:

$$Q_{Ax} = U_{AI} - (-L_{Ax}) \quad \dots \quad (21)$$

Z równań (4) i (5) wynika:

$$(L_{Ax}) = W_{Ax} - A(V_{Af} - V_{Ac})f_A \quad (22)$$

II. Teoria potencjałów w zastosowaniu do roztworów dwuskładnikowych.

Lewis i Randell⁸⁾ wyprowadzili równanie Duhema na podstawie termodynamicznej teorii potencjałów. Istota wykładów Lewisa i Randella sprowadza się do następującej operacji fizyczno-chemicznej. Wyobraźmy sobie że mamy N moli roztworu, (gdzie N jest liczbą dowolnie wielką) o składzie $n_A + n_B = 1$, zatem składnika A będziemy mieli $Nn_A = n_1$ moli, składnika B zaś: $Nn_B = n_2$ moli. Niech G będzie dowolnym parametrem ekstensywnym⁹⁾ tj. zależnym od bezwzględnych ilości poszczególnych składników w roztworze i niech G będzie funkcją temperatury. Przeprowadzając dany proces izotermicznie, możemy przyjąć, że $G = f(n_1, n_2)$. Dodajmy do badanego roztwo-

⁸⁾ G. N. Lewis i M. Randell: *Thermodynamik und freie Energie chemischer Substanzen*, tłum. O. Redlich, 1927 str. 35-36.

⁹⁾ Objętość roztworu, pojemność cieplna, całkowita energia wewnętrzna roztworu.

⁷⁾ Odpowiedzi na to pytanie udzielił mi prof. Cz. Grabowski, którą poniżej, według mego zrozumienia powtarzam.

ru najprzód dn_1 moli składnika A , a następnie dn_2 moli składnika B . Po każdej takiej operacji parametr G zmienia się kolejno przy stałym n_2 i przy stałym n_1 , więc oznaczyć możemy:

$$G_A = (\partial G : \partial n_1)_{n_2}; \quad G_B = (\partial G : \partial n_2)_{n_1}$$

Parametry cząstkowe G_A i G_B wyobrażają intensywne własności roztworu, tj. są one zależne jedynie od stężeń molowych względnych składników w roztworze, nie zależą zaś od ich ilości bezwzględnych. Jeżeli dobierzemy $dn_1 : dn_2 = n_A : n_B$, to po każdych dwóch kolejnych operacjach n_A i n_B pozostaną bez zmiany. Możemy więc przyjąć, że podczas pojedynczych kolejnych doprowadzeń dn_1 moli składnika A i dn_2 moli składnika B .

$$(\partial G : \partial n_A)_{n_2} = G_A; \quad (\partial G : \partial n_B)_{n_1} = G_B \quad (23)$$

Ogólną zmianę parametru G podczas tej operacji wyrazi nam równanie:

$$\begin{aligned} \partial G &= (\partial G : \partial n_1) dn_1 + (\partial G : \partial n_2) dn_2 = \\ &= G_A dn_1 + G_B dn_2 \quad \dots \quad (24) \end{aligned}$$

Uwzględniając równanie (23) otrzymamy:

$$\begin{aligned} \partial G &= (\partial G : \partial n_A) dn_A + (\partial G : \partial n_B) dn_B = \\ &= G_A dn_A + G_B dn_B \quad \dots \quad (25) \end{aligned}$$

Ponieważ $dn_A = -dn_B$, więc

$$\partial G : \partial n_A = G_A - G_B \quad \dots \quad (26)$$

Równanie (26) stanowi podstawę równania *Wre wskie go* (68)

Jeżeli będziemy kolejno dodawali do roztworu dn_1 moli składnika A i dn_2 moli składnika B tyle razy, że $\int_0^{n_A} dn_1 + \int_0^{n_B} dn_2 = 1$

to n_A i n_B pozostaną bez zmiany, więc z równania (24) wynika:

$$G_{\text{mol}} = n_A G_A + n_B G_B \quad \dots \quad (27)$$

W równaniu (27) parametr G jest przeliczony na 1 mol roztworu. Równanie (27) wyraża prawo addytywności dla roztworów, jest to równanie podstawowe, z którego korzystałam bardzo często w toku niniejszej pracy.

Zróżniczkujmy równanie (27)

$$\begin{aligned} \partial G &= G_A dn_A + G_B dn_B + \\ &+ n_A \partial G_A + n_B \partial G_B \quad \dots \quad (28) \end{aligned}$$

zatem

$$\begin{aligned} \partial G : \partial n_A &= (G_A - G_B) + \\ &+ n_A (\partial G_A : \partial n_A) + n_B (\partial G_B : \partial n_A) \quad \dots \quad (29) \end{aligned}$$

Z równań (26) i (29) wynika

$$\partial G_A : \partial \ln n_A = \partial G_B : \partial \ln n_B \quad \dots \quad (30)$$

Równanie (30) stanowi podstawę równania *Duhema* (57).

Z równania (29) widać, że równania (26) i (30) są ze sobą ściśle związane. O ile więc dla pewnego parametru G udowodnimy jedno z tych równań, to możemy przyjąć, że dla tego parametru i drugie równanie jest słuszne.

W rozdziale VI udowodniłam na modelu van't Hoffa słuszność równań (26) i (30) dla szeregu takich parametrów termodynamicznych, które w procesach izotermicznych posiadają charakter potencjałów tj. nie zależą od drogi, po jakiej układ przechodzi ze stanu początkowego do stanu końcowego.

III. Termodynamiczne ciepło tworzenia się roztworu.

Termodynamiczne ciepło tworzenia się roztworu można obliczyć na podstawie równania *Helmholtza* (31) lub (32)¹⁰⁾

$$U_u - \mathbb{W} = -T(\partial \mathbb{W} : \partial T)_n \quad (31)^{11)}$$

$$U_I - \mathbb{N} = -T(\partial \mathbb{N} : \partial T)_n \quad (32)^{12)}$$

We wzorach tych zarówno \mathbb{N} jak i \mathbb{W} oznaczają t. zw. pracę maksymalną tj. sumę prac bądź to użytkowych (\mathbb{N}) bądź to zewnętrznych (\mathbb{W}), wykonanych przez układ w procesie izotermicznym odwracalnym.

Aby oznaczyć \mathbb{W} i \mathbb{N} wyobraźmy sobie model (ryc. 2) składający się:

1) Z trzech zbiorników pod ciśnieniem $= P$ z których jeden zawiera ciecz A (*I*), drugi B , (*II*), a do trzeciego wyprowadzamy mieszaninę cieczy (A i B) (*III*). Obieramy dla wszystkich trzech zbiorników wspólne ciśnienie

$$P > f_A > P_m = p_A + p_B > f_B,$$

aby dany proces upodobnić do procesów laboratoryjnych, gdzie $P = 1$ atm (fizycznej).

2) z dwóch zbiorników dla substratów reakcji, pod ciśnieniami f_A (*IV*) i f_B (*V*).

3) z naczynia reakcyjnego zawierającego bardzo dużą ilość mieszaniny o składzie $n_A + n_B = 1$;

4) z dwóch rozprężarek do składników A i B i sprężarki do roztworu w celu wtłoczenia roztworu spod ciśnienia P_m do ciśnienia P^{13} . Cały układ znajduje się w stałej temperaturze T .

Na tym modelu wykonajmy następujący obieg myślowy izotermiczny odwracalny:

1) Ze zbiornika *I* wprowadzamy n_A moli cieczy A do zbiornika *IV* i ze zbiornika

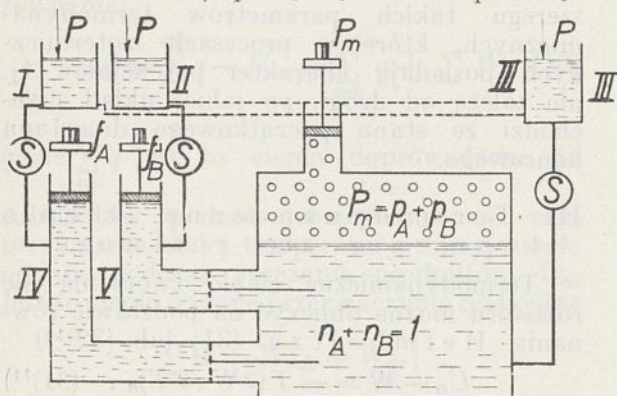
¹⁰⁾ Równanie Helmholtza możemy stosować jedynie do reakcji odwracalnych, w których przez naczynie reakcyjne możemy przeprowadzić dowolną ilość produktów w taki sposób, aby skład i objętość mieszaniny, oraz ciśnienie i temperatura pozostały bez zmiany.

¹¹⁾ Równania (10) i (11)

¹²⁾ Równania (12) i (13)

¹³⁾ Przyrządów tych nie pokazano na rycinie.

II n_B moli cieczy B do zbiornika V ; n_A i n_B będą to stężenia molowe względne składników w naczyniu reakcyjnym. Ponieważ ściślność cieczy jest nieznaczna, więc praktycznie można ją pominąć zatem praca zewnętrzna = 0, i w równaniu Helmholtza (w wąskich granicach całkowania tego równania) pracę tę można pominąć.



Rycina 2.

Praca użytkowa:

$$(-L_A) = An_A V_{AC}(P - f_A);$$

$$(-L_B) = An_B (P - f_B) V_{BC};$$

2) Wprowadzamy do naczynia reakcyjnego w czasie dowolnie długim n_A moli cieczy A ze zbiornika IV i równocześnie n_B moli cieczy B ze zbiornika V , możemy więc przyjąć, że w naczyniu reakcyjnym $n_A = \text{const.}$

Praca zewnętrzna dyfuzji (rozdział I równanie 4).

$$W_x = n_A [RT \ln(f_A : p_A) + A(V_{Af} - V_{Ac})f_A] + n_B [RT \ln(f_B : p_B) + A(V_{Bf} - V_{Bc})f_B]$$

Praca użytkowa dyfuzji (rozdział I równanie 5)

$$(-L_x) = n_A RT \ln(f_A : p_A) + n_B RT \ln(f_B : p_B)$$

3) W naczyniu nie zostanie wykonana żadna praca.

4) Wyprowadzamy 1 mol mieszaniny z naczynia reakcyjnego do zbiornika III . Praca zewnętrzna = 0, praca użytkowa:

$$(-L) = -AV_m(P_m - P)$$

Ponieważ w procesie izotermicznym odwracalnym praca zarówno zewnętrzna, jak i użytkowa nie zależą od drogi, zatem praca maksymalna wykonana w tym procesie będzie równa pracy (zewnętrznej albo użytkowej), jaką należałoby wykonać aby przenieść n_A moli cieczy A ze zbiornika I , oraz n_B moli cieczy B ze zbiornika

II do zbiornika III bezpośrednio, lub na dowolnej innej drodze.

$$W = \sum W = RT \ln [(f_A : p_A)^{n_A} (f_B : p_B)^{n_B}] + An_A(V_{Af} - V_{Ac})f_A + An_B(V_{Bf} - V_{Bc})f_B \quad (33)$$

$$\aleph = \sum(-L) = RT \ln [(f_A : p_A)^{n_A} (f_B : p_B)^{n_B}] + An_A V_{AC}(P - f_A) + An_B V_{BC}(P - f_B) - AV_m(P - P_m) \dots \quad (34)$$

Przyjmując, że pary nasycone podlegają prawom gazów doskonałych oraz łącząc (31) z (33) i (32) z (34) otrzymamy:

$$U_u = RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)^{n_A} (p_B : f_B)^{n_B}]_n : \partial T - \gamma \quad (35)$$

$$\gamma = An_A V_{AC} f_A + An_B V_{BC} f_B - AT d(n_A V_{AC} f_A + n_B V_{BC} f_B) : dT \quad (36)$$

$$U_I = RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)^{n_A} (p_B : f_B)^{n_B}]_n : \partial T + \alpha \quad (37)$$

$$\alpha = A(n_A V_{AC} + n_B V_{BC} - V_m)P - A(n_A V_{AC} f_A + n_B V_{BC} f_B - V_m P_m) - AT \partial [(n_A V_{AC} + n_B V_{BC} - V_m)P]_n : \partial T + AT \partial (n_A V_{AC} f_A + n_B V_{BC} f_B - V_m P_m)_n : \partial T \dots \quad (38)$$

Równania (35) i (37) posiadają znaczenie ogólne zarówno U_u , jak i U_I mogą oznaczać nie tylko ciepło tworzenia się roztworu, lecz z pewnymi omówieniami, lub poprawkami mogą być stosowane i do ciepła każdej reakcji chemicznej.¹⁴⁾

W pewnych przypadkach równania te mogą ulec uproszczeniu. O ile reakcja przebiega w temperaturze znacznie niższej od temperatur krytycznych cieczy A i B , wówczas objętości molowe cieczy V_{AC} i V_{BC} są bardzo małe w porównaniu z objętościami molowymi pary nasyconej V_{Af} i V_{Bf} , zatem w równaniu (33) można je pominąć, wtedy $\gamma = 0$, a

$$U_u \approx RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)^{n_A} (p_B : f_B)^{n_B}]_n : \partial T \quad (39)$$

Rozpatrzymy teraz równanie (38).

1) Ponieważ $P = \text{const.}$ i ponieważ w temperaturach stosunkowo niskich możemy przyjąć objętości molowe cieczy jako niezależne od temperatury, zatem

$$\partial [(n_A V_{AC} + n_B V_{BC} - V_m)P]_n : \partial T \approx 0$$

stąd

$$\alpha = A(n_A V_{AC} + n_B V_{BC} - V_m)P - A(n_A V_{AC} f_A + n_B V_{BC} f_B -$$

¹⁴⁾ Dla reakcji chemicznej należałoby uwzględnić pracę sprężania produktów, które posiadają własną prężność pary lub inaczej rozumieć ciepło, U . Według równań (35 i 37) U byłoby tylko pewną częścią $x U_{ch}$, gdzie x można obliczyć ze stałej równowagi chemicznej.

$$-V_m P_m) - A T \partial (n_A V_{AC} f_A + n_B V_{BC} f_B - V_m P_m) : \partial T \quad (40)$$

2) Jeżeli prężności mieszaniny, jako funkcja stężenia składników, nie posiadają ani minimum, ani maksimum na izotermie zatem $f_A - P_m > 0$; $f_B - P_m < 0$, a ponieważ objętości molowe cieczy są niewielkie, więc, o ile zachodzą powyższe warunki, to

$$n_A V_{AC} f_A + n_B V_{BC} f_B - V_m P_m \approx 0$$

oraz

$$\partial (n_A V_{AC} f_A + n_B V_{BC} f_B - V_m P_m) : \partial T \approx 0$$

wtedy

$$\alpha = A (n_A V_{AC} + n_B V_{BC} - V_m) P \quad (41)$$

3) Jeżeli objętość molowa mieszaniny jest własnością addytywną tj. równa się sumie objętości molowych czystych składników, wówczas

$$n_A V_{AC} + n_B V_{BC} - V_m \approx 0$$

a więc i

$$\alpha = 0 \quad (42)$$

a wtedy

$$U_I = U_u = R T^2 \partial (\ln K_p') : \partial T \quad (43)$$

$$K_p' = (p_A : f_A)^{n_A} (p_B : f_B)^{n_B} \quad (44)$$

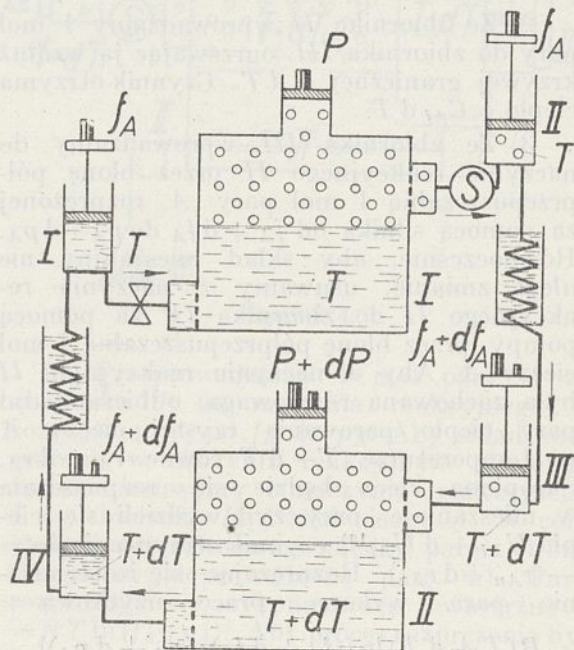
Równanie (44) przypomina znane równanie na izochorę van't Hoffa¹⁵⁾, jednakże równania te nie są identyczne, gdyż: a) Równanie na izochorę van't Hoffa zostało wyprowadzone dla fazy gazowej, a w tej samej temperaturze skład fazy gazowej jest różny od składu fazy ciekłej. b) W przypadku reakcji chemicznej doprowadzone do naczynia reakcyjnego w stosunkach stechiometrycznych substraty reakcji zamieniają się ilościowo na produkty reakcji. W przypadku mieszanin ciekłych doprowadzone substraty reakcji reagują niejako częściowo, (wyprowadzona z naczynia reakcyjnego mieszanina może np. zawierać cząsteczki proste i zasocjowane, nie różni się ona niczym od mieszaniny pozostałej w naczyniu reakcyjnym). K_p' nie jest więc właściwie stałą równowagi chemicznej.

IV. Ciepło reakcji chemicznej tworzenia się roztworu, wydzielone w naczyniu reakcyjnym w procesie nieodwracalnym.

W rozdziale III wyprowadziłam wzór na ciepło reakcji chemicznej tworzenia się roztworu w procesie odwracalnym. W laboratorium i w technice mamy do czynienia z procesami nieodwracalnymi. Tak więc procesem odwracalnym jest wprowadzenie cieczy lub pary w sposób wirtualny za po-

mocą pompy przez błonę półprzepuszczalną (na modelu van't Hoffa i na modelu van't Hoffa zmodyfikowanym przez prof. Cz. Grabowskiego); natomiast dolewanie cieczy lub wprowadzenie pary przez wentyl przymknięty jest procesem nieodwracalnym. Dolewanie takie odbywa się bez jakiegokolwiek widocznej pracy użytkowej, tj. proces ten nie może być wykorzystany na wzór pracy dowolnego silnika. Dlatego też prof. Cz. Grabowski w wykładach swoich postawił hipotezę, że tak samo, jak podczas nieodwracalnego adiabatycznego dławienia przepływu, gdy $i = \text{const.}$, praca użytkowa ($-vdp$) zamienia się na ciepło (dq'), które pozostaje w naczyniu, tak również i podczas omawianego „dolewania” wyobrażalna praca użytkowa ($-L_{Ax}$) całkowicie zamienia się na ciepło.

Wyobraźmy sobie model (ryc. 3) składający się z czterech zbiorników, oraz dwóch naczyń reakcyjnych. W temperaturze T znajdują się: zbiornik I, który zawiera



Rycina 3.

ciecz A, zbiornik II, z parą nasyconą A, oraz naczynie reakcyjne I, w którym $n_A + n_B = 1$. Ciśnienie w zbiornikach $= f_A$, ciśnienie w naczyniu reakcyjnym $= P_m = p_A + p_B$.

Analogicznie, zbiornik IV z cieczą A, zbiornik III z parą nasyconą A, oraz naczynie reakcyjne II z roztworem o składzie $n_A + n_B = 1$, znajdują się w temperaturze $T + dT$. Ciśnienie w zbiornikach III i IV $= f_A + df_A$, w naczyniu reakcyjnym II $= (P_m + dP_m) = (p_A + dp_A) + (p_B + dp_B)$. W naczyniach reakcyjnych nad cieczą znajduje się odpowiednia para. Mimo, że skład

¹⁵⁾ Dr W. Świątosławski, *Chemia Fizyczna*, t. III, str. 338.

cieczy jest jednakowy, ponieważ jednak temperatury są różne, skład pary w obu naczyniach jest różny.

Na tym modelu wykonajmy następujący obieg myślowy zamknięty:

1) Ze zbiornika *I* wprowadzamy przez wentyl 1 mol cieczy *A* do naczynia reakcyjnego *I* i równocześnie usuwamy z naczynia reakcyjnego *I* 1 mol pary *A* za pomocą pompy przez błonę półprzepuszczalną, sprężając ją od p_A do f_A i wprowadzamy ją do zbiornika *II*. Aby równowaga między parą i cieczą była zachowana, dostarczamy do czynnika w naczyniu reakcyjnym *I* ciepło parowania składnika *A* z roztworu w temperaturze $T = r_{An}$. Podczas doprowadzenia cieczy *A* w sposób nieodwracalny czynnik nie wykona pracy użytkowej, natomiast w naczyniu reakcyjnym *I* wydzielili się ciepło. Czynnik otrzyma ciepło $-q_{An}$. Sprężając się izotermicznie para wykona pracę użytkową $= -RT \ln(f_A : p_A)$ i otrzyma ciepło $= -RT \ln(f_A : p_A)$.

2) Ze zbiornika *II* wprowadzamy 1 mol pary do zbiornika *III*, ogrzewając ją wzdłuż krzywej granicznej o dT . Czynnik otrzyma ciepło $= C_{Af} dT$.

3) Ze zbiornika *III* wprowadzamy do naczynia reakcyjnego *II* przez błonę półprzepuszczalną 1 mol pary *A* rozprężonej za pomocą silnika od $f_A + d f_A$ do $p_A + d p_A$. Równocześnie, aby skład mieszaniny nie uległ zmianie, usuwamy z naczynia reakcyjnego *II* do zbiornika *IV* za pomocą pompy, przez błonę półprzepuszczalną 1 mol cieczy *A*. Aby w naczyniu reakcyjnym *II* była zachowana równowaga, odbieramy od pary ciepło parowania czystej cieczy *A* w temperaturze $T + dT$ równe $r_A + d r_A$. Skroplona ciecz będzie się rozpuszczała w mieszaninie, przy czym wydzielili się ciepło $U_{AI} + d U_{AI}$ ¹⁶⁾ czynnik otrzyma ciepło $= -(r_{An} + d r_{An})$. Rozprężając się izotermicznie para wykona pracę użytkową $=$

$$R(T + dT) \ln [(f_A + d f_A) : (p_A + d p_A)],$$

i otrzyma ciepło $=$

$$R(T + dT) \ln [(f_A + d f_A) : (p_A + d p_A)].$$

Podczas izotermicznego wyprowadzania cieczy z naczynia reakcyjnego *II* w sposób odwracalny czynnik wykona pracę użytkową

$$-(-L_{Ax}) = -R(T + dT) \ln [(f_A + d f_A) : (p_A + d p_A)],$$

oraz otrzyma ciepło $=$

$$(Q_{Ax} + d Q_{Ax})$$
¹⁷⁾.

4) Wprowadzamy 1 mol cieczy ze zbiornika *IV* do zbiornika *I* oziębiając ją o dT . Czynnik otrzyma ciepło $= -C_{AC} dT$. W ten sposób obieg został zamknięty i może być powtórzony dowolną ilość razy. Do obiegu tego nie możemy jednak stosować równania Helmholtza, gdyż wprowadziliśmy ciecz do naczynia reakcyjnego *I* w sposób nieodwracalny. Ponieważ jednak obieg był zamknięty, więc suma energii (dodatnich i ujemnych) pobranych przez czynnik pod postacią ciepła i pracy technicznej musi być równa zeru.

$$\begin{aligned} \sum Q &= r_{An} - q_{An} - RT \ln(f_A : p_A) + \\ &+ C_{Af} dT - (r_{An} + d r_{An}) + \\ &+ R(T + dT) \ln [(f_A + d f_A) : (p_A + d p_A)] + \\ &+ Q_{Ax} + d Q_{Ax} - C_{AC} dT = \sum(-L) = - \\ &- RT \ln(f_A : p_A) + R(T + dT) \ln [(f_A + \\ &+ d f_A) : (p_A + d p_A)] - R(T + dT) \cdot \\ &\ln [(f_A + d f_A) : (p_A + d p_A)]. \\ q_{An} &= Q_{Ax} + d Q_{Ax} + (C_{Af} - C_{AC}) dT - \\ &- d r_{An} + R(T + dT) \ln [(f_A + \\ &+ d f_A) : (p_A + d p_A)]. \end{aligned}$$

Uwzględniając, że:

$$1) (T + dT) \ln [(f_A + d f_A) : (p_A + d p_A)] = \\ = T \ln(f_A : p_A) + d [T \ln(f_A : p_A)],$$

$$2) (C_{Af} - C_{AC}) dT = d r_A$$

$$3) d Q_{Ax} = d [r_{An} - r_A - RT \ln(f_A : p_A)] \quad (6)$$

otrzymamy:

$$q_{An} = Q_{Ax} - RT \ln(f_A : p_A) = U_{AI} \quad (21)$$

$$q_{An} = U_{AI} \dots \dots \dots (45)$$

Łącząc równanie (45) z podstawowym równaniem (27) otrzymamy:

$$q_n = U_I \dots \dots \dots (46)$$

Ciepło wydzielone w naczyniu reakcyjnym w procesie nieodwracalnym q_n równa się termodynamiczemu ciepłu tworzenia się roztworu U_I , rozumianemu jako różnica entalpij absolutnych substratów i produktów danego procesu.

V. Krytyka spotykanych w literaturze dowodów równania Kirchhoffa.

Dowody równania Kirchhoffa

$$U_A = RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)] : \partial T,$$

jakie spotkałam w literaturze nie są dla mnie przekonujące. Jeden z nich, podany

¹⁶⁾ Równanie (20).

¹⁷⁾ $Q_{Ax} = U_{AI} - q_{An} \cong U_{AI} - RT \ln(f_A : p_A)$; (3).

w *Fizyce Chwolsona*¹⁸⁾, oparty został na obiegu odwracalnym izotermicznym zamkniętym, który wykonywa czynnik wprowadzony do roztworu w postaci cieczy i wyprowadzony jako para. Obieg taki, jak podałam (20) doprowadza nas do wzoru:

$$U_A = r_{An} - r_A$$

Pozostaje więc jeszcze wyprowadzenie wzoru na ciepło parowania składnika z roztworu, które bez dowodu Chwolson przyjmuje =

$$= A T (V_{Ap} - V_{An}) (\partial p_A : \partial T).$$

Wykład tego wzoru z pewnymi poprawkami $r_{An} = A R T^2 (\partial \ln p_A : \partial T) - A V_{AC} (d f_A : d \ln T)$, podałam przy (136).

Oprócz tego Chwolson robi dwie duże omyłki, przyjmując: 1) jakoby w obiegu izotermicznym zamkniętym wykonana została praca zewnętrzna parowania, a pomijając odrotną pracę skraplania, 2) że praca wewnętrzna dolewania cieczy = 0, co jest niesłuszne, jak to udowodniłam (4).

Po wprowadzeniu odpowiednich poprawek, otrzymałam na podstawie obiegu podanego przez Chwolsona wzór identyczny ze wzorem (6) podanym przeze mnie, a mianowicie

$$dQ = [r_{An} - r_A - R T \ln (f_A : p_A)] dn_A$$

Inny dowód¹⁹⁾, który spotkałam w literaturze oparty został na równaniu Helmholtza²⁰⁾

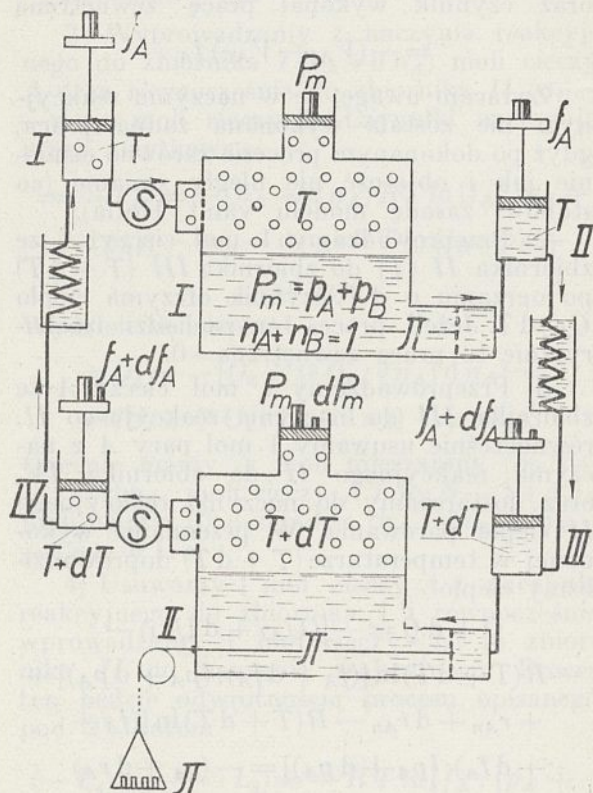
$$W_H - U_H = T (\partial W_H : \partial T)$$

Równanie to wynika z obiegu zamkniętego reagentów odwracalnej reakcji chemicznej wykonanej według zasad cyklu Carnota w dwóch temperaturach.

Jeżeli reakcję wykonywamy na modelu van't Hoffa, to $U_H = \sum_{\text{sub}} u - \sum_{\text{pr}} u$, tj. różnicy pomiędzy sumą energii wewnętrznych substratów i sumą energii wewnętrznych produktów w tych warunkach w jakich znajdują się one w odpowiednich zbiornikach modelu van't Hoffa.

Zastosujmy taki obieg do czynnika w roztworze. W tym celu wyobraźmy sobie model (rycina 4) składający się a) z dwóch naczyń reakcyjnych: I i II, które zawierają roztwór o badanym składzie w temperaturach T (I) i $(T + dT)$ (II), b) z czterech zbiorników. W zbiornikach I i IV mamy parę na-

syconą badanego składnika w temperaturach T (I) i $(T + dT)$ (IV). W zbiornikach II i III mamy wrzący składnik ciekły w temperaturach T (II) i $(T + dT)$ (III) pod ciśnieniami f_A i $(f_A + d f_A)$.



Rycina 4.

1) Przeprowadzamy 1 mol pary A ze zbiornika I do naczynia reakcyjnego I, rozprężając ją od f_A do p_A . Aby skład mieszaniny w naczyniu reakcyjnym nie uległ zmianie usuwamy z naczynia reakcyjnego I do zbiornika II 1 mol cieczy A. W celu zachowania równowagi między parą i cieczą skraplamy doprowadzoną parę. a) Para rozprężając się wykona pracę zewnętrzną = $= R T \ln (f_A : p_A)$. Aby proces rozprężenia był izotermiczny należy do czynnika doprowadzić ciepło = $R T \ln (f_A : p_A)$ b) W celu skroplenia doprowadzonej pary pobieramy od czynnika ciepło parowania, otrzymana ciecz rozpuści się w roztworze wydzielając ciepło cząstkowe U_{AI} . Ostatecznie czynnik otrzyma ciepło $r_A - U_{AI} = -r_{An}$; (20). c) Aby zachować równowagę w naczyniu reakcyjnym, usuwamy wprowadzoną ciecz z roztworu. W tym celu należy wyrównać cząstkowe ciepło tworzenia się roztworu: $U_{A.d}$ Ciecz „sprężając” się spod ciśnienia p_A pod ciśnienie f_A wykona pracę zewnętrzną = $= -[R T \ln (f_A : p_A) + A (V_{Af} - V_{AC}) f_A]$; (4) Aby proces ten był izotermiczny dostarczamy do czynnika ciepło

¹⁸⁾ T. III (1923) str. 697. Moskwa, Berlin. Z dalszych odsyłaczy (str. 722) sądzić można, że zaczerpnięty on został z oryginalnej pracy Kirchhoffa, drukowanej Pogg. Ann. 103 177 (1858); i 104, 612 (1858); Ges. Abhandl. str. 454.

¹⁹⁾ Roczniki Chem. II. 1 (1931).

²⁰⁾ Dr. W. Świątosławski, *Chemia Fizyczna* t. I str. 87.

$$q_A = -RT \ln(f_A : p_A); \dots (18)$$

W przemianie tej doprowadziliśmy ciepło

$$Q = U_{AI} - r_{An} = r_A$$

oraz czynnik wykonał pracę zewnętrzną

$$= -(V_{Af} - V_{Ac}) f_A$$

Zwracam uwagę, że w naczyniu reakcyjnym nie została wykonana żadna praca, gdyż po dokonanej procesie zarówno ciśnienie jak i objętość nie uległy zmianie (co stanowi zasadę modelu van't Hoffa).

2) Przeprowadzamy 1 mol cieczy *A* ze zbiornika *II* (*T*) do zbiornika *III* (*T* + *dT*) po ogrzaniu o *dT*, czynnik otrzyma ciepło $C_{AC} dT$. Jeżeli proces ten zachodzi izochorycznie to praca zewnętrzna = 0.

3) Przeprowadzamy 1 mol cieczy *A* ze zbiornika *III* do naczynia reakcyjnego *II*, równocześnie usuwamy 1 mol pary *A* z naczynia reakcyjnego *II* do zbiornika *IV*, oraz dostarczamy do naczynia reakcyjnego *II* ciepło parowania. W przemianie wykonanej w temperaturze (*T* + *dT*) doprowadziliśmy ciepło

$$Q + dQ = -[(U_{AI} + dU_{AI}) - R(T + dT) \ln[(f_A + df_A) : (p_A + dp_A)] + r_{An} + dr_{An} - R(T + dT) \ln[(f_A + df_A) : (p_A + dp_A)]] = -(r_A + dr_A)$$

oraz czynnik wykonał pracę zewnętrzną =

$$= R(T + dT) \ln[(f_A + df_A) : (p_A + dp_A)] + (V_{Af} - V_{Ac})(f_A + df_A) - R(T + dT) \ln[(f_A + df_A) : (p_A + dp_A)] = (V_{Af} - V_{Ac})(f_A + df_A)$$

4) Przeprowadzamy 1 mol pary *A* ze zbiornika *IV* do zbiornika *I* oziębiając ją o *dT*, czynnik otrzyma ciepło $-C_{Af} dT$. Jeżeli proces ten zachodzi izochorycznie to praca zewnętrzna = 0.

W równaniu Helmholtza W_H oznacza pracę zewnętrzną maksymalną (tj. wykonaną odwracalnie), a więc sumę algebraiczną prac wprowadzania substratów reakcji i wyprowadzania produktów. Równanie to wyprowadzone zostało na podstawie pierwszej zasady termodynamiki:

$$Q = \sum_{pr}^{sub} u + \sum W = -U_H + W_H \quad (47)$$

i równania wynikającego z drugiej:

$$Q : T = dW_H : dT \dots (48)$$

które stosuje się jedynie do zamkniętego cyklu Carnota składającego się z dwóch przemian izotermicznych wykonanych w

temperaturach *T* i (*T* + *dT*) i dwóch przemian pomocniczych izochorycznych.

Jak widzimy z wykładów powyższych dla naszego zamkniętego obiegu w ciepłowni równaniu pełnej przemiany izotermicznej ciepło reakcji U_A nie figuruje, (gdyż zamieniliśmy parę na ciecz tegoż samego składnika) więc oryginalne równanie Helmholtza dla obiegu zamkniętego nie ma tu bezpośredniego zastosowania, o ile pod U_A rozumiemy ciepło rozpuszczenia składnika w roztworze. Natomiast powinno być stosowane równanie (48), które doprowadzi nas do znanego równania Clausiusa i Clapeyrona

$$r_A = A(V_{Af} - V_{Ac}) df_A : d \ln T \quad (49)$$

Do tego samego wniosku dojdziemy rozumiejąc, że w danym przypadku

$$U_H = \sum_{pr}^{sub} u = r_A - A f_A (V_{Af} - V_{Ac}) =$$

= ciepłu we wnętrzu parowania.

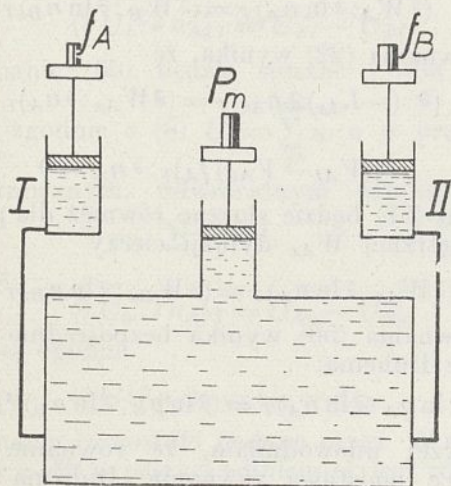
Dodam jeszcze, że obieg Helmholtza musi być odwracalny i posiadać taką własność, że może być powtarzany dowolną ilość razy, gdyż w przeciwnym wypadku nie moglibyśmy do niego stosować równania (48), jako wynikającego z drugiej zasady termodynamiki gdyż i równanie to jest udowodnione jedynie dla gazów doskonałych²¹⁾.

VI. Termodynamiczny dowód równania Duhema i równania Wremskiego, wynikający z modelu van't Hoffa. Równania analogiczne do równania Duhema i do równania Wremskiego.

Aby udowodnić równanie Duhema, oraz równanie Wremskiego wyobraźmy sobie model (rycina 5) składający się z naczynia reakcyjnego oraz zbiornika *I* dla cieczy *A* i zbiornika *II* dla cieczy *B*. Naczynie reakcyjne jest wypełnione mieszaniną cieczy *A* i *B* o składzie $n_A + n_B = 1$. Ogółem znajduje się w naczyniu *N* moli mieszaniny. Liczba *N* może być dowolnie wielką możemy więc przyjąć, że $N \rightarrow \infty$. Naczynie reakcyjne oraz zbiorniki znajdują się w stałej temperaturze *T*. Ciecze w zbiornikach znajdują się pod ciśnieniami f_A i f_B , a w naczyniu reakcyjnym panuje ciśnienie $P_m = p_A + p_B$. Aby uniknąć komplikacji w fazie gazowej, spowodowanych zmianą stężeń w fazie ciekłej, w naczyniu reakcyjnym powinniśmy

²¹⁾ Na podstawie treści zastosowania obiegu zamkniętego do roztworu dochodzę do wniosku, że dowód równania Kirchoffia podany w Rocznikach Chemii: 11, 1 (1931) nie jest przekonywujący.

mieć pod tłokiem jedynie fazę ciekłą. Naczynie reakcyjne zaopatrzone jest w błony przepuszczające bądź tylko ciecz A, bądź tylko ciecz B.



Rycina 5.

Wykonajmy na tym modelu następujący obieg izotermiczny odwracalny zamknięty:

1) Wprowadzamy do naczynia reakcyjnego ze zbiorników równocześnie n_A moli cieczy A (I) oraz n_B moli cieczy B (II), skład mieszaniny nie ulegnie zmianie. Czynnik wykona pracę użytkową =

$$= (-L_1) = n_A RT \ln(f_A : p_A) + n_B RT \ln(f_B : p_B) =$$

$$n_A (-L_{Ax}) + n_B (-L_{Bx}); \dots \quad (5) \text{ i } (27)$$

Równocześnie wydzieli się ciepło

$$Q_1 = Q_x = U_I - (-L_1); \quad (21) \text{ i } (27).$$

2) Wprowadzamy do naczynia reakcyjnego ze zbiornika I 1 mol cieczy A i równocześnie usuwamy 1 mol cieczy B z naczynia reakcyjnego do zbiornika II. Skład mieszaniny ulegnie zmianie, a mianowicie będziemy mieli $(N+1)$ moli mieszaniny o składzie

$$(n_A + dn_A) + (n_B - dn_A) = 1; \\ dn_A^m = 1 : (N + 1)$$

Skutkiem zmiany składu musimy zmienić i ciśnienie,

$$P_m + dP_m = (p_A + dp_A) + (p_B + dp_B),$$

gdzie

$$dp_A > 0; \quad dp_B < 0$$

Czynnik wykonają pracę

$$= (-L_2) = RT \ln \left[f_A : \left(p_A + \frac{1}{2} dp \right) \right] -$$

$$- RT \ln \left[f_B : \left(p_B + \frac{1}{2} dp_B \right) \right]^{22)}$$

Wydzieli się ciepło

$$Q_2 = Q_{Ax} - Q_{Bx} = U_{AI} - U_{BI} - (-L_2)$$

3) Wyprowadzamy z naczynia reakcyjnego do zbiornika I $(n_A + dn_A)$ moli cieczy A oraz równocześnie do zbiornika II $(n_B - dn_A)$ moli cieczy B. Czynnik wykonają pracę użytkową =

$$= (-L_3) = -(n_A + dn_A) RT \ln [f_A : (p_A + dp_A)] - (n_B - dn_A) RT \ln [f_B : (p_B + dp_B)].$$

Wydzieli się ciepło

$$= Q_3 = -[Q_x + (\partial Q_x : \partial n_A) dn_A] = -[U_I + (\partial U_I : \partial n_A) dn_A] + (-L_3).$$

Obecnie mamy N moli mieszaniny $(n_A N + 1 - dn_A)$ moli cieczy A i $n_B N - 1 + dn_A$ moli cieczy B o składzie $(n_A + dn_A) + (n_B - dn_A) = 1$.

4) Usuwamy 1 mol cieczy A z naczynia reakcyjnego do zbiornika I i równocześnie wprowadzamy 1 mol cieczy (B) ze zbiornika II do naczynia reakcyjnego. Proces ten będzie odwrotnością procesu opisanego pod 2), zatem

$$(-L_4) = -(-L_2) = -RT \ln \left[f_A : \left(p_A + \frac{1}{2} dp_A \right) \right] + RT \ln \left[f_B : \left(p_B + \frac{1}{2} dp_B \right) \right]$$

analogicznie

$$Q_4 = -Q_2 = -(Q_{Ax} - Q_{Bx}) = -[U_{AI} - U_{BI} - (-L_2)].$$

Obecnie mamy w naczyniu reakcyjnym N moli mieszaniny o składzie $n_A + n_B = 1^{23}$. Ilość cieczy A = $n_A N - dn_A$ moli, ilość cieczy B = $n_B N + dn_A$ moli.

5) Doprowadzamy dn_A moli cieczy A do naczynia reakcyjnego ze zbiornika I i równocześnie usuwamy dn_A moli cieczy B z naczynia reakcyjnego do zbiornika II. Czynnik wykona pracę użytkową:

$$(-L_5) = [RT \ln (f_A : p_A) - RT \ln (f_B : p_B)] dn_A.$$

Równocześnie wydzieli się ciepło:

²²⁾ Na początku tej manipulacji mamy ciśnienia cząstkowe p_A i p_B , na końcu $(p_A + dp_A)$ i $(p_B + dp_B)$, ponieważ zmiana ciśnienia jest niewielka, przyjmując średnie ciśnienia $(p_A + \frac{1}{2} dp_A)$ i $(p_B + \frac{1}{2} dp_B)$.

²³⁾ Dokładnie $[n_A - (dn_A : N)] + [n_B + (dn_A : N)] = 1$

$$Q_5 = (Q_{Ax} - Q_{Bx}) dn_A = \\ = (U_A - U_B) dn_A - (-L_5).$$

Obecnie mamy w naczyniu reakcyjnym N moli mieszaniny o składzie $n_A + n_B = 1$, czyli układ wrócił do stanu początkowego, zatem

$$\sum (-L) = 0; \quad \sum Q = 0,$$

a ponieważ

$$(-L_4) = -(-L_2)$$

więc

$$(-L_4) + (-L_3) + (-L_5) = 0$$

Po podstawieniu odpowiednich wartości otrzymamy

$$n_A RT \ln(f_A : p_A) + n_B RT \ln(f_B : p_B) - \\ - (n_A + dn_A) RT \ln[f_A : (p_A + dp_A)] - \\ - (n_B - dn_A) RT \ln[f_B : (p_B + dp_B)] + \\ + [RT \ln(f_A : p_A) - RT \ln(f_B : p_B)] dn_A = 0.$$

Ponieważ f_A i f_B są funkcjami jedynie temperatury, a w danym procesie izotermicznym.

$$dp_A = (\partial p_A : \partial n_A)_T dn_A,$$

więc

$$\ln\{f_A : [p_A + (\partial p_A : \partial n_A)_T dn_A]\} = \\ = \ln(f_A : p_A) + \{\partial [\ln(f_A : p_A)]_T : \partial n_A\} dn_A.$$

Po odrzuceniu nieskończenie małych drugiego rzędu otrzymamy:

$$RT n_A \{\partial [\ln(f_A : p_A)]_T : \partial n_A\} dn_A + \\ + RT n_B \{\partial [\ln(f_B : p_B)]_T : \partial n_A\} dn_A = 0. \\ RT n_A \partial [\ln(f_A : p_A)]_T : \partial n_A + \\ + RT n_B \partial [\ln(f_B : p_B)]_T : \partial n_A = 0 \quad (50)$$

ale

$$RT \partial [\ln(f_A : p_A)]_T : \partial n_A = \\ = [\partial (-L_{Ax}) : \partial n_A]_T; \quad (5)$$

zatem

$$[\partial (-L_{Ax}) : \partial \ln n_A]_T = \\ = [\partial (-L_{Bx}) : \partial \ln n_B]_T \dots \quad (51)$$

lub

$$(\partial L_{Ax} : \partial \ln n_A)_T = (\partial L_{Bx} : \partial \ln n_B)_T \quad (52)$$

Równania (51) oraz (52) wyrażają równanie (30) w którym zamiast G_A i G_B występują $(-L_{Ax})$ i $(-L_{Bx})$, lub L_{Ax} i L_{Bx} . Ponieważ zarówno praca użytkowa $(-L_{Ax})$, jak i praca techniczna L_{Ax} dyfuzji cieczy (5) równa jest pracy użytkowej, względnie technicznej rozprężania gazu $(-L_A)$, lub L_A zatem (51), a więc i (30) będzie słuszne dla $(-L_A)$ i L_A .

$$(\partial L_A : \partial \ln n_A)_T = (\partial L_B : \partial \ln n_B)_T \quad (53)$$

$$[\partial (-L_A) : \partial \ln n_A]_T = [\partial (-L_B) : \partial \ln n_B]_T \quad (54)$$

Ponieważ w przypadku izotermicznego rozprężania gazów praca zewnętrzna W równa się pracy użytkowej $(-L)$, zatem (51) będzie słuszne i dla pracy zewnętrznej W

$$(\partial W_A : \partial \ln n_A)_T = (\partial W_B : \partial \ln n_B)_T \quad (55)$$

Z równania (22) wynika, że

$$[\partial \cdot (-L_{Ax}) : \partial n_{Ax}]_T = (\partial W_{Ax} : \partial n_A)_T$$

gdyż

$$\partial [(V_{Af} - V_{Ac}) f_A]_T : \partial n_A = 0$$

zatem (51) będzie słuszne również dla pracy zewnętrznej W_{Ax} dyfuzji cieczy

$$(\partial W_{Ax} : \partial \ln n_A)_T = (\partial W_{Bx} : \partial \ln n_B)_T \quad (56)$$

Z równania (50) wynika bezpośrednio równanie Duhema:

$$(\partial \ln p_A : \partial \ln n_A)_T = (\partial \ln p_B : \partial \ln n_B)^{24} \quad (57)$$

Powyżej udowodniłam, że równanie (30) będące podstawą równania Duhema (57) jest słuszne dla pracy technicznej $[(L_A (53), L_{Ax} (52))]$, użytkowej $[(-L_A) (54), (-L_{Ax}) (51)]$ zewnętrznej $[W_A (55), W_{Ax} (56)]$, wykonanej podczas izotermicznego rozprężania czynnika w stanie gazowym lub ciekłym. Zgodnie z (29) dla tych samych parametrów będzie słuszne również (26) stanowiące podstawę równania *Wremskiego*, zatem:

$$(\partial L : \partial n_A)_T = L_A - L_B \dots \quad (58)$$

$$[\partial (-L) : \partial n_A]_T = (-L_A) - (-L_B) \dots \quad (59)$$

$$(\partial L_x : \partial n_A)_T = L_{Ax} - L_{Bx} \dots \quad (60)$$

$$[\partial (-L_x) : \partial n_A]_T = (-L_{Ax}) - (-L_{Bx}) \dots \quad (61)$$

$$(\partial W : \partial n_A)_T = W_A - W_B \dots \quad (62)$$

$$(\partial W_x : \partial n_A)_T = W_{Ax} - W_{Bx} \dots \quad (63)$$

Zbilansujmy obecnie ciepło wydzielone w wyżej omówionym procesie. Uwzględniając, że $\sum Q = 0$, oraz że $Q_4 = -Q_2$ otrzymamy:

$$Q_1 + Q_3 + Q_5 = 0,$$

zatem

$$Q_x - Q_x - (\partial Q_x : \partial n_A)_T dn_A + \\ + (Q_{Ax} - Q_{Bx}) dn_A = 0 \dots \quad (64)$$

więc

$$(\partial Q_x : \partial n_A)_T = Q_{Ax} - Q_{Bx} \dots \quad (65)$$

Równanie (65) jest to właściwie równanie (26), w którym zamiast dowolnego parametru G , występuje Q_x tj. ciepło jakie się wydzieli w naczyniu reakcyjnym w procesie odwracalnym utworzenia się 1 mola roztworu. Uwzględniając równanie (64),

²⁴ Duhem, Comptes rendus 102, 1449, (1886), Margules, Sitzb. Akad. Wiss. Wien. 104, 1283, (1895). (Cytata zaczerpnięta z: G. N. Lewis u. M. Randell. *Thermodynamik* str. 178).

a także, że $\sum (-L_x) = 0$ i $\sum Q_x = 0$, więc zgodnie z równaniem (21), otrzymamy, że i $\sum U_I = 0$, a więc równanie (65) będzie słuszne i dla U_I , czyli

$$(\partial U_I : \partial n_A)_T = U_{AI} - U_{BI} \quad (66)$$

Równanie (65) będzie słuszne i dla U_u ,

gdyż zgodnie z (8) $U_u = \sum_{pr}^{sub} u$, a w procesie

izotermicznym, odwracalnym zamkniętym

$$\sum u = 0,$$

zatem

$$(\partial U_u : \partial n_A)_T = U_{Au} - U_{Bu} \quad (67)$$

lub też ogólnie

$$(\partial U : \partial n_A)_T = U_A - U_B \quad (68)$$

Równanie to zostało podane przez Wre w s k i e g o²⁵⁾ w postaci odmiennej, lecz równoznacznej.

Ciepło, wydzielające się w naczyniu reakcyjnym w procesie nieodwracalnym $q_n = U_I$; (46), zatem równanie (53), słuszne dla U_I , będzie słuszne i dla q_n więc

$$(\partial q_n : \partial n_A)_T = q_{An} - q_{Bn} \quad (69)$$

W ten sposób wykazałam na modelu van't Hoffa słuszność równania (26) dla następujących parametrów: Q_x (65), U_I (66) U_u (67) i q_n (69). Dla tych samych parametrów będzie również słuszne równanie (30).

$$(\partial Q_{Ax} : \partial \ln n_A)_T = (\partial Q_{Bx} : \partial \ln n_B)_T \quad (70)$$

$$(\partial U_{AI} : \partial \ln n_A)_T = (\partial U_{BI} : \partial \ln n_B)_T \quad (71)$$

$$(\partial U_{Au} : \partial \ln n_A)_T = (\partial U_{Bu} : \partial \ln n_B)_T \quad (72)$$

$$(\partial q_{An} : \partial \ln n_A)_T = (\partial q_{Bn} : \partial \ln n_B)_T \quad (73)$$

Ponieważ $U_{AI} = r_{An} - r_A$ (20), a r_A jest funkcją jedynie temperatury, a więc równania (26) i (30) będą słuszne i dla r_{An} tj. ciepła parowania składnika z roztworu

$$(\partial r_{An} : \partial \ln n_A)_T = (\partial r_{Bn} : \partial \ln n_B)_T \quad (74)$$

$$(\partial r_m : \partial n_A)_T = r_{An} - r_{Bn}^{26)} \quad (75)$$

Oznaczmy entropię czystej cieczy przez S_A , entropię składnika w roztworze przez S_{An} , ciepło, jakie się wydzieli w naczyniu reakcyjnym w procesie odwracalnym rozpuszczania 1 mola składnika w dużej ilości mieszaniny przez Q_{Ax} , wówczas (21)

$$S_{An} = S_A - Q_{Ax} : T = S_A - [U_{AI} - (-L_{Ax})] : T$$

Ponieważ równania (26) i (30) są słuszne zarówno dla U_I : (66) i (71), jak i dla $(-L_x)$: (51) i (61), a S_A jest funkcją niezależną od

składu, zatem równania te będą również słuszne i dla S_{An} :

$$(\partial S_{An} : \partial \ln n_A)_T = (\partial S_{Bn} : \partial \ln n_B)_T \quad (76)$$

$$(\partial S_m : \partial n_A)_T = S_{An} - S_{Bn}^{27)} \quad (77)$$

J a n Z a w i d z k i potwierdził doświadczalnie równanie Duhema²⁸⁾ dla różnych roztworów, jak np. benzenu i czterochloru węgla, trójchloru węgla i octanu etylu, trójchloru węgla i jodku etylu, octanu etylu i jodku etylu, siarczku węgla i acetonu, chloroformu i acetonu, kwasu octowego i benzenu, kwasu octowego i toluenu.

VII. Podział ciepła reakcji chemicznej tworzenia się roztworu i ciepła właściwego roztworu na cząstkowe ciepła reakcji i cząstkowe ciepła właściwe.

Na podstawie prawa addytywności (27) i podstawowego równania Wre w s k i e g o (68), możemy podzielić zarówno U_I , jak i U_u na ciepła cząstkowe:

$$U_A = U - (\partial U : \partial \ln n_B)_T;$$

$$U_B = U - (\partial U : \partial \ln n_A)_T \quad (78)$$

Oznaczmy przez C_m ciepło właściwe roztworu, a przez C_{An} i C_{Bn} cząstkowe ciepła właściwe składników w roztworze, wówczas, zgodnie z prawem addytywności (27) otrzymamy:

$$C_m = n_A C_{An} + n_B C_{Bn} \quad (79)$$

Z teorii potencjałów (26) wynika:

$$(\partial C_m : \partial n_A)_T = C_{An} - C_{Bn} \quad (80)$$

zatem

$$C_{An} = C_m - (\partial C_m : \partial \ln n_B)_T;$$

$$C_{Bn} = C_m - (\partial C_m : \partial \ln n_A)_T \quad (81)$$

Równanie (81) jest podobne do równania (78) wynikają one bezpośrednio z termodynamicznej teorii potencjałów i wyrażają ogólne prawo podziału:

$$G_A = G - (\partial G : \partial \ln n_B)_T \quad (82)$$

gdzie G jest dowolnym parametrem, posiadającym w reakcjach izotermicznych charakter potencjału.

Zrózniczkujemy równanie (9) względem T ,

$$(\partial U_I : \partial T)_n = n_A C_{AC} + n_B C_{BC} - C_m \quad (83)$$

Z równań (83) i (79) wynika:

$$(\partial U_I : \partial T)_n = n_A (C_{AC} - C_{An}) + n_B (C_{BC} - C_{Bn}) \quad (84)$$

²⁵⁾ Z. physik. Chem. 83, 546, (1913).

²⁶⁾ $r_m = n_A r_{An} + n_B r_{Bn}$

²⁷⁾ $S_m = n_A S_{An} + n_B S_{Bn}$

²⁸⁾ Z. physik. Chem. 35, 129, (1900).

Różniczkując równanie (27) względem T otrzymamy:

$$(\partial U_I : \partial T)_n = n_A (\partial U_{AI} : \partial T)_n + n_B (\partial U_{BI} : \partial T)_n \quad (85)$$

Z równań (81), (84) i (85) wynika:

$$\begin{aligned} (\partial U_{AI} : \partial T)_n &= \sum C_{AC}; \\ (\partial U_{BI} : \partial T)_n &= \sum C_{BC}; \end{aligned} \quad (86)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \sum C_{AC} &= C_{AC} - C_m + (\partial C_m : \partial \ln n_B)_T; \\ \sum C_{BC} &= C_{BC} - C_m + (\partial C_m : \partial \ln n_A)_T. \end{aligned} \quad (87)$$

skąd

$$\begin{aligned} \Delta U_{AI} &= \int_0^t \sum C_{AC} dt; \\ \Delta U_{BI} &= \int_0^t \sum C_{BC} dt \end{aligned} \quad (88)$$

Równanie (88) możemy scałkować, o ile znamy:

$$C_{AC} = f(t); \quad C_{BC} = f(t), \quad C_m = f(n, t)$$

O ile znamy średnie wartości

$$C_{AC}, C_{BC}, C_m \text{ i } (\partial C_m : \partial n_A)_T,$$

w granicach temperatur $0^0 - t^0$, po scałkowaniu równania (88) otrzymamy:

$$\begin{aligned} \Delta U_{AI} &= \sum C_{A\acute{s}r} t; \\ \Delta U_{BI} &= \sum C_{B\acute{s}r} t. \end{aligned} \quad (89)$$

$$\Delta U_{AI} : \Delta U_{BI} = \sum C_{A\acute{s}r} : \sum C_{B\acute{s}r} \quad (90)$$

Prawo addytywności dla U_I słuszne będzie również w postaci:

$$\Delta U_I = n_A \Delta U_{AI} + n_B \Delta U_{BI} \quad (91)$$

Z równań (90) i (91) wynika:

$$\Delta U_I = \Delta U_{AI} \mu_A \quad (92)$$

gdzie

$$\mu_A = n_A \left(1 + n_B \sum C_{B\acute{s}r} : n_A \sum C_{A\acute{s}r} \right) \quad (93)$$

oraz

$$\Delta U_I = \Delta U_{BI} \mu_B \quad (94)$$

gdzie

$$\mu_B = n_B \left(1 + n_A \sum C_{A\acute{s}r} : n_B \sum C_{B\acute{s}r} \right) \quad (95)$$

Równanie Wreńskiego będzie słuszne również w postaci:

$$(\partial (\Delta U_I) : \partial n_A)_T = \Delta U_{AI} - \Delta U_{BI} \quad (96)$$

Łącząc równania (92), (94) i (96) otrzymamy:

$$(\partial (\Delta U_I) : \partial n_A)_T = \Delta U_I \delta \quad (97)$$

gdzie

$$\delta = 1 : \mu_A - 1 : \mu_B \quad (98)$$

Równanie (97) możemy scałkować w granicach składów n_1, n_2 , przyjmując $T = \text{const.}$

$$\begin{aligned} \int_{n_1}^{n_2} d \ln (\Delta U_I) &= \ln (\Delta U_{I_2} : \Delta U_{I_1}) = \\ &= \int_{n_1}^{n_2} \delta d n_A = x \end{aligned} \quad (99)$$

$$\Delta U_{I_2} = \Delta U_{I_1} e^x \quad (100)$$

x możemy określić z równań (87), (93), (95), (98), i (99).

$$\begin{aligned} x &= \int_{n_1}^{n_2} \{ [C_{A\acute{s}r} - C_{B\acute{s}r} - (\partial C_{m\acute{s}r} : \partial n_A)] : \\ & \quad (n_A C_{A\acute{s}r} + n_B C_{B\acute{s}r} - C_{m\acute{s}r}) \} d n_A. \end{aligned} \quad (101)$$

$C_{A\acute{s}r}, C_{B\acute{s}r}$ i $C_{m\acute{s}r}$ są to średnie ciepła właściwe cieczy A , cieczy B i roztworu w granicach temperatur $0^0 - t^0$.

VIII. Nowy dowód równania Kirchhoffa. Ciepło parowania składnika z roztworu.

Z równań (35), (36) i (27) wynikają następujące udziały parametrów składników A i B w termodynamicznym cieple reakcji U_u

$$U_{AU} = R T^2 \partial [\ln (p_A : f_A)]_n : \partial T - \gamma_A \quad (102)$$

$$U_{BU} = R T^2 \partial [\ln (p_B : f_B)]_n : \partial T - \gamma_B \quad (103)$$

gdzie

$$\gamma_A = A [V_{AC} f_A - d(V_{AC} f_A) : d \ln T] \quad (104)$$

$$\gamma_B = A [V_{BC} f_B - d(V_{BC} f_B) : d \ln T] \quad (105)$$

O ile w równaniach (102) i (103) zaniedbamy człony γ_A i γ_B , otrzymamy równanie Kirchhoffa: Widzimy więc że równanie Kirchhoffa wynika z równania na ciepło tworzenia się roztworu z dwóch składników (opartego na równaniu Helmholtza) i z podziału tego ciepła na udział w nim parametrów oddzielnych składników.

W rozdziale III podałam równanie (32) dla U_I

$$U_I = \aleph - T (\partial \aleph : \partial T)_n \quad (106)$$

w którym według równania (34)

$$\aleph = \aleph_0 + x \quad (107)$$

$$\aleph_0 = R T \ln [f_A : p_A]^{n_A} [f_B : p_B]^{n_B} \quad (108)$$

$$\begin{aligned} x &= A [n_A (P - f_A) V_{AC} + \\ & \quad + n_B (P - f_B) V_{BC} - (P - P_m) V_m] \end{aligned} \quad (109)$$

lub dzieląc x na udziały składników

$$x = n_A x_A + n_B x_B \quad (110)$$

więc

$$U_I = (\aleph_0 - \partial \aleph_0 : \partial \ln T) + (x - \partial x : \partial \ln T) \quad (111)$$

Jeżeli oznaczymy

$$\alpha = x - \partial x : \partial \ln T . . . (112)$$

to

$$\alpha = n_A (x_A - \partial x_A : \partial \ln T) + n_B (x_B - \partial x_B : \partial \ln T) = n_A \alpha_A + n_B \alpha_B . (113)$$

zatem

$$\alpha_A = x_A - \partial x_A : \partial \ln T . . . (114)$$

$$\alpha_B = x_B - \partial x_B : \partial \ln T . . . (115)$$

Z teorii potencjałów wynika

$$\begin{aligned} \partial \mathfrak{N} : \partial n_A &= \mathfrak{N}_A - \mathfrak{N}_B = \\ &= (\mathfrak{N}_{A_0} - \mathfrak{N}_{B_0}) + (x_A - x_B) . \end{aligned} (116)$$

oraz

$$\partial \mathfrak{N}_0 : \partial n_A = \mathfrak{N}_{A_0} - \mathfrak{N}_{B_0} . . . (117)$$

a ponieważ

$$\partial \mathfrak{N} : \partial n_A = \partial \mathfrak{N}_0 : \partial n_A + \partial x : \partial n_A . (118)$$

więc

$$\partial x : \partial n_A = x_A - x_B . . . (119)$$

$$x_A = x - \partial x : \partial \ln n_B . . . (120)$$

$$x_B = x - \partial x : \partial \ln n_A . . . (121)$$

Równania (120) i (121) przypominają równania wyrażające podział termodynamicznego ciepła mieszania (78), oraz podział ciepła właściwego roztworu na ciepła cząstkowe (81)

$$\begin{aligned} \alpha_A &= A \{ (P - f_A) V_{AC} - (P - P_m) V_m + \\ &+ \partial [(P - P_m) V_m] : \partial \ln n_B \} - A \partial \{ (P - \\ &- f_A) V_{AC} - (P - P_m) V_m + \partial [(P - \\ &- P_m) V_m] : \partial \ln n_B \} : \partial \ln T . . . (122) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_B &= A \{ (P - f_B) V_{BC} - (P - P_m) V_m + \\ &+ \partial [(P - P_m) V_m] : \partial \ln n_A \} - A \partial \{ (P - \\ &- f_B) V_{BC} - (P - P_m) V_m + \partial [(P - \\ &- P_m) V_m] : \partial \ln n_A \} : \partial \ln T . . . (123) \end{aligned}$$

Z równań (37) i (27), wynikają następujące udziały parametrów składników A i B w termodynamicznym ciepłe tworzenia się roztworu U_I .

$$U_{AI} = RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)]_n : \partial T + \alpha_A . (124)$$

$$U_{BI} = RT^2 \partial [\ln(p_B : f_B)]_n : \partial T + \alpha_B . (125)$$

α_A i α_B określają równania (122) i (123) O ile w równaniach (124) i (125) zaniedbamy człony α_A i α_B , to otrzymamy równanie Kirchhoffa, które otrzymaliśmy z równań (102) i (103) po odrzuceniu członów γ_A i γ_B .

$$U_A = RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)]_n : \partial T . (126)$$

$$U_B = RT^2 \partial [\ln(p_B : f_B)]_n : \partial T . (127)$$

Na postawie równań (124) i (20)

$$\begin{aligned} U_{AI} &= r_{An} - r_A = \\ &= RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)]_n : \partial T + \alpha_A \end{aligned} (128)$$

zatem

$$r_{An} = RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)]_n : \partial T + r_A + \alpha_A (129)$$

Z drugiej zasady termodynamiki wynika.

$$r_A = AT(V_{Af} - V_{AC}) df_A : dT . (130)$$

Stosując do par nasyconych prawa gazów doskonałych otrzymamy dokładne równanie Clausiusa i Clapeyrona:

$$r_A = RT^2 d \ln f_A : dT - \alpha_{Ar} . (131)$$

gdzie

$$\alpha_{Ar} = AV_{AC} df_A : d \ln T . . (132)$$

zatem

$$r_{An} = RT^2 \partial \ln p_A : \partial T_T + (\alpha_A - \alpha_{Ar}) (133)$$

$$\begin{aligned} \alpha_A - \alpha_{Ar} &= A \{ (P - f_A) V_{AC} - (P - P_m) V_m + \\ &+ \partial [(P - P_m) V_m] : \partial \ln n_B \} - A \partial \{ (P - \\ &- P_m) V_m - \partial [(P - P_m) V_m] : \partial \ln n_B \} : \partial \ln T - \\ &- A (P - f_A) dV_{AC} : d \ln T . . . (134) \end{aligned}$$

Człon α we wzorze na U_I powstał skutkiem założenia, że tak substraty jak i produkty reakcji znajdują się pod wspólnym ciśnieniem $P > f_A > P_m > f_B$. Założenie to zrobiliśmy, aby myślowy proces na modelu van't Hoffa upodobnić do procesów z jakimi przeważnie mamy do czynienia w laboratorium i w technice. Z termodynamicznego punktu widzenia założenie to nie jest konieczne, gdyż każdy zbiornik może być pod innym ciśnieniem, wówczas we wzorze na α zamiast wspólnego ciśnienia P występowałyby trzy różne ciśnienie P_1, P_2 i P_3 . O ile mieszanina znajduje się w temperaturze wrzenia, wówczas $P_m = P$. W tym przypadku składnik A nie może pod ciśnieniem P_m istnieć w stanie ciekłym, a więc wyprowadzenie wzoru na α dla temperatury wrzenia mieszaniny w założeniu, że wszystkie trzy zbiorniki na rycinie 2 znajdują się pod wspólnym ciśnieniem P_m byłoby skomplikowane i mało celowe. Dla tego też w celu obliczenia α dla temperatury wrzenia mieszaniny, aby móc stosować równanie Helmholtza, założmy, że:

$$\begin{aligned} P_1 - f_A &= df_A ; P_2 - f_B = df_B ; \\ P_3 - P_m &= dP_m \end{aligned}$$

W tym przypadku $\alpha \rightarrow 0$, a więc

$$U_{AI} = RT^2 \partial [\ln(p_A : f_A)] : \partial T . (135)$$

zatem

$$r_{An} = RT^2 \partial \ln p_A' : \partial T - AV_{AC} df_A : d \ln T (136)$$

Jeżeli temperatura wrzenia mieszaniny pod ciśnieniem P_m jest znacznie niższa od temperatury krytycznej składnika A, wówczas V_{AC} posiada wartość nie wielką, w tym przypadku możemy więc przyjąć, że

$$r_{An} = RT^2 \partial \ln p_A : \partial T . . (137)$$

Chwolson podał wzór na ciepło parowania składnika z roztworu

$$r_{An} = R T^2 \partial \ln p_A : \partial T - \\ - AV_{An} \partial p_A : \partial \ln T^{29}) \quad (138)$$

Jeżeli porównamy wzór Chwolsona z wyprowadzonym przez nas równaniem (136), dojdziemy do wniosku, że wzór Chwolsona nie jest termodynamicznie uzasadniony. Natomiast podany przez Chwolsona przybliżony wzór na ciepło parowania składnika z roztworu jest identyczny z równaniem (137).

IX. Termodynamiczne uzasadnienie prawa Doroszewskiego.

Badając ciśnienia cząstkowe składników w roztworach wody w alkoholu metylowym, alkoholu etylowym i alkoholu propylowym Doroszewski³⁰⁾ zauważył, że „stosunek ciśnień cząstkowych zarówno wody jak i odpowiedniego alkoholu w dwóch dowolnych temperaturach jest wielkością stałą i równa się stosunkowi prężności par nasyconych wody lub alkoholu w tych samych temperaturach, czyli, że zarówno woda, jak i alkohol zmieniają swoje ciśnienie cząstkowe w stosunku niezależnym od składu”. Na potwierdzenie prawa Doroszewski przytacza liczbowe wartości stosunku ciśnień cząstkowych dla alkoholu i wody. Empiryczne prawo Doroszewskiego możemy wyrazić następującym równaniem:

$$f_{A_2} : f_{A_1} = (p_{A_2} : p_{A_1})_n = \text{const} \quad (138)$$

We wzorze tym oznaczają: f_{A_1} prężność pary nasyconej cieczy A w temperaturze T_1 , p_{A_1} ciśnienie cząstkowe składnika A w mieszaninie w tej samej temperaturze. Analogicznie f_{A_2} i p_{A_2} oznaczają te same wartości dla temperatury T_2 .

W rozdziale VIII wyprowadziłam równanie Kichhoffa z poprawkami na U_{Au} (102). i U_{AI} (124).

$$U_{Au} = R T^2 \partial [\ln (p_A : f_A)]_n : \partial T - \gamma_A \quad (139)$$

$$U_{AI} = R T^2 \partial [\ln (p_A : f_A)]_n : \partial T + \alpha_A \quad (140)$$

Równania (104) i (123) określają γ_A i α_A . Całkując równania (139) i (140) w granicach temperatur T_2 i T_1 otrzymamy poprawione równanie Doroszewskiego.

$$(p_{A_2} : p_{A_1})_n = e^z (f_{A_2} : f_{A_1}) \quad (141)$$

$$z = (1 : R) \int_{T_1}^{T_2} [(U_{AI} - \alpha_A) : T^2] dT = \\ = (1 : R) \int_{T_1}^{T_2} [(U_{Au} + \gamma_A) : T^2] dT \quad (142)$$

Ponieważ α_A i γ_A , jako funkcje objętości molowych cieczy, posiadają w temperaturach znacznie niższych od temperatur krytycznych danych cieczy, wartości niewielkie w porównaniu z U_{AI} i U_{Au} (126) zatem możemy je pominąć i przyjąć, że

$$U_{AI} = U_{Au} = U_A$$

a wtedy

$$z = (1 : R) \int_{T_1}^{T_2} (U_A : T^2) dT = \\ = (U_{A \delta r} : R) (\Delta T : T_1 T_2) \quad (143)$$

Jeżeli porównamy równanie (141) z równaniem (138), dojdziemy do wniosku, że równanie (138) będzie termodynamicznie uzasadnione jedynie, gdy $z=0$, czyli gdy:

1) $U_A \cong 0$ tj. gdy ciecie mieszają się bez wyraźnego efektu cieplnego,

2) gdy wyraz $(\Delta T : T_1 T_2)$ posiada wartość nieznaczną. Odchylenia od prawa Doroszewskiego będą tym większe, im większe będzie ciepło mieszania, oraz im większa będzie różnica temperatur $(T_2 - T_1)$.

Całkując równanie (133) otrzymamy:

$$(p_{A_2} : p_{A_1})_n = e^y \quad (144)$$

$$y = (1 : R) \int_{T_1}^{T_2} [(r_{An} - \alpha_A + \alpha_{Ar}) : T^2] dT \quad (145)$$

Jeżeli zamiast równania (133), scałkujemy uproszczone równanie (137), to

$$y = (1 : R) \int_{T_1}^{T_2} (r_{An} : T^2) dT = r_{An \delta r} (\Delta T : T_1 T_2) \quad (146)$$

Równania (141) i (144) posiadają znaczenie ogólne, są słuszne dla wszelkich roztworów podczas gdy równanie Doroszewskiego (141) ustalone zostało empirycznie tylko dla roztworów wodnoalkoholowych.

Oprócz empirycznego prawa Doroszewskiego istnieje szereg równań, pozwalających obliczyć ciśnienia cząstkowe składników, jak np. równanie Margulesa³¹⁾.

$$p_A = f_A n_A^{\alpha_0} e^{\alpha_1 n_B + \frac{\alpha_2}{2} n_B^2 + \frac{\alpha_3}{3} n_B^3 + \dots} \quad (147)$$

gdzie α są to stałe. Doroszewski zaznacza, że dla alkoholu i wody można je uważać za niezależne od temperatury.

Poprawione równanie Doroszewskiego możemy napisać w następującej postaci:

$$p_A = f_A e^{z+\alpha}; \quad e^\alpha = p_{A_0} : f_{A_0}$$

f_{A_0} i p_{A_0} są to prężność pary nasyconej i ciśnienie cząstkowe danego składnika w dowolnej temperaturze. Oznaczmy

$$e^x = n_A^{\alpha_0} \quad (148)$$

²⁹⁾ Chwolson. Fizyka t. III str. 697.

³⁰⁾ Doroszewski Fizyczno-chemiczne własności roztworów wodno-alkoholowych (ros) Moskwa 1912, str. 97—99.

³¹⁾ Doroszewski: Fizyczno-chemiczne własności roztworów str. 91.

wówczas

$$p_A = f_A e^x e^{a+z-x} = f_A n_A^{\alpha_0} e^{a+z-x} \quad (149)$$

Jeżeli porównamy równanie (148) z równaniem (149), to dojdziemy do wniosku, że

$$z - x = z - \alpha_0 \ln n_A = \phi(n_A, T) \quad (150)$$

Założenie, że w równaniu Margulesa α jest niezależne od temperatury, jest niesłuszne.

W pracy Herzfelda i Heitlera pt. *Prężności pary i rozpuszczalność roztworów dwuskładnikowych*³²⁾, podany został wzór na prężność pary roztworu dwuskładnikowego:

$$P = p_A x e^{-(\lambda:RT)(1-x)^2} + p_B (1-x) e^{-(\lambda:RT)x^2} \quad (151)$$

Równanie to, wyrażone naszymi symbolami, możemy napisać w następującej postaci:

$$P_m = f_A n_A e^{-(\lambda:RT)n_B^2} + f_B n_B e^{-(\lambda:RT)n_A^2} \quad (152)$$

We wzorze tym λ oznacza ciepło parowania, przypuszczam, że jest to ciepło parowane roztworu, gdyż autorzy zaznaczają, że winno być λ_{AB} .

Czy równanie (151) jest termodynamicznie uzasadnione, nie wiem, z omawianej pracy trudno było mi się zorientować. Przypuszczam, że praca ta jest skrótem pracy obszerniejszej, na którą jednak autorzy się nie powołują. Istnieje jeszcze szereg empirycznych metod i wzorów, pozwalających obliczyć bądź to ciśnienia cząstkowe składników, bądź też prężność pary mieszaniny, które ze względu na ich empiryczny charakter pomijam.

Na zakończenie uważam za swój miły obowiązek podziękować Panu Profesorowi Inż. Czesławowi Grabowskiemu za Jego pomoc naukową, wyrażoną w licznych wskazówkach, oraz cennych uwagach krytycznych, udzielanych mi szczerze podczas opracowywania niniejszego tematu. Również składam podziękowanie Panu Profesorowi Dr Wojciechowi Świętosławskiemu za Jego cenne uwagi i nader życzliwe ustosunkowanie się do mojej pracy.

Zestawienie wyników

Posługując się zmodyfikowanym modelem van't Hoffa, pojęciami o pracy technicznej i entalpii i termodynamiczną teorią potencjałów:

1) ustalono nowy wzór na pracę zewnętrzną dyfuzji ciekłego składnika w roztworze;

2) wyprowadzono na podstawie termodynamicznej teorii potencjałów równania stanowiące podstawę równań Duhema i Wrewskiego i wykazano, że między tymi równaniami istnieje ścisła współzależność;

3) niezależnie od teorii potencjałów, wyprowadzono na modelu van't Hoffa znane równania Duhema i Wrewskiego oraz kilka nowych analogicznych równań;

4) ustalono dwa wzory na ciepło powstawania roztworu z dwóch cieczy dla dwóch przypadków, a) gdy ciepło to jest algebraiczną sumą entalpii absolutnych substratów i produktów i b) gdy jest sumą odpowiednich absolutnych energii wewnętrznych;

5) określono ciepło mieszania ciekłego składnika z roztworem w procesie nieodwracalnym;

6) wyprowadzono równanie wyrażające prawo podziału funkcji termodynamicznych posiadających charakter potencjałów i na tej podstawie podzielono termodynamiczne ciepło tworzenia się roztworu oraz ciepło właściwe roztworu na ciepła cząstkowe;

7) opracowano nową metodę wyprowadzenia równania Kirchhoffa na ciepło dolewania składnika do roztworu, przy czym okazało się, że do równania tego należy wprowadzić pewną poprawkę;

8) ustalono nowy poprawiony wzór na ciepło parowania składnika z roztworu;

9) podano termodynamiczny dowód prawa, które Doroszewski wyprowadził na podstawie swych doświadczeń dla roztworów wodnoalkoholowych z dowodu tego wynika, że prawo to po wprowadzeniu poprawki termodynamicznej posiada charakter ogólny oraz wyprowadzono nowe równanie, wyrażające podobnie jak i prawo Doroszewskiego stosunek ciśnień cząstkowych składnika w roztworze w dwóch dowolnych temperaturach.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Grundlagen der Thermodynamik der Lösungen im Lichte des van't Hoff'schen Modells.

Unter Benutzung des von Prof. Czesław Grabowski abgeänderten van't Hoff'schen Modells, sowie der Begriffe der technischen Arbeit und der Enthalpie wie auch der thermodynamischen Potentialtheorie bringt die Verfasserin folgendes:

1) Ein neuer Ausdruck wird gegeben für die äussere Arbeit der Diffusion eines flüssigen Bestandteils in einer Lösung.

2) Aus der thermodynamischen Potentialtheorie wird eine Gleichung abgeleitet, welche die Grundlage für die beiden Gleichungen von Duhem und von Wrewski ergibt. Dabei wird, gezeigt dass zwischen den genannten beiden Gleichungen gegenseitige Abhängigkeit besteht, indem

³²⁾ Z. Elektrochem., 31, 536 (1925).

immer, wenn für einen beliebigen Parameter einer dieser beiden Sätze bewiesen wird, dann auch der andere Satz, für diesen Parameter gleichfalls zu Recht besteht.

3) Aus dem van't Hoff'schen Modell wird, (ohne Berücksichtigung der Theorie der thermodynamischen Potentiale), eine Ableitung dieser beiden bekannten Gleichungen von D u h e m und von W r e w s k i, sowie einer ganzen Reihe neuer analoger Gleichungen gegeben.

4) Zwei Ausdrücke für die Wärmetönung, die bei der Bildung einer Lösung aus zwei Flüssigkeiten in Erscheinung tritt, werden abgeleitet. Jeder der beiden Ausdrücke gilt für einen der beiden folgenden Fälle: a) wenn diese Wärme die algebraische Summe aus den absoluten Enthalpien der Reagenten und Produkte darstellt, b) wenn dieselbe gleich der Summe der entsprechenden, absoluten, inneren Energien ist.

5) Die Mischungswärme wird bestimmt, welche in einem irreversiblen Vorgang der Vermischung eines flüssigen Bestandteils mit der Lösung entsteht.

6) Eine Gleichung wird abgeleitet, welche dem Verhilungsgesetz von thermodynamischen Funktionen, die den

Charakter von Potentialen tragen, Ausdruck gibt. Auf Grund dieser Gleichung werden die thermodynamische Bildungswärme von Lösungen sowie die spezifische Wärme der Lösung in partielle Wärmen aufgelöst.

7) Ein neuer Weg zur Ableitung der Gleichung von Kirchhoff, für die beim Hinzufügen eines flüssigen Bestandteils zur Lösung entstehende Wärme, wird angegeben, wobei es sich zeigt, dass eine gewisse Korrektur dieser Gleichung notwendig ist.

8) Ein neuer verbesserter Ausdruck für die Verdampfungswärme eines flüssigen Bestandteils aus der Lösung wird angegeben.

9) Der vom Doroszewski, aus Versuchen über wässrige Alkohol-Lösungen, abgeleitete Satz, wird thermodynamisch bewiesen und auf Grund dieser Ableitung gezeigt, dass dieser Satz, nach Einführung einer thermodynamischen Korrektur, allgemeinen Charakter besitzt. Es wird daraufhin eine neue Gleichung entwickelt, welche ähnlich wie der Satz von Doroszewski das Verhältnis der Partialdrucke des Bestandteils in der Lösung bei zwei beliebigen Temperaturen ausdrückt.

Odbarwienie naturalnych żywic ekstrahowanych¹⁾

Sur la décoloration des résines naturelles d'extraction

Inż. KAZIMIERZ HOŁOWIECKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węgla Aktywnego

Komunikat 95²⁾

Nadeszło 11 grudnia 1937

Wiele żywic naturalnych, otrzymanych różnymi metodami, posiada mniej lub więcej ciemne zabarwienie. Fakt ten utrudnia, a czasami uniemożliwia zastosowanie ich w przemysłach, które, j. np. przemysł lakierniczy lub papierniczy, wymagają jaśniejszych gatunków. Fabryki, pracujące metodami ekstrakcyjnymi, radzą sobie czasami, stosując specjalne sposoby ekstrakcji, niezawsze jednak z powodzeniem.

Prawie wszystkie żywice ekstrahowane, dają się uszlachetnić drogą odpowiedniego odbarwienia lub bielenia. Istnieje szereg metod pozwalających na przeprowadzenie tych operacji. Do rozwinięcia i opracowania tych metod przyczyniły się najwięcej amerykańskie wytwórnie *Hercules Powder Comp.* w Wilmington (USA) oraz *Newport Industries-Inc.* w Milwaukee (USA).

Ogólna charakterystyka metod odbarwienia i bielenia żywic.

Metody te są bardzo różne. Dzieje się to dla tego, że pod nazwą „żywica” rozumiemy

olbrzymią grupę wieloskładnikowych mieszanin, które chemicznie różnią się między sobą bardzo znacznie, a tylko pewne cechy fizyczne spowodowały zaliczenie ich do jednej wspólnej grupy żywic. Sposoby, jakie rozwinięły się z biegiem czasu, można podzielić na trzy główne grupy:

A) mechaniczne, B) chemiczne, C) fizykochemiczne.

Rentowność ich zależy od zapotrzebowania jaśniejszych gatunków żywic i ich ceny, od uprzemysłowienia kraju, ceny środka czyszczącego i od warunków lokalnych.

A. **Metody mechaniczne**, stosuje się w celu oczyszczenia powierzchni żywic środkami mechanicznymi.

B. **Metody chemiczne** opierają się na reakcjach utlenienia, redukcji lub innych, których mechanizm dziś jeszcze jest

¹⁾ W pracy niniejszej korzystano z artykułów: Dr. Anhagen: *Farbe u. Lack* 523 i 532 (1933). B. Fischer: *Farbe u. Lack*. 209 i 219 (1936).

²⁾ Referat wygłoszony 2 maja 1937 na I Zjeździe Inżynierów Chemików R. P. w Warszawie.

nieznany. Jako odczynników używa się połączeń a) organicznych, jak: fenole (rezorcyna), oraz b) nieorganicznych, jak: kwasów, ługów i soli. Zaletą ich jest niewielki koszt i łatwe wykorzystanie produktów odpadkowych. Wadą zaś jest chemiczne oddziaływanie na żywice, oraz korozja aparatury. Mechanizm odbarwiania lub bielenia tymi środkami nie zawsze daje się poznać, dla tego trudno czasami przewidzieć, czy dana metoda będzie skuteczna.

a) Metody odbarwiania środkami organicznymi:

1) *Metoda odbarwiania kwasem szczawiowym*: W celu uwolnienia kalafonii od silnie barwiących połączeń żelaza, działa się wedle patentu amerykańskiego *Newport Co*³⁾ na stopioną lub rozpuszczoną żywicę stałym sproszkowanym kwasem szczawiowym lub cytrynowym na gorąco w ilościach do 3%. Tworzą się przy tym bezbarwne związki żelaza.

Podobny sposób odbarwiania żywic podaje H. Gillet⁴⁾.

2) *Metody fenolowe*: Tutaj do odbarwiania żywic, w szczególności ekstrahowanych, jak np. kalafonia—stosuje się fenol, jego homologi lub rezorcynę. *Hercules Powder Co*, stosuje roztwory fenoli z małą ilością wody; roztworami tymi działa na 15% roztwór żywic w eterze naftowym⁵⁾. Wedle patentów amerykańskich stosuje się roztwory fenolu zakwaszone kwasem szczawiowym⁶⁾. Inny sposób, który ma zastosowanie na wielką skalę do odbarwiania prawie wszystkich żywic (kalafonii w szczególności), polega na mieszaniu rezorcyny (25%) z ogrzanym roztworem żywicy w eterze naftowym⁷⁾. Po ostudzeniu opada rezorcyna z zanieczyszczeniami. Podobnie można stosować 90% roztwory wodne rezorcyny. Metoda rezorcynowa rozwinęła się w ostatnich latach ogromnie i dziś posiada szereg odmian zastrzeżonych patentami⁸⁾. Odbarwianie re-

zorcyną jest najprawdopodobniej skutkiem działań redukcyjnych i rozkładowych równocześnie⁹⁾.

3) *Inne metody odbarwiania środkami organicznymi*: Nadmienić tu należy, że istnieją metody odbarwiania środkami, które nie wywierają żadnego dokładnie określonego działania utleniającego lub redukcyjnego, jak wielowodorotlenowe alkohole np. glikol lub gliceryna.

b) Metody odbarwiania środkami nieorganicznymi.

Liczna jest ilość środków nieorganicznych stosowanych do odbarwiania żywic. W zetknięciu z roztworami żywicznymi wprowadza się np. ciała utleniające (J_2 , Cl_2 itp), redukujące (SO_2 itp.), alkaliczne ($(NH_3$, $NaOH$), kwaśne (H_2SO_4), oraz inne j.np. $NaCl$, BF_3 .

1) *Odbarwianie środkami utleniającymi*: Jako przykład służyć może odbarwianie wolnymi chlorowcami. Wprowadza się gazowy Cl_2 do roztworu benzynowego żywicy¹⁰⁾. Po utworzeniu się osadu odfiltrowuje się część benzynową i poddaje końcowej rafinacji substancjami adsorbującymi. Powyższy cel daje się osiągnąć przez dodatek wolnego jodu (0,1%) do żywicy w 150—300°¹¹⁾.

2) *Odbarwianie środkami redukcyjnymi*: Szczególnie aktywnym odczynnikiem jest płynny SO_2 . Działa się nim pod ciśnieniem na żywice rozpuszczone w destylatach naftowych j. np. benzynie, eterze naftowym¹²⁾. Działanie jego jest częściowo redukcyjne, częściowo ekstrakcyjne. E. Fischer opisuje inne jeszcze metody odbarwiania środkami redukcyjnymi¹³⁾.

3) *Inne sposoby odbarwiania środkami nieorganicznymi*: Zasluguje tu na uwagę metoda P. Ruffiniego¹⁴⁾. Kalafonię stopioną skłóca się i gotuje z roztworem wodnym $NaCl$. Również inne chlorki metaliczne znajdują tu zastosowanie, j.np. chlorki Sn^{IV} , Al , Zn itp. *Hercules Powder*¹⁵⁾, przed destylacją próżniową traktuje żywice 0,3—1% $B(OH_3)$, B_2O_3 lub boraksu.

3) Pat. amer. 1881893 (1929), podobnie pat. amer. 1959564 (1930).

4) Pat. franc. 684873.

5) Pat. amer. 1800834.

6) Pat. amer. 1757588 (1928).

7) Pat. amer. 1810170, pat. franc. 657945.

8) E. Fischer. Farbe u. Lack 210 (1936). Pat. niem. 523938 (1928), oraz pat. amer. 1791633 (1927), 1810170 (1927), 1810222 (1927), 1901626 (1930) i 1990367 (1932), dalej pat. franc. 657945 (1928) i pat. szwed. 82371 (1928).

9) Dr. Anhangen—Farbe u. Lack 532 (1933).

10) Pat. kanad. 272392 (1926).

11) Pat. amer. 1957788 (1929).

12) Pat. amer. 1715087 (1926) i pat. holen. 21317 (1928).

13) E. Fischer. Farbe u. Lack 210 (1936).

14) ref. Chem. Zentr. 1935, II, 132.

15) Pat. amer. 1852245.

Ze sposobów polecających pracę alkaliami godne uwagi są: metoda amoniakalna i lugowa.

Wspomnieć należy jeszcze o nowej metodzie odbarwiania żywic sosnowych, stosowanej przez firmę, *Columbia Naval Stores Co*¹⁶⁾, która dla wyjaśnienia żywicy rafinuje roztwór jej w gazolinie kwasem siarkowym. Tak otrzymana żywica posiada prócz jaśniejszej znacznie barwy, podwyższony punkt topliwości, oraz większy średni ciężar cząsteczkowy. Bardzo ciekawą metodę opracowała *I.G. Farbenindustrie*¹⁷⁾. Polega ona na działaniu gazowego fluorku boru, który wprowadza się do roztworu żywicy w czterochlorku węgla lub innym odpowiednim rozpuszczalniku.

C. Metody fizykochemiczne.

Szczególnie szerokie zastosowanie znajdują fizykochemiczne metody odbarwiania oparte na: a) selektywnej rozpuszczalności, b) selektywnej adsorpcji, oraz c) metody destylacyjne, fotochemiczne i elektrolityczne. Zaletą tych metod jest mała korozja urządzeń a przy odpowiedniej pracy także małe straty żywicy; wadą zaś jest to, że rentowność procesu jest wybitnie zależna od warunków lokalnych.

a) Metody odbarwiania oparte na selektywnej rozpuszczalności.

Korzysta się tutaj z różnej rozpuszczalności żywicy i ciał barwnych w wielu rozpuszczalnikach przeważnie organicznych. Bodaj że najważniejszą grupę stanowią metody, oparte na własnościach rozpuszczających furfurołu, który służy do wymywania substancji ciemno zabarwionych. Ponieważ furfuroł otrzymuje się w Ameryce na wielką skalę z odpadków celulozowych, jako produkt uboczny więc metody te mają zastosowanie na wielką skalę techniczną. W ten sposób oczyszczają i rozjaśniają kalafonię. Wedle *E. Fischera*¹⁸⁾ poza furfurolem są stosowane i inne rozpuszczalniki, jak alkohol

furanowy²⁰⁾, anilina²¹⁾, chlorhydryna²²⁾ itp. dalej mieszaniny dwuskładnikowe rozpuszczalników, jak czterochlorek węgla—woda²³⁾, benzol-alkohol, trzyskładnikowe j.np. benzol-alkohol-woda. Z nieorganicznych rozpuszczalników stosowanym bywa płynny SO_2 pod ciśnieniem²⁴⁾. Pewną odmianą metod rozpuszczalnikowych, są sposoby, w których barwnik zostaje wytracony przez rozcieńczenie rozpuszczalnikiem²⁵⁾. Wymienić należy też niskowrzące węglowodory (poniżej 15⁰) takie jak propan, butany itp, którymi można oczyścić żywice w 60⁰²⁶⁾.

*Hall*²⁷⁾ uważa, że ciemne zabarwienie kalafonii, pochodzi od połączeń węglowodanów z ciałami żywicznymi. Ciała te rozkładają się przy destylacji żywicy dając produkty bardzo ciemne. Połączenia te rozpuszczają się w wodzie i dlatego przez wymycie żywicy gorącą wodą (95⁰) można je usunąć i otrzymać jaśniejsze gatunki kalafonii.

b) Metody odbarwiania środkami adsorbcyjnymi: Na zjawisku selektywnej adsorpcji oparty jest cały szereg metod odbarwiania żywicy, wedle których stosuje się różne środki odbarwiające, jak węgle aktywne, ziemie odbarwiające naturalne i sztuczne, ziemie krzemkowe, krzemionka oraz ich mieszaniny. Wiele żywicy utleniających się w czasie odbarwiania trzeba chronić przed dostępem powietrza. Można np. z wielkim powodzeniem stosować gazy obojętne, jak CO_2 , N_2 itp. Wybór rozpuszczalnika oraz temperatury odbarwienia musi być w każdym poszczególnym przypadku dobrany tak, by raz pochłonięte ciała barwne nie przechodziły ponownie do roztworu, co zdarza się, gdy proces odbarwiania prowadzi się dość długo. W niektórych metodach odbarwiania nie stosuje się rozpuszczalników, lecz odbarwia się stopione żywice²⁸⁾.

Stosowane są dwa rodzaje postępowania: a) sposób mieszalnikowy, b) filtracyjny (warstwowy).

²⁰⁾ Pat. amer. 1715084 (1926).

²¹⁾ Pat. amer. 1715083 (1926).

²²⁾ Pat. amer. 1715086.

²³⁾ Pat. franc. 716282 (1931).

²⁴⁾ Pat. holend. 21192 i pat. amer. 1715084.

²⁵⁾ Pat. niem. 424031 (1924).

²⁶⁾ Pat. amer. 1806973.

²⁷⁾ *Hall*, Ind. Eng. Chem. **29**, 637 (1937). Streszczenie: *Przegląd Chem.* **1**, 277 (1937).

²⁸⁾ *Autrey*, pat. amer. 1559399.

¹⁶⁾ Pat. amer. 2017866 (1930).

¹⁷⁾ Pat. niem. 564897 (1931).

¹⁸⁾ Pat. franc. 621411 i pat. amer. 1715085; bliższe dane: *H. E. Keiser* i *R. S. Hancock*. *Ind. Eng. Chem.* **22**, 446 (1930).

¹⁹⁾ *E. Fischer*: l. c.

W pierwszym przypadku, w celu odbarwienia żywicy suspenduje się w jej roztworze odpowiednią ilość adsorbensu. W drugim przypadku, filtruje się na urządzeniach filtrujących przez warstwy ciał odbarwiających²⁹⁾. Oczywiście, że w ostatnim przypadku efekt odbarwienia zależy od czasu styku roztworu żywicy z warstwą adsorbensu, tj. od szybkości filtracji. Optimum temperatur reakcji leży pomiędzy 60—100°. Często stosuje się odbarwanie węglem aktywnym lub ziemiemi odbarwiającymi, jako ostatni etap oczyszczania np. po odbarwieniu chemicznym.

c) Inne metody fizyko-chemiczne: Destylacja w próżni z parą wodną również znajduje zastosowanie w technice oczyszczania i odbarwienia żywic. Wedle E. F. i s c h e r a³⁰⁾ na podobnej zasadzie opiera się np. sposób *Mibaco*. Podobnie dłuższe ogrzewanie w próżni przyczynia się do rozjaśnienia kalafonii, lub innych żywic. Również metody fotochemiczne mają zastosowanie w tej dziedzinie, np. sposób bielenia na słońcu.

Wielka liczba sposobów odbarwania żywic świadczy o tym, że proces odbarwania, i bielenia żywic jest problemem dotychczas należycie nierozwiązanym.

Metoda Chemicznego Instytutu Badawczego

W Chemicznym Instytucie Badawczym opracowano metodę odbarwania kalafonii ekstrahowanej w zastosowaniu do surowców i produktów krajowych.

Metoda ta oparta jest na wyzyskaniu własności odbarwiających dwuskładnikowych mieszanin adsorbensów (np. ziemi odbarwiającej i węgla aktywnego), które wykazują dodatnie odchylenia od prawa addytywności.

Badania wykazały, że stosunkowo najlepsze wyniki uzyskuje się, stosując mieszaniny o składzie ca 75% ziemi odbarwiającej i 25% węgla odbarwiającego³¹⁾. Jednakże, ze względu na wysoką cenę węgla aktywnego,

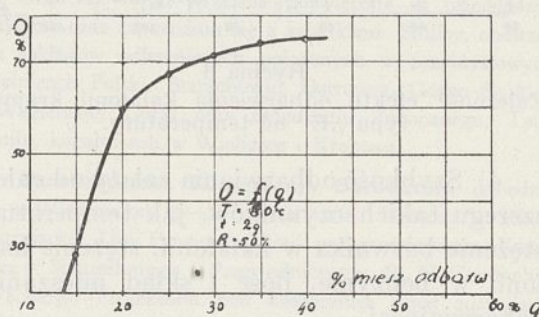
użyto mieszaninę adsorbensów o składzie 95% ziemi odbarwiającej i 5% węgla odbarwiającego bez wielkiej szkody dla odbarwienia.

Specjalne znaczenie przy odbarwianiu kalafonii ekstrahowanej posiada dobór odpowiedniego rozpuszczalnika. Zbadano szereg rozpuszczalników, z których najlepszymi okazały się: czterochlorek węgla oraz benzyna zawierająca około 15% pentanu (np. benzyna lotnicza). Ostatni rozpuszczalnik jako stosunkowo tani, najlepiej nadaje się do tego celu.

Proces odbarwania kalafonii ekstrahowanej prowadzić należy z uwzględnieniem szeregu czynników fizyko-chemicznych takich jak: stężenie barwnika w kalafonii, stężenie kalafonii w rozpuszczalniku, temperatura, szybkości reakcji odbarwania, wpływ ciał obcych itp.

Z przeprowadzonych badań dadzą się wyciągnąć następujące wnioski:

1) Efekt odbarwienia zależy od stężenia ciała barwnego w kalafonii oraz od ilości użytej mieszaniny adsorbensów. Początkowo odbarwanie jest znaczniejsze, później coraz mniejsze (rycina 1).



Rycina 1

Zależność efektu odbarwienia kalafonii krajowej typu „E” od ilości użytej mieszaniny odbarwiającej.

2) Stężenie kalafonii w rozpuszczalniku jest ważne ze względu na mechanizm reakcji. Zbyt wielkie stężenie utrudnia zwilżenie powierzchni adsorbensa, zbyt niskie zmniejsza koncentrację substancji barwnych i utrudnia ich pochłanianie (rycina 2).

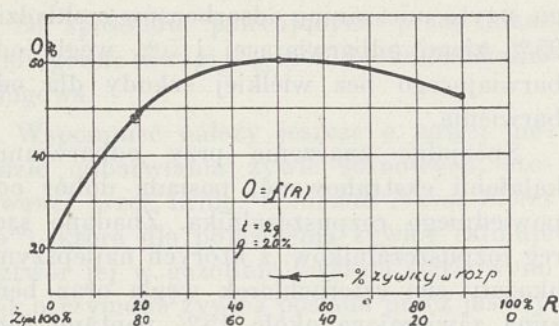
Najlepsze wyniki uzyskano dla roztworów zawierających około 50% kalafonii w rozpuszczalniku.

3) Optymalna temperatura reakcji waha się w granicach 65—90°. Temperatura zbyt

²⁹⁾ Pat. amer. 1905493 (1930).

³⁰⁾ Farbe u. Lack. 219, (1936).

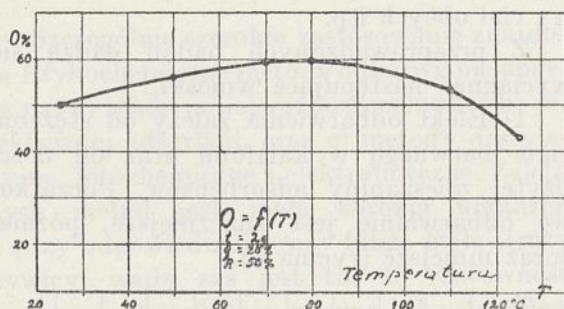
³¹⁾ Do doświadczeń używano węgla aktywnego odbarwiającego otrzymanego w Ch. I. B., ziemi odbarwiającej „Supersileton”, wyrobu Śląskich Zakładów, Koksowni w Katowicach—oraz ziemi odbarwiającej, otrzymanej w Ch. I. B. przez aktywację krajowych bentonitów.



Rycina 2

Zależność efektu odbarwienia od stężenia kalafonii w rozpuszczalniku.

niska przedłuża czas odbarwiania, za wysoka działa szkodliwie, najprawdopodobniej z powodu ponownego wydzielania już pochłoniętej substancji barwnej do roztworu (rycina 3).



Rycina 3

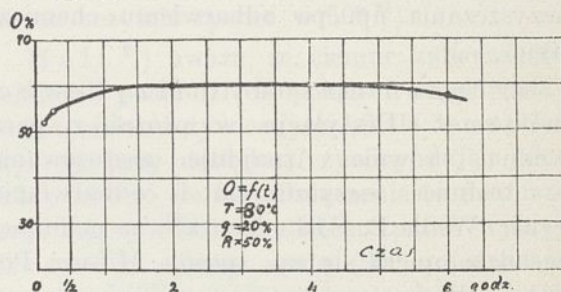
Zależność efektu odbarwienia kalafonii krajowej typu „E” od temperatury.

4) Szybkość odbarwiania zależy od całego szeregu takich czynników, jak temperatura, stężenie barwnika w kalafonii, stężenie kalafonii w benzynie, ilość i skład mieszaniny odbarwiającej.

Wielki wpływ na szybkość odbarwiania wywiera sposób dawkowania mieszaniny odbarwiającej. Stosując całą ilość mieszaniny od razu, nie wykorzystujemy w pełni zdolności odbarwiających mieszaniny, lecz czas odbarwiania jest krótki i wynosi tylko ok. 1/2 godziny. Stosując dawkowanie mieszaniny adsorbensów porcjami, prowadzimy proces znacznie ekonomiczniej, lecz czas reakcji dla każdej porcji wynosi 1/2 godziny, co znacznie przedłuża trwanie całego procesu odbarwiania. Np. stosując dawkowanie mieszaniny odbarwiającej w 4-ch porcjach—za najlepszy czas reakcji, należy przyjąć 2 godziny (rycina 4).

Reakcję odbarwienia prowadzi się tak, by pary rozpuszczalnika stanowiły ochronę roztworu przed zetknięciem z powietrzem. Szkodliwe działanie wywiera obecność wody, która, dodana np. w większej ilości, może zupełnie zahamować reakcję. Roztwór odbarwionej żywicy zostaje odciągnięty od osadu, a rozpuszczalnik odpędzony. Gorącą żywicę do czasu ostygnięcia należy chronić przed zetknięciem z powietrzem.

Wyniki odbarwienia przedstawiają się następująco:



Rycina 4

Zależność efektu odbarwienia od czasu trwania reakcji odbarwienia.

Typ kalafonii surowej ³²⁾	Typ kalafonii po odbarwieniu	Ilość użytej mieszaniny odbarwiającej ³³⁾ w % wagowych kalafonii
E	J-K	20 = 19 z + 1 w.
E	W. W.	30 = 28,5 z + 1,5 w.

Ziemie odbarwiające próbowano zastąpić bentonitami krajowymi, aktywowanymi metodą Ch. I. B. z dobrym wynikiem. Mieszaninę użytą można regenerować, ekstrahując ją gorącym alkoholem. Otrzymuje się zdatny do ponownego użytku adsorbens obok resztek ciemnej kalafonii.

SUMMARY

1) A comparison of various methods of decolorizing rosins and particularly extracted rosins, has been presented.

2) A method of decolorizing extracted rosins, which was worked out at the Chemical Research Institute in Warsaw, having a particular view to the use of available Polish raw materials and products, has been described. This method is based upon:

a) The application of deviations from the law of additivity of decolorizing power, in case of the mixtures of the two adsorbing agents such as charcoal and decolorizing earth.

³²⁾ Wzorowane według skali amerykańskiej.

³³⁾ Przez „z” oznaczono ziemię odbarwiającą „Supersileton”, zaś przez „w” węgiel aktywny odbarwiający „Ch. I. B.”.

b) The selection of a suitable solvent as, for example, gasoline containing about 15 percent of pentane.

c) The proper selection of concentration of the rosin in the solution.

d) The application of individual amounts of the decolorizing mixture, which depend upon the intensity of hue of the rosin before and after the decolorizing by the gradual addition of the adsorbing mixture.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Konferencja Technologji Kauczuku. Między 23 a 25 maja 1938 roku, odbędzie się w Londynie Światowa Konferencja Technologji Kauczuku, pod protektoratem Instytutu Przemysłu Kauczukowego (*The Institution of the Rubber Industry*).

Rada Instytutu Technologji Kauczuku już od szeregu lat usiłowała zorganizować światowy zjazd, w celu przedyskutowania całego szeregu palących problemów.

Dział Kauczukowy Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego zgłosił udział w pracach Konferencji, National Bureau of Standards również wysłał delegację.

Pożądane jest, aby materiały zgłoszone na zjazd były oryginalne i miały znaczenie praktyczne. Uczestnicy zjazdu będą mieli okazję nie tylko wysłuchania szeregu ciekawych referatów oraz udziału w dyskusji, lecz również będą mogli zwiedzić szereg fabryk wyrobów kauczukowych, laboratoriów badawczych fabrycznych i naukowych.

W celu ożywienia konferencyj naukowych, Komitet Organizacyjny wyznaczył dla każdej sekcji specjalistę (*General Reporter*), którego obowiązkiem będzie wyciągnąć z każdego referatu najważniejsze punkty do dyskusji. Streszczenia referatów ukażą się na długo przed zjazdem, aby uczestnicy już uprzednio mogli się zapoznać z treścią referatów, co pozwoli zaoszczędzić wiele czasu i umożliwi rozszerzenie dyskusji.

Na Konferencji tej, Anglicy w sposób właściwy rasie anglosaskiej, przypuszczają „generalny atak” na pewną grupę problemów, aby najlepsze mózgi zebrane na zjeździe z całego świata, definitywnie rozwiązały palące kwestie i dały trwałe podstawy dalszego postępu w tej dziedzinie wiedzy. Dlatego też program zjazdu podzielony został na dwie części, z których ważniejsza jest symposium o metodach ulepszenia i sposobach oceny trwałości gumy.

Aby zbytnio nie ograniczać rodzajów tematów, wprowadzono drugą część poświęconą przedmiotom ogólnym związanym z przemysłem kauczukowym.

Pierwsza część programu Konferencji składa się z następujących punktów: 1) Warunki farbowania gumy. 2) Użycie syntetycznej gumy i pokrewnych mas plastycznych. 3) Metody badania, chemiczne, fizyczne, oraz badania przy pomocy przyspieszaczy starzenia gumy.

Druga część obejmuje tematy związane z chemią i fizyką oraz technologią lateksu i gumy. Wyodrębniona jest sekcja pochodnych kauczuku i ich zastosowania. Sekcja surowców przemysłu gumowego obejmuje nie tylko surowce zasadnicze, lecz również rozpuszczalniki, lakiery oraz substancje służące do wykończania wyrobów gumowych, poza tem fibry i materiały tekstylne. Sekcja produkcji poszczególnych artykułów obejmuje: opony, pasy, kable elektryczne i izolacje, obuwie, artykuły sportowe i zabawki, węże gumowe, części mechaniczne, drogi i posadzki, pomoce chirurg-

iczne, wyroby tekstylno-kauczukowe, gąbki, kauczuk twarde, itd. W oddzielnej sekcji omówiona będzie strona mechaniczna produkcji. Wreszcie organizacja i administracja fabrykacji kauczuku wypełni posiedzenia ostatniej sekcji. Termin nadsyłania artykułów upływa 31 marca 1938 r., przy tym należy adresować: The Secretary,—Institution of the Rubber Industry,—12, Whitehall, London, S. W. I.

Mieczysław Wojciechowski

Międzynarodowy Kongres Odlewniczy w roku 1938 odbędzie się w Polsce pod Wysokim Protektoratem Pana Prezydenta R. P.

Wstępne prace organizacyjne posunęły się tak daleko, że można już obecnie zakomunikować przewidywany przebieg prac Kongresu.

Otwarcie Kongresu nastąpi dnia 8 września 1938 r. w Warszawie, przy czym dni 8, 9 i 10 poświęcone będą pracom Kongresu, posiedzeniu Comité International des Associations Techniques de Fonderie oraz jego komisjom jak również zwiedzeniu zakładów przemysłowych w Warszawie i okolicy.

Dnie 11—16-go września poświęcone są oficjalnemu przyjęciu oraz zapoznaniu się z zabytkami Stolicy, obejrzeniu zakładów odlewniczych położonych w przemysłowych dzielnicach Polski: Starachowic, Ostrowca, Górno-Śląskich i Węgierskiej Górki oraz zwiedzeniu Zakopanego, Tatr, Pienin, kopalni soli w Wieliczce i Krakowa.

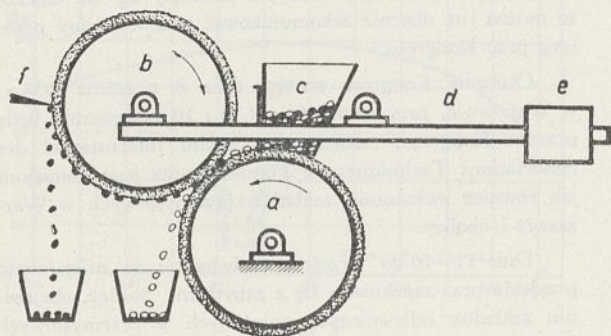
Panuropejska Konferencja Surowcowa odbędzie się w Wiedniu od 16—19 marca 1938. Urządza ją Sekcja austriacka „Unii Paneuropejskiej” pod protektoratem Kancelerza v. Schuschnigga i Przewodnictwem R. N. Coudenhove-Kalergi. Protektorat nad konferencją objął austriacki Minister Przemysłu i Handlu Dr Taucher, a jej przewodnictwem b. minister Edward Heinl. Według prowidzorycznego programu chodzi o torowanie dróg idei gospodarczej unii Europy! Czynnymi będzie sześć komisyj: I. Paliw (3), II. Metali (3), III. Włókien (3), IV. Tłuszczów i olei, V. Innych surowców (3), VI. Spraw finansowych (2). W nawiasach liczby podkomisyj. Wykaz surowców, które mają być przedmiotem narad, wlicza w siedmiu grupach 163 surowce: I. węgiel i ropa (11 typów surowców), II. paliwo do motorów (5), III. ważne metale (51), IV. mniej ważne metale (11), V. włókna (36), VI. tłuszcze i oleje (18), VII. różne, głównie skóry, poza tym kauczuk, siarka, fosforany.

Adres sekretariatu: Centre économique paneuropéen. Wiedeń. Hofburg.

Rozdział ziarnistych materiałów na zasadzie przepiętności (Pickverfahren).

Prof. E. Birbrauer znany badacz procesów flo-tacyjnych i autor wielu publikacji w tej dziedzinie, ogło-

sii¹⁾ interesującą pracę o nowych możliwościach w technologii oczyszczania od złoza surowców mineralnych. Wprawdzie metody flotacyjne rozwiązują z powodzeniem prawie wszystkie zagadnienia wzbogacania, stosują się one jednak wyłącznie do surowca dość wysoko rozdrabnianego (dla węgla ok. 3 mm, dla rud poniżej 1 mm), rozdrabnianie zaś stanowi bardzo poważne obciążenie kosztów flotacji (ok. 50% kosztów własnych). Jeżeli więc jest możliwość oddzielenia cennego minerału od złoza bez zbytniego rozdrabniania, wzbogacanie takiego surowca opłacałoby się prowadzić na innej drodze. Opracowany przez autora proces nadaje się właśnie do tego celu i to dla takiego przypadku, w którym brak różnic we własnościach magnetycznych, lub w ciężarze właściwym nie pozwala na zastosowanie oczyszczania magnetycznego lub w płuczkach, niska zaś cena surowca wyklucza wybieranie ręczne. Autor w pomysłach swoich oparł się na znanym już sposobie oczyszczania piasków diamentowych od kwarcu, polegającym na stosowaniu mas przyklepanych olejowych lub tłuszczowych. Ze względu na duże różnice w strukturze powierzchni diamentu i kwarcu, segregacja przebiega tu zadowalająco; pomysłem autora było ogólne zastosowanie tego sposobu przez wprowadzanie sztucznych różnic powierzchniowych



Ryc. 1.

między minerałem cennym a złożem, które powodowałyby zwilżanie się jednych, niezwilżanie się drugich wodą a stąd przyleganie tylko jednych z nich do mas klejących o tym samym charakterze.

Jak widać, jest tu pewna analogia z procesem flotacji, gdzie—w opisywanej metodzie rolę masy klejącej—spełniają pęcherzyki powietrza, unoszące do góry przywartą do nich, nie zwilżającą się wodą, część minerałów. Autor, drogą systematycznych badań nad zależnością procesu od różnych czynników ustalił zarys technicznego postępowania, rozbijając je na dwa stadia: Pierwsze wstępne, mające na celu wytworzenie różnic w charakterze powierzchni minerału cennego i złoza; przeprowadza się to przez zwilżanie mieszaniny minerałów roztworem lub zawiesiną substancji, wytwarzających żądaną hydrofobową warstwę na mineralu cennym. Mogą tu być używane wszystkie substancje stosowane w charakterze kolektorów we flotacji; konieczne ich ilości będą znacznie mniejsze niż we flotacji, gdyż mamy tu do czynienia z o wiele mniejszymi powierzchniami. Oczywiście przed tym należy surowiec poddać oczyszczaniu z przylegającego do powierzchni pyłu. Drugim stadium

procesu jest właściwe rozdzielanie tak przygotowanej mieszaniny. Po wielu badaniach ustala autor dane co do koniecznego czasu utrzymywania przyklejonego minerału, rodzaju masy klejącej itp. warunków, umożliwiających separację sposobem ciągłym. Techniczne rozwiązanie autora, jak widać z rysunku, jest bardzo proste.

Uwidocznione na rysunku walce obciążone są gąbką gumową; walec górny powleczony jest masą klejącą. Dźwignia z ruchomym ciężarem *e* pozwala na regulację docisku obu walców. Przy pomocy tej instalacji autor przeprowadził segregację mieszaniny grubych ziarn fosforytowych i kwarcowych, uzyskując dla ziarn o średnicy 5—15 mm stopień oczyszczenia 86%, dla ziarn 15—30 mm—94%.

Takich rezultatów dotychczas nie osiągnano innymi metodami. Poza tym doświadczenia wykazały daleko idącą niezależność wyniku od wielkości ziarn i kształtu powierzchni; ta ostatnia cecha podkreśla silniej charakter procesu oparty na własnościach przylegania, zależnych odc chemicznej budowy powierzchni. Próby oczyszczania omawianą metodą szpatu żelaznego dały 100%-wą wydajność szpatu; dobre również wyniki uzyskało oddzielanie węgla od łupków, czego nie można było dokonać w płuczkach.

Co do kosztów, zdaniem autora, metoda może łatwo współzawodniczyć z większością dotąd stosowanych.

S. Lipczyński.

Obiektywna wartość społeczna zdrowia i życia ludzkiego została niejednokrotnie obliczona. Oto np. L. Dublin z Tow. Ubezpiec. Metropolitan w New Yorku oblicza, że średnia wartość amerykańskiego nowonarodzonego chłopca wynosi 9 300 dol., dziewczynki 4 600 dol., mężczyzny 25-letniego 32 000 dol. Obliczenia te, oparte z jednej strony na kosztach wychowania dziecka i wydatków konsumpcyjnych, a z drugiej strony na wartości wytworzonych w przyszłości dóbr i oczekiwanych zarobków, — muszą być rozpatrywane w świetle rzeczywistości gospodarczej w danym okresie; w przytoczonym zestawieniu uderza nas może wysokość cyfr, lecz obliczenie było dokonane w okresie największej prosperity i zresztą chodzi nie tyle o same cyfry, ile o zasadę, która dla każdego kraju i każdego warunków koniunkturalnych znajdzie inną wykładnię.

Profesor Nicholson z Londynu, wspólnie ze wspomnianym L. Dublinem, określają wartość żywego materiału ludzkiego na sumę przewyższającą pięciokrotnie zasoby materialne danego kraju, czyli że wartość gospodarczą człowieka można wyrazić pięciokrotną sumą bogactwa narodowego, przypadającą na jednego mieszkańca kraju.

Bezpieczeństwo i Higiena Spawacza.

Nakładem wydawnictwa „Bezpieczeństwo i Higiena Pracy” Organu Publikacyjnego Koła Inżynierów Bezpieczeństwa Pracy przy Stowarzyszeniu Techników w Warszawie, ukaże się w najbliższym czasie broszura p. t. „Bezpieczeństwo i Higiena Spawacza”, opracowana w porozumieniu ze Stowarzyszeniem dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Warszawie. Cena broszury wyniesie 80 gr., a przy zamówieniu większej ilości 50 gr/szt.

Z uwagi na celowość rozkolportowania możliwie dużej ilości egzemplarzy tej broszury wśród spawaczy oraz personelu pomocniczego, zwracamy uwagę zainteresowanych na powyższe. Adres wydawnictwa: Warszawa, Polna 40, tel. 835-83.

¹⁾ Metall. u. Erz. 34. 599—611 (1937).