

Edward Młynarczyk

Katedra Fizyki
Śląskiej Akademii Medycznej

ADSORPCJA NA SWOBODNEJ POWIERZCHNI A ADDYTYWNOŚĆ
PARACHORY ROZTWORÓW

Streszczenie. F. Porwik w pracy [12] wyraził przypuszczenie, że adsorpcja na swobodnej powierzchni jest główną przyczyną nieaddytywności parachor roztworów różnych substancji. Autor niniejszej pracy ustalił, że adsorpcja nie jest jedyną i najważniejszą przyczyną nieaddytywności parachor roztworów oraz podał warunek, który musi być spełniony, aby nawet przy braku adsorpcji na swobodnej powierzchni, parachora roztworu była funkcją addytywną parachor składników.

Obliczanie parachory według wzoru Sugdena [1,2] jako wielkości addytywno-konstrytuwnej i czulej na sposób wiązania składników cząsteczki, ograniczone było początkowo tylko do ciekłych substancji organicznych. W dalszym etapie badań stwierdzono, że parachorę można również określać dla roztworów. Podstawą rozszerzenia koncepcji parachory dla mieszanin było założenie Hammicka i Andrewa [3], że parachora roztworu jest funkcją addytywną parachory rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego, a więc wyraża się wzorem

$$P_{12} = P_1 f_1 + P_2 f_2$$

Parachorę roztworu można również zdefiniować równaniem

$$P_{12} = [M_1 + (M_2 - M_1) f_2] \frac{\sigma_{12}^{1/4}}{\rho_{12}}$$

gdzie P_1 i P_2 oraz M_1 i M_2 oznaczają odpowiednio parachory i ciężary drobinowe czystego rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego, σ_{12} i ρ_{12} napięcie powierzchniowe i gęstość roztworu zaś f_1 oraz f_2 ułamki molowe rozpuszczalnika i usubstancji rozpuszczonej.

Badania późniejsze przeprowadzone przez M. Puchalika [4,5] a następnie przez współpracowników [6,7,8,9,10,11,12] wykazały, że założenia podane przez Hammicka i Andrewa są spełnione raczej w rzadkich wypadkach. Duże odstępstwa od addytywności parachory w roztworach wykazują przede wszystkim te roztwory, w których substancje rozpuszczone są powierzchniowo aktywne względem rozpuszczalnika. W szczególności M. Puchalik stwierdził, że parachora mieszanin indywidualów tego samego szeregu homologicznego wykazuje

pełną addytywność jak np. mieszaniny alkoholi szeregu homologicznego typu $C_n H_{2n+1} OH$ [7] oraz mieszanin kwasów tłuszczowych typu $C_n H_{2n} COOH$ [8], natomiast roztwory wodne tych alkoholi wykazują znaczne odstępstwa od addytywności.

Badania M. Puchalika, F. Porwika i autora wykazały zatem, że po pierwsze założenia Hammicka i Andrewa nie zawsze są spełnione, po drugie addytywność względnie nieaddytywność parachory roztworów wiąże się w jakiś sposób z aktywnością powierzchniową substancji rozpuszczonej względnie rozpuszczalnika, a co za tym idzie wiąże się z adsorpcją na swobodnej powierzchni.

Ponieważ F. Porwik w swojej dysertacji [12] przyjął założenie, że adsorpcja na swobodnej powierzchni roztworu jest najważniejszą przyczyną nieaddytywności parachor roztworów różnych substancji, a według autora jest to tylko jedna z przyczyn, autor problem ten postarał się rozstrzygnąć na drodze rozważań teoretycznych.

Celem przekonania się zatem jaki związek zachodzi między adsorpcją na swobodnej powierzchni a odstępstwami parachory roztworu od addytywności, autor postąpił w następujący sposób:

$$c = \frac{P_{12} f_2}{M_1 + (M_2 - M_1) f_2} \quad (1)$$

$$f_2 = \frac{c M_1}{P_{12} - (M_2 - M_1) c} \quad (2)$$

Podstawiając (2) do równania wyrażającego addytywność parachory roztworu w postaci

$$P_{12} = P_1 + (P_2 - P_1) f_2$$

otrzymujemy równanie addytywności parachory wyrażone przez stężenie molarne "c" w postaci

$$P_{12} = \frac{P_1 P_{12} + (P_2 M_1 - P_1 M_2) c}{P_{12} - (M_2 - M_1) c} \quad (3)$$

Następnie z równania definiującego parachorę roztworu

$$P_{12} = [M_1 + (M_2 - M_1) f_2] \overset{1/4}{\rho_{12}^{12}}$$

oblicza się napięcie powierzchniowe roztworu, wyrażając ułamek molowy f_2 przez stężenie molowe

$$\sigma^{1/4} = p_{12} \frac{\rho_{12} - (M_2 - M_1)c}{M_1} \quad (4)$$

Wyrażenie (4) po zlogarytmowaniu i zróżniczkowaniu względem stężenia molowego "c" przedstawia się w postaci równania

$$\frac{1}{\sigma_{12}} \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} = \frac{1}{p_{12}} \frac{\partial p_{12}}{\partial c} + \frac{\frac{\partial \rho_{12}}{\partial c} - (M_2 - M_1)}{\rho_{12} - (M_2 - M_1)c}$$

Z otrzymanego równania widać, że gdy nie zachodzi adsorpcja, czyli gdy

$$\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} = 0 \quad (\text{co wynika z równania Gibbsa})$$

musi być

$$\frac{1}{p_{12}} \frac{\partial p_{12}}{\partial c} + \frac{\frac{\partial \rho_{12}}{\partial c} - (M_2 - M_1)}{\rho_{12} - (M_2 - M_1)c} = 0$$

To zaś równanie różniczkowe, po scałkowaniu daje zależność parachory roztworu od stężenia molarnego c, gdy nie zachodzi adsorpcja ($\Gamma = 0$) w postaci:

$$p_{12} = \frac{p_1 \rho_1}{\rho_{12} - (M_2 - M_1)c} \quad (5)$$

Równania (3) i (5) nie są identyczne. A to znaczy, że brak adsorpcji na swobodnej powierzchni roztworu nie zapewnia addytywności jego parachory.

Można jednak ustalić warunek, który musi być spełniony, aby mimo braku adsorpcji zachodziła addytywność parachory roztworu.

W tym celu można przedstawić gęstość roztworu (przy $T = \text{const}$) w postaci

$$\rho_{12} = \rho_1 + \int_0^c \frac{\partial \rho_{12}}{\partial c} dc$$

(gdzie ρ_1 oznacza gęstość rozpuszczalnika) i podstawiając do równania (3), a następnie przyrównując równanie (3) do równania (5) otrzymuje się po przeliczeniu szukany warunek w postaci:

$$\frac{\mathcal{G}_{12}}{\mathcal{G}^c} = \frac{P_1 M_2 - P_2 M_1}{P_1} = \text{const.}$$

Z przeprowadzonego rozumowania wynika, że adsorpcja nie jest jedyną przyczyną nieaddytywności parachory roztworów. Parachora roztworu może być funkcją addytywną parachor składników przy braku adsorpcji na swobodnej powierzchni roztworu, gdy spełniony jest warunek (6).

Przeprowadzone przez uautora badania wodnych i alkoholowych roztworów fenoli i niektórych innych związków aromatycznych oraz, omówione w pracy doktorskiej autora, wyniki badań wskazują, że roztwory różnych substancji organicznych w różnych rozpuszczalnikach, a w szczególności wodne i alkoholowe roztwory, nie są funkcjami addytywnymi parachor składników roztworu w ścisłym tego słowa znaczenia. Dla jednych roztworów odstępstwa od addytywności są znaczne dla innych zaś odstępstwa są nieznaczne i traktujemy je jako addytywne, względnie prawie addytywne. Ilustruje to poniższe zestawienie dla wodnych i alkoholowych roztworów przebadanych przez autora.

Wodne roztwory

Duże odstępstwa od addytywności wykazują:

Fenol przy 20°C
 Fenol przy 80°C dla małych stężeń,
 Krezole (m,o,p),
 Tymol,
 Pirokatechina,
 Rezorcyna,
 Pirogallol,
 Floroglucyna,
 Kwas benzoesowy,
 Anilina.

Małe odstępstwa od addytywności wykazują:

Fenol przy 80°C, dla dużych stężeń

Alkoholowe roztwory

Duże odstępstwa od addytywności wykazują:

Krezole (m,o,p)
 Tymol,
 Karwakrol
 Hydrochinon,
 Pirokatechina,
 Rezorcyna,
 Pirogallol,
 Floroglucyna.

Małe odstępstwa od addytywności wykazują:

Fenol,
 Kwas benzoesowy,
 Kwas salicylowy,
 Anilina,
 Nitrobenzen.

Są też i roztwory, zwłaszcza wodne, rzadziej spotykane, które wykazują ściśle addytywność, jak gliceryna, pirydyna, glikol etylenowy, glikol butylenowy i inne. Wyniki badań z innymi substancjami i rozpuszczalnikami otrzymane przez M. Puchalika i F. Porwika [8] w zasadzie również potwierdzają słuszność tych wniosków.

Jedną z głównych przyczyn nieaddytywności parachor roztworów, względnie niedużych odstępstw od addytywności, jest bezspornie adsorpcja na swobodnej powierzchni roztworów, a co za tym idzie, różnica gęstości roztworu między gęstością masy wewnątrz roztworu a gęstością warstwy powierzchniowej. Nie mniej jednak nie jest to zawsze zasadniczą przyczyną odstępstw od addytywności parachory roztworów.

LITERATURA

- [1] S. Sugden, *The Parachor and Valency*, Rautledge and Sons Ltd. London 1930.
- [2] S. Sugden, *I. Chem. Soc.* 125, 1177, 1924.
- [3] D.L. Hammick, L.W. Andrew, *J. Chem. Soc.* 754, 1929.
- [4] M. Puchalik, *Acta Phys. Pol.*, 13, 159, 1954.
- [5] M. Puchalik, *Acta Phys. Pol.*, 14, 379, 1955.
- [6] M. Puchalik, *Postępy Akustyki*, 14, 209, 1958.
- [7] M. Puchalik, *Poznańskie Tow.Przuj. N.T. VIII*, zesz. 3/2, 1961.
- [8] F. Porwik, M. Puchalik, *Parachory i refrachory mieszanin aldehydów i niższych kwasów tłuszczowych*. - W druku -
- [9] F. Porwik, *Postępy akustyki*, 8, 3/7, 1961.
- [10] M. Puchalik, *Poznańskie Tow. Przuj. N.*, Wydział N.Tech. tom II, zesz. 1, 1963.
- [11] E. Młynarczyk, *Prace II Sem. Otw. z akustyki*, Olsztyn 7-10. XI. 1955.
- [12] F. Porwik, "Zagadnienie addytywności parachory roztworów" oraz "Stężenie w warstwie powierzchniowej roztworów ciał kapilarnie aktywnych" *Poznańskie Tow. Przuj. N.*, Wydz. N. Tech., tom II zesz. 5, 1967.

ADSORPTION ON FREE SURFACE AND ADDITIVITY OF PARACHOR OF SOLUTION

S u m m a r y

In his work [12] F. Porwik supposed that the adsorption on free surface is the main cause of non-additivity of parachors of solutions of different substances the Author settled mathematically that adsorption is not the only and most important reason of non-additivity of parachors of solutions. He has made known the condition that should be satisfied Even for lack of adsorption on free surface, the parachor of solution was additive function of parachor components.

АДСОРБЦИЯ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
И АДДИТИВНОСТЬ ПАРАХОРА РАСТВОРА

Р е з ю м е

Ф. Порвик в своей работе [12] выражает предположение, что адсорбция на свободной поверхности является главной причиной неаддитивности парахор растворов разных субстанций. Автор математическим путём установил, что адсорбция не является единственной и самой важной причиной неаддитивности парахор растворов, а также подал условие, которое должно быть исполнено, чтобы даже при недостатке адсорбции на свободной поверхности, парахор раствора был функцией аддитивной парахору составной части.