

EUGENIUSZ SOCZKIEWICZ

PARACHORA I POTENCJAŁ ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWEGO

Streszczenie. Przyjmując, że oddziaływanie między cząstkami opisane jest przez potencjał typu Lennarda-Jonesa w którym wykładnik potęgowy w części odpychania cząstek jest różny dla różnych cieczy, wyliczono związek między parachorą i tym wykładnikiem.

Sudgen [1] zdefiniował parachorę w sposób następujący:

$$P = \frac{M \sigma}{\rho_c - \rho_g} \quad (1)$$

gdzie:

M - masa molowa,

σ - napięcie powierzchniowe cieczy,

ρ_c - gęstość cieczy

ρ_g - gęstość pary.

Parachora jest w szerokim przedziale temperatur niezależna od temperatury, a poza tym jest ona wielkością addytywną, może więc być dla danej substancji wyliczona jako suma parachor poszczególnych atomów wchodzących w skład molekuly tej substancji [2]. Późniejsze badania Sippela [3] wykazały, że wykładnik potęgowy w wzorze na parachorę jest u różnych substancji nieco różny i średnio wynosi 1/3,8. Eucken [2] wykazał, że parachora

jest proporcjonalna do objętości molowej substancji w temperaturze $T=0$. Lennard-Jones i Corner [4] znaleźli związek parachory z objętością krytyczną oraz pokazali, że parachorę prostych molekuł można z dokładnością do 3,6% wyrazić empirycznym związkiem:

$$p = 7,1 \cdot 10^{23} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{4}} \cdot \beta^{\frac{5}{2}}$$

gdzie β i ε są stałymi w potencjale Lennarda-Jonesa:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\beta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\beta}{r} \right)^6 \right]$$

Kuczera [5] wykazał, że wykładnik potęgowy w członie potencjału odpowiedzialnym za odpychanie się cząstek, jest wielkością indywidualną dla każdej substancji. Potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego przedstawimy w postaci:

$$\Phi(r) = \frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^n} \quad (2)$$

Według Kuczery n należy wyliczyć z wzoru:

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = - \frac{n}{b} \quad (3)$$

gdzie:

c - prędkość głosu,

α - współczynnik rozszerzalności objętościowej.

Wykażemy, że parachorę można przedstawić w postaci:

$$p = \frac{M}{\rho_c - \rho_g} \cdot \sigma^{\frac{1}{x}} \quad (4)$$

gdzie x wyraża się poprzez wykładnik potęgowy n w potencjale (2). Ponieważ $\rho_c \gg \rho_g$, więc wzór (4) można w przybliżeniu napisać:

$$p = v_c \cdot \sigma^{\frac{1}{x}} \quad (5)$$

Zależność temperaturowa napięcia powierzchniowego wyraża się wzorem Eötvösa

$$\sigma = v_c^{\frac{2}{3}} \cdot B \left(1 - \frac{T}{T_k}\right) \quad (6)$$

gdzie:

- B jest pewną stałą,
- T_k - temperatura krytyczna,
- v_c - objętość molowa cieczy.

Wzorując się na pracy Altenburga [7], wyprowadzono następujący wzór na zależność objętości od temperatury:

$$v = v_0 \left[1 - \frac{n^2 + 3n - 54}{6(n - 6)^2} \cdot \ln \left(1 - \frac{T}{T_k}\right) \right] \quad (7)$$

n jest wykładnikiem potęgowym w wzorze (2).

Z wzorów (5), (6) i (7) znajdujemy:

$$p = v_c \left(1 - \frac{2}{3x}\right) \cdot T^{\frac{1}{x}} \cdot B^{\frac{1}{x}} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{\frac{1}{x}} \quad (8)$$

Jeśli skorzystać z przybliżeń:

$$\ln \left(1 - \frac{T}{T_k}\right) \approx -\frac{T}{T_k}$$

$$\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{\frac{1}{x}} \approx 1 - \frac{1}{x} \frac{T}{T_k}$$

to (8) przechodzi w:

$$p = \text{const} \left(1 - \frac{1}{x} \frac{T}{T_k}\right) \left[1 + \left(1 - \frac{2}{3x}\right) \cdot \frac{n^2 + 3n - 54}{6(n-6)^2} \cdot \frac{T}{T_k}\right] \quad (9)$$

Ponieważ parachora ma być niezależna od temperatury, więc w pierwszym przybliżeniu musi być spełniony związek:

$$\left(1 - \frac{2}{3x}\right) \cdot \frac{n^2 + 3n - 54}{6(n-6)^2} \frac{T}{T_k} - \frac{1}{x} \frac{T}{T_k} = 0 \quad (10)$$

z którego wyliczamy

$$x = \frac{1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{n^2 + 3n - 54}{6(n-6)^2}}{\frac{n^2 + 3n - 54}{6(n-6)^2}} \quad (11)$$

W poniższej tabeli przedstawiono wyliczone z wzoru wartości dla kilku substancji.

Tablica 1

Substancja	n	x
1	2	3
chloroform	16,88	3,2
cykloheksan	15,58	2,95
toluen	17,25	3,24
ksylen 0	18,6	3,4
oktan	19,32	3,49
benzen	17,29	3,24

cd. tablicy 1

1	2	3
alkohol butyl.	19,6	3,52
anilina	19,8	3,54
nitrobenzen	18,6	3,4
nonan	20,54	3,62

LITERATURA

- [1] Sudgen S. - J. Chem. Soc. (London) 125, 1177(1924).
 [2] Eucken A. - Lehrbuch der Chemischen Physik II Band, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1949 str. 197.
 [3] Sippel A. - Z. Angew. Chem. 42, 849, (1929).
 [4] Lennard-Jones A. - Trans. Faraday Soc. 36, 1156, (1940).
 [5] Kuczera F. - Proceedings of the Third International Congress of Acoustics, Stuttgart 1959, str. 485.
 [6] Eucken E. - Grundriss der Physikalischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1958, str. 153.
 [7] Altenburg K. - Kolloid-Zeitschrift 117, Heft 3, 153 (1950).

ПАРАХОР И ПОТЕНЦИАЛ МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Р е з ю м е

Применяя, что взаимодействие между молекулами в жидкости описывается потенциалом Ленарда-Джонса в котором экспонент в части от отталкивания индивидуальны для всякой жидкости, вычислено связь между этим экспонентом и паракором.

ON THE RELATION BETWEEN THE PARACHOR AND THE POTENTIAL
ENERGY OF MOLECULAR INTERACTION

S u m m a r y

Assuming that the interaction between molecules in liquid is described by Lennard-Jones potential, in which the exponent of the repulsive part is individual for each liquid, the relationship between parachor and this exponent was calculated.