

А
Многоуважаемому
Петру Петровичу
Лазареву
отъ автора.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

Теплоемкость и осмотическое давленіе растворовъ.

Е. В. Бирона.

Теплоемкость растворовъ осталась, какъ-то, совершенно въ сторонѣ отъ современныхъ изслѣдованій. Въ руководствахъ по физической химіи обыкновенно указывается, что теплоемкость растворовъ есть вообще свойство аддитивное, хотя и бываютъ исключенія, какъ-то спиртоводные растворы, растворы солей и т. п. Изслѣдователи, занимавшіеся теплоемкостью растворовъ, искали, главнымъ образомъ, способовъ расчета теплоемкости растворовъ изъ теплоемкостей компонентовъ. Попытокъ связать теплоемкость съ другими свойствами растворовъ или объяснить тѣ или иныя величины ея съ точки зрѣнія современныхъ теорій растворовъ—совершенно не наблюдается, если не считать изслѣдованія Мэджи ¹⁾, который показалъ, что для неэлектролитовъ, при пропорціональности осмотическаго давленія абсолютной температурѣ, теплоемкость раствора есть свойство аддитивное.

Въ настоящемъ изслѣдованіи я дѣлаю попытку разсмотрѣть этотъ вопросъ съ точки зрѣнія осмотической теоріи растворовъ и показать, какія указанія на другія свойства можетъ дать изслѣдованіе теплоемкости.

Сущность осмотической теоріи растворовъ состоитъ въ томъ, что уравненіе состоянія раствореннаго вещества выражается въ видѣ $F(P, V, T) = 0$, гдѣ P —осмотическое давленіе, V —объ-

¹⁾ Magie. Phys. Review 9, 1899, 65; Phys. Zeitsch. 1, 1900, 233.

емъ раствора, T — абсолютная температура; при этомъ P замѣняетъ обычное давленіе p , а осмотическій объемъ V , замѣняетъ обычный объемъ v .

Изъ этого слѣдуетъ, что величины, характеризующія свойства раствореннаго вещества, должны разсматриваться, какъ функціи двухъ независимыхъ переменныхъ, выбранныхъ между P , V и T .

Разсмотримъ съ этой точки зрѣнія теплоспособность раствора. Если мы возьмемъ растворы, содержащіе единицу вѣса раствореннаго вещества и переменныя количества m_0 растворителя, черезъ C обозначимъ теплоспособность единицы вѣса раствора, а черезъ C_0 — растворителя, то $C(1 + m_0) - C_0 m_0 = C'$ можно принять за теплоспособность единицы вѣса раствореннаго тѣла. При этомъ, конечно, дѣлается допущеніе, что теплоспособность растворителя въ растворѣ такая-же, какъ и въ свободномъ состояніи. Это допущеніе вполнѣ согласно съ осмотической теоріей растворовъ, отрицающей всякое измѣненіе растворителя въ растворѣ, иначе говоря, переносящей все на одно растворенное вещество.

Опредѣляемая въ обычныхъ условіяхъ, при постоянномъ давленіи p , теплоспособности растворовъ слѣдуетъ разсматривать, какъ опредѣленные при постоянномъ осмотическомъ объемѣ V , т. е. можно пренебречь величиной измѣненія V съ температурой, сравнительно съ измѣненіемъ V при измѣненіи m_0 . Это допущеніе совершенно подобно тому, которое мы бы сдѣлали, если, опредѣляя теплоспособность газа въ замкнутой оболочкѣ, мы пренебрегли бы расширеніемъ этой оболочки и считали бы, что измѣрили теплоспособность газа при постоянномъ объемѣ.

Такимъ образомъ мы примемъ, что:

$$C' = C'_v = C(1 + m_0) - C_0 m_0.$$

Для теплоспособности при постоянномъ объемѣ C'_v термодинамика даетъ такое уравненіе ¹⁾:

$$\frac{dC'_v}{dv} = T \frac{d^2 p}{dT^2} \quad ^2).$$

Принимая во вниманіе вышесказанное, мы можемъ написать:

$$\frac{dC'}{dV} = T \frac{d^2 P}{dT^2} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1).$$

¹⁾ Bertrand. Thermodynamique. 1887, p. 109.

²⁾ Здѣсь и дальше я опускаю механическій эквивалентъ тепла, предполагая, что всѣ величины выражены въ соотвѣствующихъ единицахъ.

Т. е. измѣненіе теплоемкости раствореннаго вещества съ измѣненіемъ объема раствора пропорціонально второй производной осмотического давленія по температурѣ.

А priori можно сказать, что возможны три случая:

- I. $\frac{dC'}{dV} = 0$, слѣдовательно $\frac{d^2P}{dT^2} = 0$.
- II. $\frac{dC'}{dV} > 0$; $\frac{d^2P}{dT^2} > 0$.
- III. $\frac{dC'}{dV} < 0$; $\frac{d^2P}{dT^2} < 0$.

Опытъ подтверждаетъ существованіе этихъ трехъ случаевъ. Но раньше, чѣмъ перейти къ разсмотрѣнію ихъ, дамъ еще другой выводъ того-же уравненія (1).

Выводъ этотъ могъ бы быть сдѣланъ различно, хотя бы съ помощью уравненія (7) Эвана ¹⁾, но я предпочитаю сдѣлать его возможно строже, пользуясь термодинамическимъ потенціаломъ при постоянномъ давленіи. Благодаря этому выступить яснѣе значеніе сдѣланныхъ нами выше допущеній, а кромѣ того, благодаря болѣе общей формѣ его, можно будетъ шире взглянуть на нѣкоторые вопросы, связанные съ теплоемкостью растворовъ.

Треворъ ²⁾ показалъ, что, принимая за независимыя переменныя p , T и массы двухъ компонентовъ M_1 и M_2 , зависимость между осмотической работой и теплотой разведенія раствора однимъ изъ компонентовъ его выражается слѣдующимъ уравненіемъ:

$$P_i \Phi_i = T \int \frac{\Delta_i}{T^2} dT \dots \dots (2).$$

($i = 1, 2$)

Гдѣ: $\Phi_i = \frac{dV}{dM_i}$; т. е. измѣненіе объема раствора при прибавкѣ къ нему количества dM_i компонента равно: $\frac{dV}{dM_i} dM_i = \Phi_i dM_i$; теплота разбавленія при прибавкѣ dM_i равна: $\Delta_i dM_i$. Δ_i положительно, когда при разбавленіи тепло поглощается; такъ что, если черезъ Q_i мы обозначимъ обычно опредѣляемое количество тепла, выдѣляемое при разбавленіи раствора какимъ-либо количествомъ растворителя (i), то $\Delta_i = - \frac{dQ_i}{dM_i}$.

¹⁾ Ewan. Zeit. phys. Chem. 14, 1894, 413.

²⁾ J. phys. chem. 9, 1905, 90; см. также J. phys. chem. 10, 1906, 392.