

Многоуважаемому  
Петру Петровичу  
Лазареву  
отъ автора

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

**О константѣ сжатія.**

Е. В. Бирона.

Константой сжатія я назвалъ въ предъидущихъ своихъ изслѣдованіяхъ ту постоянную, которая, будучи помножена на произведение молекулярныхъ процентовъ или молекулярныхъ дробей двухъ компонентовъ раствора, даетъ сжатіе при образованіи раствора. Въ первомъ случаѣ расчетъ ведется на 100 граммъ-молекулъ раствора и сжатіе равно:  $D = K m_1 m_2$ , гдѣ  $m_1$  и  $m_2$  — мол проценты, а  $K$  — константа сжатія.

При второмъ способѣ разсчета, на одну гр. мол. раствора, обозначая черезъ  $x$  молекулярную дробь, т. е. содержаніе въ доляхъ гр. молекулы перваго компонента въ одной гр. молекулъ раствора, находимъ сжатіе:

$$d = k x (1 - x) \dots \dots \dots (1).$$

Между двумя константами  $K$  и  $k$  имѣется простое соотношеніе, сущность котораго понятна изъ способовъ разсчета:

$$k = 100 K.$$

Въ настоящей статьѣ я привожу тѣ соображенія и разсчеты, которые позволили мнѣ придать константѣ сжатія опредѣленное физическое значеніе и тѣмъ самымъ объяснить теоретически эту величину, имѣвшую до сихъ поръ чисто эмпирическій характеръ.

Изученіе сжатія при образованіи растворовъ нормальныхъ жидкостей и тѣ указанія, которыя я получилъ при анализѣ фактическаго матеріала и резюмировалъ въ видѣ выводовъ въ предъидущей статьѣ, наводятъ на существованіе тѣсной связи между величиной сжатія и разницей критическихъ давленій двухъ компонентовъ раствора. Критическое же давленіе находится въ простомъ соотношеніи съ другой величиной, играющей громадную роль въ уравненіи состоянія жидкостей, именно съ внутреннимъ давленіемъ. Такъ, по Фанъ-деръ-Ваальсу <sup>1)</sup> критическое давленіе  $\pi = \frac{a}{27b^2}$ ; критическій объемъ  $\varphi = 3b$ ; внутреннее давленіе равно  $\frac{a}{v^2}$ . Поэтому, обозначая внутреннее давленіе черезъ  $P$ , а его величину при критической температурѣ черезъ  $P_{кр.}$ , находимъ:

$$\pi = \frac{a}{3\varphi^2} = \frac{1}{3} P_{кр.}$$

П. И. Вальденъ <sup>2)</sup> находитъ для внутренняго давленія при температурѣ кипѣнія жидкости:

$$P_{т. к.} = 34,2 \pi.$$

Внутреннее давленіе (Binnendruck, постоянная  $K$  Лапласа), имѣющее причиной взаимное притяженіе частицъ вещества, является факторомъ, въ сильнѣйшей степени вліяющимъ на объемъ,

<sup>1)</sup> Continuität. II изд., стр. 100.

<sup>2)</sup> Zeit. f. phys. Ch. 66, 1909, 385.

занимаемый жидкостью, вследствие своей большой величины, измѣряемой тысячами атмосферъ при температурахъ ниже температуры кипѣнія. Измѣненіе внутренняго давленія воды, алкоголя и другихъ жидкостей при раствореніи въ нихъ солей и неэлектролитовъ объясняетъ, какъ показалъ Г. А. Тамманъ <sup>1)</sup>, свойства образующихся растворовъ.

Совокупность этихъ сопоставленій заставила меня искать связи между величиной константы сжатія и внутреннимъ давленіемъ компонентовъ раствора.

Путь, которымъ я шелъ, былъ слѣдующій:

Теорія бинарныхъ смѣсей Фанъ-деръ-Ваальса основана на положеніи, что для смѣси можно примѣнять то же уравненіе состоянія, какъ и для однороднаго вещества, замѣняя постоянныя  $a$  и  $b$ , на примѣръ (если взято уравненіе Ф.-д.-Ваальса), новыми величинами  $a_x$  и  $b_x$ , которыя зависятъ отъ свойствъ компонентовъ смѣси и ея состава. Основываясь на этомъ положеніи, мы должны приписать раствору своеобразную величину внутренняго давленія  $P_x$ , которое будетъ обуславливаться взаимнымъ притяженіемъ однородныхъ и разнородныхъ молекулъ, образующихъ растворъ. Жидкость, скажемъ первый компонентъ смѣси, переходя изъ свободнаго состоянія въ растворъ будетъ испытывать нѣкоторое измѣненіе своего объема вследствие перехода отъ господствовавшего въ ней внутренняго давленія  $P_1$  къ новой величинѣ давленія  $P_x$  внутри раствора.

Это измѣненіе объема будетъ равно  $-\beta_1 (P_x - P_1)$  на единицу объема компонента, если  $\beta_1$  есть коэффициентъ сжимаемости.

Если нѣтъ иныхъ причинъ для измѣненія объема компонентовъ при смѣшеніи ихъ, то сумма вышеуказанныхъ измѣненій объема для обоихъ будетъ равна наблюдаемому при образованіи раствора сжатію. Обозначая черезъ  $v$  объемъ граммъ молекулы, буквами безъ значковъ величины относящіяся къ раствору, а со значками — къ компонентамъ раствора, и выражая концентрацію перваго компонента черезъ  $x$ , находимъ:

$$v = [v_1 - \beta_1 v_1 (P - P_1)] x + [v_2 - \beta_2 v_2 (P - P_2)] (1 - x),$$

а такъ какъ

$$d = v_1 x + v_2 (1 - x) - v,$$

$$\text{то } d = \beta_1 v_1 (P - P_1) x + \beta_2 v_2 (P - P_2) (1 - x) \quad . \quad (2).$$

<sup>1)</sup> Über die Beziehung zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. 1907.