ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1972

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 17 Nr kol. 318

Marian Puchalik

Katedra Fizyki
Śląskiej Akademii Medycznej

ZWIĄZEK MIĘDZY WSPÓŁCZYNNIKAMI TEMPERATUROWYMI NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO CIECZY, PRĘDKOŚCI GŁOSU W CIECZACH A WSPÓŁCZYNNIKIEM TEMPERATUROWYM SWOBODNEJ MOLARNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Streszczenie. Autor na drodze teoretycznej wyprowadził związek między współczynnikiem temperaturowym molarnej energii powierzchniowej a współczynnikiem temperaturowym napięcia powierzchniowego dla cieczy które spełniają równanie Eötwösa i równanie Baczyńskiego-Mecleoda. Podobne związki można uzyskać między współczynnikami temperaturowymi molarnej energii powierzchniowej i współczynnikiem temperaturowym szeregu innych wielkości charakteryzujących ciecze.

Punktem wyjścia naszych rozważań jest obliczenie maksymalnej pracy, którą uzyskuje się przy zlewaniu się dwu lub więcej kulistych kropel cieczy w jedną większą kroplę. Zakładamy przy tym, że suma mas poszczególnych kropel jest równa masie molowej cieczy. Przy stałej temperaturze szukaną pracę obliczamy ze wzoru

$$\mathcal{L} = -\sigma \Delta \Omega \tag{1}$$

gdzie σ oznacza napięcie powierzchniowe cieczy, a $\Delta\Omega$ oznacza zmianę powierzchni przy łączeniu się dwu kul cieczy w jedną większą.
Jeżeli na ciecz nie działają żadne inne siły zewnętrzne, wtedy ona przybiera kształt kuli o objętości $\vartheta = \frac{4}{3} r^3 \pi$ i powierzchni $\Omega = 4 r^2 \pi$. Eliminując r z obu równości wyrazimy powierzchnię przez objętość

$$\Omega = k \vartheta^{\frac{2}{3}} \tag{2}$$

gdzie $k = 4^{\frac{1}{3}} \pi^{\frac{1}{3}} 3^{\frac{2}{3}} \approx 4{,}838$

Weźmy pod uwagę dwie kule o objętościach ϑ_1 i ϑ_2, przy czym $\vartheta_1 + \vartheta_2 = V$ objętości molowej.
Łączna powierzchnia obu tych kul wynosi:

$$\Omega_1 = \omega_1 + \omega_2 = k\left(\vartheta_1^{\frac{2}{3}} + \vartheta_2^{\frac{2}{3}}\right) = k\left[\vartheta_1^{\frac{2}{3}} + (V - \vartheta_1)^{\frac{2}{3}}\right]$$

Gdy obie kule złączą się w jedną:

$$\Omega_2 = kV^{\frac{2}{3}}$$

$$-\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_2 = kV^{\frac{2}{3}}\left\{(1 - \frac{V_1}{V})^{\frac{2}{3}} - \left[1 - (\frac{V_1}{V})^{\frac{2}{3}}\right]\right\} \tag{3}$$

Na pracę uzyskaną przy zlewaniu się dwu w jedną otrzymamy wg (1) wyrażenie:

$$L = k\sigma V^{\frac{2}{3}}\left\{(1 - \frac{V_1}{V})^{\frac{2}{3}} - \left[1 - (\frac{V_1}{V})^{\frac{2}{3}}\right]\right\} \tag{4}$$

Z warunku na ekstremum otrzymamy, że L = max, gdy $\frac{V_1}{V} = \frac{1}{2}$ czyli, gdy obie kule mają jednakową objętość równą połowie objętości molowej. Na maksymalną pracę (L_o) otrzymamy z (4):

$$L_o = k\sigma V^{\frac{2}{3}} (\sqrt[3]{2} - 1) \tag{4a}$$

Analogicznie oblicza się L_o w wypadku, gdy nasza kula ciekła jest podzielona na j krpli. W tym wypadku otrzymujemy:

$$L_o = k\sigma V^{\frac{2}{3}} (\sqrt[3]{j} - 1) \tag{4b}$$

Wzór ten jest słuszny tylko w wypadku, gdy pojedyncza kropla zawiera dostateczną liczbę cząsteczek, przy której pojęcie napięcia powierzchniowego go zachowuje jeszcze sens.

We wzorach 4,4a i 4b występuje wyrażenie $E = \sigma V^{\frac{2}{3}}$. Wielkość ta odgrywa ważną rolę w chemii fizycznej ciał ciekłych i nosi nazwę molarnej energii powierzchniowej. Dla szeregu cieczy spełnia ona znane równanie Eötvösa-Ramsaya

$$E = B (T_k - T) \tag{5}$$

gdzie T_k jest temperaturą, w której σ staje się równe zeru, a B jest stałą niezależną od natury chemicznej cieczy, równa $\approx 2,12 \frac{erg}{^oK}$.

Obliczymy logarytmiczną pochodną z L_o względem temperatury przy stałym ciśnieniu. Dostaniemy, że

$$\frac{1}{F}\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{L_o}\frac{\partial L_o}{\partial T} = \frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2}{3}\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T} + \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial T} \tag{6}$$

gdzie F jest swobodną molarną energią powierzchniową. F = kE.

Dla wielkości y spełniających równania

$$V^{a} y = \text{const}$$

gdzie a jest stałym wykładnikiem

$$a \frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial T} = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \tag{7}$$

Otrzymamy stąd następujące zależności:

$$\frac{1}{E} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{L_o} \left(\frac{\partial L_o}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{6} \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{1}{E} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{L_o} \left(\frac{\partial L_o}{\partial T}\right)_p = \frac{20}{m} \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \tag{8}$$

(u - prędkość głosu) m-wykładnik sił odpychania

$$\frac{1}{E} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{L_o} \left(\frac{\partial L_o}{\partial T}\right) = \frac{10}{3} \frac{1}{5} \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p$$

($r = \frac{\nu^2-1}{\nu^2+2}$, ν = współczynnik załamania)

Dotychczasowe rozważania dotyczyły substancji dla których ciężar drobinowy jest jednakowy i w stanie pary jak i w stanie ciekłym. Zagadnienie komplikuje się, gdy w stanie ciekłym następuje ascejacja drobin. W tym wypadku równanie Eotvose-Ramsaya przyjmuje postać:

$$E = \sigma (X V)^{\frac{2}{3}} = B (T_k - T) \tag{5a}$$

gdzie X oznacza stopień asocjacji tj. stosunek średniej masy molowej cieczy, do masy molowej drobiny niezasocjowanej.

Wzory 4a i 4b zachowują swoją ważność, ale $\frac{1}{L_o} \frac{\partial L_o}{\partial T} \neq \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial T}$

Z wzoru 5a wynika że:

$$\frac{1}{E} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\sigma V^{\frac{2}{3}}} \left[\frac{\partial (\sigma V^{\frac{2}{3}})}{\partial T}\right]_p + \frac{2}{3} \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p \tag{9a}$$

$$\frac{1}{E}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{L_o}\left(\frac{\partial L_o}{\partial T}\right)_p + \frac{2}{3}\frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p \tag{9b}$$

Wydaje się jednak, że obok asocjacji należałoby w równaniu Eötvesa-Ramsaya uwzględnić jeszcze inne czynniki wpływające na objętość molową np. nieaddytywność objętości mieszanin monomerów i polimerów. W takim wypadku współczynnik X byłby funkcją współczynnika asocjacji i współczynnika kontrakcji objętościowej. Zagadnienie to jest przedmiotem dalszych prac Katedry.

CONNECTION BETWEEN TEMPERATURE COEFFICIENTS

S u m m a r y

The author has drawn, in a theoretical way, the connection between a temperature coefficient of molar surface energy and a temperature coefficient of surface tension for liquids that fulfil Eötwös and Baczyński-Bacled's equation. Similar connections can be obtained between temperature coefficients of molar surface energy and a temperature coefficient of other factors characterising liquids.

Р е з ю м е

Автор теоретически извлёк связь между температурным коэффициентом молярной поверхностной энергии и температурным коэффициентом поверхностного напряжения для жидкостей, исполняющих уравнение Эйтвёса и уравнение Бачинского-Меклеода. Подобные связи можно получить между температурными коэффициентами молярной поверхностной энергии и температурным коэффициентом ряда других величин, характеризующих жидкости.