

Edward Młynarczyk

Katedra Fizyki
Śląskiej Akademii MedycznejADDYTYWNOŚĆ MOŁOWEJ SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ
ROZTWORU A ADDYTYWNOŚĆ PARACHORY

Streszczenie. Autor wykazał, że addytywność swobodnej molowej energii powierzchniowej pociąga za sobą addytywność parachory roztworu i na odwrót, jeżeli jest spełniony warunek w postaci

$$\frac{(\rho_1 \bar{\rho}_{12} M_1)^{5/6} F_1^{1/4} + (\rho_1 \bar{\rho}_{12} M_2)^{5/6} F_2^{1/4}}{0,5^{13/12} [\rho_1 \rho_2 (M_1 + M_2)]^{5/6} (F_1 + F_2)^{1/4}} = 2$$

Warunek ten jest konieczny ale nie wystarczający.

Cienka warstewka powierzchniowa cieczy najczęściej monomolekularna, złożona jest z cząsteczek znajdujących się w innym stanie energetycznym niż cząsteczki znajdujące się wewnątrz cieczy [1,2]. Cząsteczki tworzące warstewkę powierzchniową ulegają działaniu nierównoważonych międzycząsteczkowych sił spójności, i są przyczyną wytwarzania się w warstwie powierzchniowej dodatkowej energii powierzchniowej F , której miarą jak wiadomo jest iloczyn napięcia powierzchniowego σ_1 powierzchni S .

$$F = \sigma S \quad (1)$$

Energję powierzchniową odnosimy zazwyczaj do jednego mola cieczy. Przyjmując, że mol cieczy o ciężarze drobinowym M , objętości właściwej $V \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ i gęstości ρ ma kształt kuli o promieniu r , oraz wyrażając powierzchnię tej kuli przez S jako funkcję objętości molowej V_M , otrzymujemy wyrażenie na molową energję powierzchniową cieczy w postaci wzoru

$$F = \sigma V_M^{2/3} = \sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \quad (2)$$

Zagadnieniem będącym częścią składową pracy doktorskiej autora, jest problem addytywności molowej energii powierzchniowej związanej z równoczesną addytywnością parachory roztworu.

Chodzi mianowicie o to, czy (jak to założył w swej pracy w formie przypuszczenia F. Porwik [3,4]) addytywność swobodnej molowej energii powierzchniowej pociąga za sobą addytywność parachory roztworu i na odwrót, czy nie. Badania F. Porwika potwierdziły w wielu wypadkach słuszność tego założenia w granicach dokładności pomiarów. Jednak dla pewnych roztworów to przypuszczenie nie sprawdziło się, jak np. dla wodnych roztworów gliceryny, kwasu mrówkowego i pirydyny. Powstaje teraz pytanie, czy rzeczywiście przypuszczenie F. Porwika jest ogólnie słuszne. W takim wypadku trzeba szukać przyczyn odstępstwa wspomnianych roztworów do podanego przypuszczenia. Aby tę rzecz rozstrzygnąć, autor przeprowadził następujące rozumowanie.

Z równania (2) definiującego swobodną energię powierzchniową otrzymuje się napięcie powierzchniowe roztworu i jego składników postaci

$$G^{1/4} = F^{1/4} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{1/6} \quad (3)$$

Po podstawieniu wartości napięcia powierzchniowego do równania definiującego parachorę roztworu i do równania addytywności parachory tj. do równań

$$P_{12} = \frac{M_{12}}{\rho_{12}} G_{12}^{1/4} = F_{12}^{1/4} M_{12}^{5/6} \rho_{12}^{-5/6}$$

$$P_{12} = F_1 f_1 + P_2 f_2$$

gdzie

$$M_{12} = M_1 f_1 + M_2 f_2$$

otrzymuje się związek między swobodną molową energią powierzchniową roztworu a swobodną molową energią powierzchniową jego składników w postaci

$$P_{12} = F_{12}^{1/4} \rho_{12}^{-5/6} (M_1 f_1 + M_2 f_2)^{5/6} = F_1^{1/4} \rho_1^{-5/6} M_1^{5/6} f_1 + \\ + F_2^{1/4} \rho_2^{-5/6} M_2^{5/6} f_2.$$

Stąd energia powierzchniowa roztworu

$$P_{12} = \rho_{12}^{5/6} \frac{F_1^{1/4} \rho_1^{-5/6} M_1^{5/6} f_1 + F_2^{1/4} \rho_2^{-5/6} M_2^{5/6} f_2}{(M_1 f_1 + M_2 f_2)^{5/6}} \quad (4)$$

Otrzymane równanie (4) nie spełnia warunku addytywności swobodnej energii powierzchniowej roztworu: $F_{12} = F_1 f_1 + F_2 f_2$.

Widać stąd, że założenie P. Porwika nie jest ogólnie słuszne. Drogą przekształceń matematycznych, wychodząc z założenia, że jeżeli energia powierzchniowa roztworu jest funkcją addytywną, czyli jeżeli

$$F_{12}^{1/4} = (F_1 f_1 + F_2 f_2)^{1/4} \quad (5)$$

to po przeliczeniu, dochodzi się do sformułowania warunku, który musi być spełniony, aby addytywność swobodnej energii powierzchniowej roztworu pociągała za sobą addytywność parachory i na odwrót - addytywność parachory roztworu pociągała za sobą addytywność swobodnej energii powierzchniowej.

Równanie (4) można napisać w postaci

$$F_{12}^{1/4} = \frac{F_1^{1/4} \left(\frac{f_{12}}{f_1}\right)^{5/6} M_1^{5/6} f_1 + F_2^{1/4} \left(\frac{f_{12}}{f_2}\right)^{5/6} M_2^{5/6} f_2}{(M_1 f_1 + M_2 f_2)^{5/6}} \quad (6)$$

Kładąc:

$$f_{12} = f_1 + \Delta f \quad \text{oraz} \quad f_2 = f_1 + a$$

mamy

$$f_{12} = f_2 + \Delta f - a$$

Podstawiając odpowiednie wyrażenia na f_{12} do równania (6) otrzymujemy

$$F_{12}^{1/4} = \frac{F_1^{1/4} \left(1 + \frac{\Delta f}{f_1}\right)^{5/6} M_1^{5/6} f_1 + F_2^{1/4} \left(1 + \frac{\Delta f - a}{f_2}\right)^{5/6} M_2^{5/6} f_2}{(M_1 f_1 + M_2 f_2)^{5/6}} \quad (6a)$$

Mnożąc i dzieląc wyrażenie na $F_{12}^{1/4}$ równania (6a) przez $(F_1 f_1 + F_2 f_2)^{1/4}$ otrzymujemy wyrażenie

$$F_{12}^{1/4} = (F_1 f_1 + F_2 f_2)^{1/4} \frac{F_1^{1/4} \left(1 + \frac{\Delta f}{f_1}\right)^{5/6} M_1^{5/6} f_1 + F_2^{1/4} \left(1 + \frac{\Delta f - a}{f_2}\right)^{5/6} M_2^{5/6} f_2}{(F_1 f_1 + F_2 f_2)^{1/4} (M_1 f_1 + M_2 f_2)^{5/6}}$$

Wyrażenie powyższe, po przekształceniu i uwzględnieniu że $f_1 + f_2 = 1$ oraz przeliczeniu dla ułamka molarnego $f_1 = f_2 = 0,5$, prowadzi ostatecznie do szukanego warunku w postaci

$$\frac{(\bar{\rho}_{12} \bar{\rho}_{12} M_1)^{5/6} F_1^{1/4} + (\bar{\rho}_{12} \bar{\rho}_{12} M_2)^{5/6} F_2^{1/4}}{0,5^{13/12} [\bar{\rho}_{12} \bar{\rho}_{12} (M_1 + M_2)]^{5/6} (F_1 + F_2)^{1/4}} = 2 \quad (7)$$

gdzie $\bar{\rho}_{12}$ oznacza gęstość roztworu dla ułamka molarnego $f_1 = f_2 = 0,5$

Jest to warunek na to, aby addytywność swobodnej molowej energii powierzchniowej roztworu pociągała za sobą addytywność parachory i na odwrót.

Warunek ten oczywiście jest konieczny, ale nie wystarczający. Jest on słuszny dla ułamka molarnego $f_2 = 0,5$. Można go bardziej uściślić, przeliczając wyrażenie (7) np. dla punktów odpowiadających ułamkom molarym $f_2 = 0,25$ i $f_2 = 0,75$. Mielibyśmy w ten sposób pięć punktów dla ułamków molarych $f_2 = 0, 0,25; 0,5; 0,75$ i 1 , leżących na krzywej charakteryzującej addytywność swobodnej energii powierzchniowej roztworu.

Chcąc więc sprawdzić, czy dla danego roztworu spełniona jest addytywność swobodnej energii powierzchniowej przy spełnionej addytywności parachory, należy zbadać czy parachora roztworu jest funkcją addytywną parachor składników dla różnych stężeń w zakresie ułamka molarnego od wartości $f_2 = 0$ do $f_2 = 1$ substancji rozpuszczonej i następnie przeliczyć, czy wyrażenie (7) po lewej stronie da na wynik wartość liczbową 2 (dwa), wówczas można sądzić, że swobodna energia powierzchniowa roztworu jest funkcją addytywną energii powierzchniowej składników. I odwrotnie, jeżeli dla danego roztworu, dla ułamka molarnego $f_2 = 0,5$ wyrażenie (7) daje na wynik 2 (dwa), to parachora roztworu jest funkcją addytywną parachor składników.

Aby się o tym przekonać, autor przeliczył wyrażenie (7) dla wodnych i alkoholowych roztworów wymienionych w poniższej tabeli substancji, które charakteryzują się addytywnością lub nieaddytywnością parachory roztworów. Tabela I przedstawia wyniki obliczeń dla wodnych roztworów, zaś tabela II dla niektórych alkoholowych roztworów.

W tabelach tych podobnie jak wyżej, M_1 i M_2 , ρ_1 i ρ_2 oznaczają odpowiednio ciężary drobinowe i gęstości rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, $\bar{\rho}_{12}$ gęstość roztworu dla stężenia wyrażonego ułamkiem molarym $f_2 = 0,5$, zaś F_1 i F_2 energie powierzchniowe rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej w temperaturze $t = 20^\circ\text{C}$ (z wyjątkiem wodnego roztworu fenolu, dla którego dane te odnoszą się do temperatury $t = 80^\circ\text{C}$).

Ostatnia rubryka przedstawia wartość wyrażenia (7) dla tych substancji. Porównując wyniki obliczeń umieszczone w tabelach I i II, widać, że dla wodnych roztworów gliceryny, pirydyzy, glikolu etylenowego i glikolu butylenowego, parachora jest funkcją addytywną parachor składników i warunek (7) jest spełniony. Natomiast dla wodnych roztworów kwasu mrówkowego i fenolu (w temperaturze $t = 80^\circ\text{C}$) parachora nie jest funkcją addytywną i warunek (7) nie jest spełniony. To też i energie powierzchniowa dla pierw-

Tabela 1

Wodne roztwory $t = 20^{\circ}\text{C}$

| Ip. | Związek echemiczny | M_1 | M_2 | f_1 | f_2 | f_{12} | F_1 | F_2 | Wartość wyrażenia (7) |
|-----|---|-------|-------|--------|--------|----------|-------|-------|-----------------------|
| 1 | Gliceryna $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | 18,02 | 92,09 | 0,9998 | 1,2650 | 1,2100 | 4,725 | 5,807 | 1,97 |
| 2 | Kwas mrówkowy HCOOH | 18,02 | 46,3 | 0,9982 | 1,2192 | 1,1770 | 4,728 | 4,203 | 2,3 |
| 3 | Pirydyna $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | 18,02 | 79,1 | 0,9982 | 0,9827 | 1,0008 | 4,728 | 5,128 | 1,989 ≈ 2 |
| 4 | Glikol etylenowy $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 18,02 | 62,07 | 0,9998 | 1,1180 | 1,0950 | 4,725 | 5,130 | 1,97 |
| 5 | Glikol butylenowy $1,3 \text{ C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ | 18,02 | 90,12 | 0,9998 | 1,0040 | 1,0180 | 4,725 | 5,252 | 2,1 |
| 6 | Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 18,02 | 94,11 | 0,9718 | 1,0247 | 1,0128 | 4,624 | 5,119 | 1,42 |

Tabela 2

ALKOHOLOWE ROZTWORY ALKO

| l.p. | Związek chemiczny | M_1 | M_2 | ρ_1 | ρ_2 | $\bar{\rho}_{12}$ | P_1 | P_2 | Wartość wyrażenia (7) |
|------|-----------------------------|-------|--------|----------|----------|-------------------|-------|--------|-----------------------|
| 1 | Fenol C_6H_5OH | 46,07 | 94,11 | 0,7893 | 1,0700 | 0,9740 | 4,302 | 5,3035 | 2,02 |
| 2 | Nitrobenzne $C_6H_5NO_2$ | 46,07 | 123,11 | 0,7893 | 1,2035 | 1,0598 | 4,302 | 5,6020 | 2,01 |
| 3 | Anilina $C_6H_5NH_2$ | 46,07 | 93,12 | 0,7893 | 1,0221 | 0,9430 | 4,302 | 5,4486 | 1,63 |

szej grupy roztworów jest funkcją addytywną, dla drugiej zaś grupy nie jest funkcją addytywną energii powierzchniowej składników.

Podobnie dla roztworów alkoholowych fenolu, nitrobenzenu i aniliny. Parachora alkoholowego roztworu fenolu i nitrobenzenu jest funkcją addytywną parachor składników i warunek (7) jest spełniony, natomiast alkoholowy roztwór aniliny charakteryzuje się nieaddytywnością parachory i warunek (7) też nie jest spełniony. Wprawdzie odstępstwo parachory alkoholowego roztworu aniliny od addytywności nie jest duże, nie mniej jednak zaznacza się dość wyraźnie. Ale też i warunek (7) nie jest spełniony a różnica w procentach wynosi około 18%.

Problemy omawiane w części pierwszej i drugiej niniejszej pracy były tematem pracy doktorskiej autora, wykonanej w Katedrze Fizyki Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach pod kierunkiem Prof. dr Mariana Puchalika.

Za opiekę i pomoc w wykonaniu jej, składam mojemu promotorowi Prof. dr Marianowi Puchalikowi tą drogą najserdeczniejsze podziękowanie.

LITERATURA

- [1] A.W. Adamson. Chemia Fizyczna Powierzchni PWN, W-wa 1963, (tłumaczenie z angielskiego)
- [2] A. Basiński, Zarys Fizykochemii koloidów. W-wa 1957.
- [3] F. Porwik, Zagadnienie addytywności parachory roztworów. PTPN, Pr. Kom. Nauk Podst. Stos., tom II, zes. 5, 1967.
- [4] M. Puchalik. Rozkład stężeń w warstwie adsorpcyjnej na swobodnej powierzchni roztworu. PTPN, Pr. Kom. Nauk Podst. Stos., tom 2, zes. 5. 1967.

ADDITIVITY OF FREE MOLAR SURFACE ENERGY OF SOLUTION AND ADDITIVITY OF PARACHOR

S u m m a r y

The Author showed mathematically that additivity of free molar surface energy results in additivity of parachor of solution and vice versa if the following condition is fulfilled

$$\frac{(\bar{\rho}_2 \bar{\rho}_{12} M_1)^{5/6} F_1^{1/4} + (\bar{\rho}_1 \bar{\rho}_{12} M_2)^{5/6} F_2^{1/4}}{0,5^{13/13} [\bar{\rho}_1 \bar{\rho}_2 (M_1 + M_2)]^{5/6} (F_1 + F_2)^{1/4}} = 2$$

The condition is necessary but not sufficient.

АДДИТИВНОСТЬ МОЛЯРНОЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ РАСТВОРА
И АДДИТИВНОСТЬ ПАРАХОРА

Резюме

Автор математически доказал, что аддитивность свободной молярной поверхностной энергии влечёт за собой аддитивность парахора раствора и наоборот, если выполнено условие в форме

$$\frac{(\rho_2 \bar{\rho}_{12} M_1)^{5/6} F_1^{1/4} + (\rho_1 \bar{\rho}_{12} M_2)^{5/6} F_2^{1/4}}{0,5^{13/12} [\rho_1 \rho_2 (M_1 + M_2)]^{5/6} (F_1 + F_2)^{1/4}} = 2$$

Это условие является обязательным но недостаточным.