Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, том XXXII, вып. 3, 1956 г.

УРАВНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ОТСУТСТВИИ АДСОРБЦИИ (НОРМАЛЬНЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ)

Проф. *К. Ф. Белоглазов*

Современное состояние наших знаний о свободной поверхностной энергии (поверхностном натяжении) даже простых бинарных растворов нельзя признать упорядоченным.

Действительно, кроме замечательного уравнения Б. Шишковского [5] мы располагаем рядом эмпирических уравнений, подобранных для случайно взятых растворов. Из этих уравнений наибольшей симпатией пользуется закон аддитивности поверхностного натяжения, впервые сформулированный Булыгинским [6].

Другую группу уравнений, связывающих состав раствора и его поверхностное натяжение, составляют уравнения, где поверхностное натяжение увязывается с объемными свойствами растворов: плотностью и внутренним давлением. К этой группе относится уравнение К. М. Стахорского [7], выведенное из уравнения Е. В. Бирона [1] для внутреннего давления раствора и постулата Ван дер Ваальса о прямой пропорциональности поверхностного натяжения σ внутреннему давлению.

Особое положение занимают уравнения, для вывода которых привлекается уравнение адсорбции в его простейшей форме. При выводе в целях упрощения принимается, что изменение концентрации на границе раствор — пар имеет место только в отношении одного растворенного вещества. Такие уравнения могут удовлетворять опытным данным только для очень разбавленных растворов одного из компонентов, т. е. являются предельными.

В течение последних двадцати лет к вопросу зависимости поверхностного натяжения растворов от их состава привлекаются термодинамика и статистическая механика. Однако выводы И. Батлера [8], А. А. Жуховицкого [2], И. Белтона и М. Эванса [9] и Е. А. Гуггенгейма [11], сделанные на основе общих уравнений термодинамики и статистической механики, привели к весьма сложным уравнениям, которые в пределе крайнего упрощения сводятся к уравнению Б. Шишковского [5]. Проверка уравнений в их общей форме требует знания молярных площадей на молекулу компонента в поверхностном слое. Это достигается иногда вычислением по молекулярному весу и плотности чистого жидкого компонента, когда принимается совершенно абсурдное для современных знаний о строении молекул положение об изометричной (шарообразной, кубической) форме молекул.

Уравнение Гуггенгейма настолько сложно, что автор сам отложил его проверку до тех времен, когда результаты измерения σ-растворов и теплот растворения будут достаточно точны.

Такое положение теории усугубляется анархически беспорядочным состоянием экспериментальных данных. Обилие методов определения по-

верхностного натяжения, до сего времени взаимно не скорректированных, делают весь огромный накопленный ныне и непрерывно увеличивающийся материал опытов совершенно не пригодным для проверки каких-либо выводов или, что еще хуже, пригодным для подтверждения любого выведенного уравнения.

До сих пор не существует, кроме обычно принятого простого сопоставления результатов, независимого метода, которым можно было бы корректировать полученные опытами результаты.

Целью настоящей работы является вывод общего уравнения свободной поверхностной энергии бинарных растворов и изыскание метода проверки справедливости экспериментальных данных определения поверхностного натяжения.

1. Уравнение свободной поверхностной энергии бинарных растворов

В основу вывода уравнения поверхностного натяжения растворов можно положить следующие общепринятые в настоящее время положения:

1. Молекулы в поверхностном слое раствора всегда имеют определенную ориентировку. Эта ориентировка и определяет площадь слоя, покрытую молекулами компонента раствора. Предвычисление этой площади, считая на молекулу компонента, или моль его в поверхностном слое, с помощью равенства

$$S_i = \left(\frac{M}{\delta}\right)^{\frac{2}{3}}$$

где M — молекулярный вес;

δ — плотность,

приводит к ошибочному результату, так как такой расчет не учитывает структуры молекулы (ее формы) и возможной ассоциации компонента.

2. При выводе уравнения, расширяя постулат Ленгмьюра, можно принять принцип независимого действия молекул.

Исходя из этих положений, получаем уравнение, легко анализируемое и принимающее особенно простую форму при отсутствии адсорбции, когда состав поверхностного слоя и раствора в объеме одинаковы.

Положим, что в поверхностном слое площадью S $см^2$ содержится n_1 молей компонента A и n_2 молей компонента B и что молярные площади компонентов равны соответственно S_1 и S_2, а их удельные поверхностные энергии σ_1 и σ_2.

Отсюда поверхностное натяжение раствора

$$\sigma = \frac{n_1 S_1 \sigma_1 + n_2 S_2 \sigma_2}{S}$$

или, так как

$$S = n_1 S_1 + n_2 S_2,$$

$$\sigma = \frac{n_1 S_1 \sigma_1 + n_2 S_2 \sigma_2}{n_1 S_1 + n_2 S_2}$$

Это основное уравнение не является новым. Его вывел исходя из термодинамических предпосылок, А. А. Жуховицкий [2], установивший необходимость аддитивного суммирования поверхностных энергий не по объемным долям, а по долям площадей, занятых компонентами.

Элементарными преобразованиями приводим уравнение к форме

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \frac{n_2}{n_1}\frac{S_2}{S_1}\sigma_2}{1 + \frac{n_2}{n_1}\frac{S_2}{S_1}},$$

откуда следует, что σ является функцией отношений чисел молей, а также молярных площадей компонентов.

Будем называть нормальным поверхностный слой, в котором отношение числа молей компонентов $\frac{n_2}{n_1}$ равно отношению числа молей компонентов в растворе, т. е.

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{N}{1-N},$$

где N — молярная доля компонента B в растворе.

Следовательно, при нормальном поверхностном слое, когда адсорбция не имеет места,

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \frac{S_2}{S_1}\sigma_2\frac{N}{1-N}}{1 + \frac{S_2}{S_1}\frac{N}{1-N}} \qquad (1)$$

Уравнение (1) по смыслу близко совпадает с уравнением, предложенным П. М. Павловым [12]:

$$\sigma(v)^{\frac{2}{3}} = \sigma_1(v_1)^{\frac{2}{3}}(1-x) + \sigma_2(v_2)^{\frac{2}{3}}x,$$

где v, v_1, v_2 — объемы раствора и компонентов;

x — молярная доля второго компонента.

В этом уравнении физический смысл показательных функций от объемов соответствует фиктивным молярным площадям компонентов.

В отсутствии адсорбции, когда на одну молекулу A приходится одно и то же число молекул B в слое и в объеме раствора, поверхностное натяжение должно являться функцией N и отношения молярных площадей.

Приведем несколько частных случаев.

1. Когда $\frac{S_2}{S_1} = 1$, т. е. молярные площади равны.

Из уравнения (1)

$$\sigma = \sigma_1(1-N) + \sigma_2 N$$

или

$$\sigma = \sigma_1 - N(\sigma_1 - \sigma_2), \qquad (2)$$

т. е. получаем уравнение аддитивности σ по молярным долям. Как видно, эта форма уравнения приложима только к ограниченному числу случаев, когда компоненты не ассоциированы, составы поверхностного слоя и раствора одинаковы (адсорбция отсутствует) и молярные площади компонентов равны.

2. Когда $\sigma_1 S_1 = \sigma_2 S_2$, т. е. равны молярные свободные поверхностные энергии компонентов.

Случай очень редкий, уравнение приводится к уравнению К. М. Стахорского [7].

Действительно, поставленное условие $\sigma_1 S_1 = \sigma_2 S_2$ отвечает равенствам

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \text{ и } \sigma_2 \frac{S_2}{S_1} = \sigma_1,$$

которые приводят уравнение (1) к виду:

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{(1-N) + N\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{(1-N)\sigma_2 + N(\sigma_1)} \tag{3}$$

или к уравнению К. М. Стахорского. Последнее может быть представлено и в более симметричной форме

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1-N}{\sigma_1} + \frac{N}{\sigma_2}.$$

Таким образом, уравнение К. М. Стахорского имеет весьма ограниченное применение, отвечая только растворам, у которых ассоциация и адсорбция отсутствуют и молярные поверхностные энергии равны.

Различие величин σ, рассчитанных по уравнению (2) и уравнению К. М. Стахорского, однако, невелико, особенно при близости поверхностных натяжений компонентов. Разность

$$D = \sigma_1 - N(\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_2 + N(\sigma_1 - \sigma_2)} \tag{3'}$$

зависит при данных σ_1 и σ_2 от величины N и достигает максимального значения при

$$N = \frac{\sqrt{\sigma_2}}{\sqrt{\sigma_1} - \sqrt{\sigma_2}}.$$

Максимальное значение D равно $(\sqrt{\sigma_1} - \sqrt{\sigma_2})^2$, что очень просто доказывается элементарным анализом уравнения (3′).

3. Значение $S = \frac{S_2}{S_1}$ близко к единице и вяло возрастает при увеличении N.

Этому случаю соответствует уравнение, предложенное А. А. Жуховицким [2]:

$$\sigma = N_1^2 \sigma_1 + N_2^2 \sigma_2 + 2N_1 N_2 \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$$

или, принимая, как указано выше,

$$N_2 = N \text{ (молярная доля компонента } B),$$
$$N_1 = 1 - N \text{ (молярная доля компонента } A),$$

$$\sigma = \sigma_1 (1-N)^2 + \sigma_2 N^2 + 2N(1-N)\sqrt{\sigma_1 \sigma_2} =$$
$$= \left[\sqrt{\sigma_1}(1-N) + \sqrt{\sigma_2}\, N\right]^2 \tag{4}$$

Введя обозначение $\frac{S_2}{S_1} = S$ приводим уравнение (1) к следующему виду:

$$\sigma = \frac{(1-N)\sigma_1 + N\sigma_2 S}{(1-N) + NS}.$$

Решая уравнения (1) и (4) совместно относительно S, получим

$$\left[(1-N)\sqrt{\sigma_1} + N\sqrt{\sigma_2}\right]^2 = \frac{(1-N)\sigma_1 + N\sigma_2 S}{(1-N) + NS},$$

откуда

$$S = \frac{(1-N)(\sigma_1 - y)}{N(y-\sigma_2)},$$

где

$$y = \left[(1-N)\sqrt{\sigma_1} + N\sqrt{\sigma_2}\right]^2$$

или

$$S = \frac{2a - N(a-b)}{a+b-N(a-b)},$$

если $a=\sqrt{\sigma_1}$ и $b=\sqrt{\sigma_2}$.

При $N \to 0$ $S = \frac{2a}{a+b}$, при $N \to 1$ $S = \frac{a+b}{2b}$.

Если $\sigma_1 > \sigma_2$, то $a > b$ и $\frac{a+b}{2b} > \frac{2a}{a+b}$.

Даже при максимально большом различии σ_1 и σ_2, отвечающем соотношению $\sigma_2 \approx \frac{\sigma_1}{4}$ (вода — эфир), разность $\left(\frac{a+b}{2b} - \frac{2a}{a+b}\right)$ равна 0,17

При более близких значениях σ_1 и σ_2 предельные значения отношений $\frac{S_2}{S_1} = S$ делаются близкими друг другу и мало отличаются от единицы.

Кривая уравнения (4) мало отличается от прямой аддитивности в сторону меньших значений σ при заданном N. Действительно, обозначая разность σ по обоим уравнениям D, имеем

$$D = N(1-N)\left(\sqrt{\sigma_1} - \sqrt{\sigma_2}\right)^2$$

Максимальное значение D, т. е. наибольшее расхождение кривой уравнения (4) от прямой аддитивности, имеет место при $N = 0{,}5$ и равно 0,25 $(\sqrt{\sigma_1} - \sqrt{\sigma_2})^2$.

Следовательно, максимальное значение $D = 0{,}2$ *эрг/см*^{2}, т. е. равное обычной погрешности измерения σ, будет получаться при следующих значениях σ_1 и σ_2:

σ_1	50	45	40	30	28
σ_2	43,9	39,2	34,6	25,3	23,5

т. е. при довольно часто встречающихся среди растворов органических веществ разностях $(\sigma_1 - \sigma_2)$.

Форма кривой $\sigma = f(N)$, как видно из уравнения (1), определяется величиной отношения $\frac{S_2}{S_1}$

Действительно, разность между σ_1, рассчитанным по закону аддитивности и по уравнению (1), равна

$$D = \sigma_1 - N(\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{\sigma_1(1-N) + N\sigma_2 S}{(1-N) + NS},$$

где $S = \frac{S_2}{S_1}$.

Простыми преобразованиями получаем

$$D = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) N (1-N)(S-1)}{(1-N) + NS}. \qquad (5)$$

Если $\sigma_1 > \sigma_2$, то при любых N знак D зависит только от знака разности $(S-1)$.

Когда $S > 1$, т. е. $S_2 > S_1$, $D > 0$. Кривая $\sigma = f(N)$ всеми точками лежит ниже прямой аддитивности, т. е. получает обычную форму, обращена выпуклостью в сторону оси N.

Если $S < 1$, т. е. $S_2 < S_1$, разность $D < 0$, то кривая $\sigma = f(N)$ всеми точками лежит выше прямой аддитивности и обращена выпуклостью вверх от оси N.

Таким образом, при нормальном поверхностном слое форма кривой указывает на соотношение молярных площадей компонентов. Сравнительно редко встречающиеся выпуклые вверх от оси N кривые поверхностного натяжения растворов были отмечены и обсуждались Н. А. Трифоновым [4].

2. Метод проверки справедливости данных экспериментального определения поверхностного натяжения

Решение уравнения (1) относительно $\frac{S_2}{S_1}$ дает

$$\frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma - \sigma_2} \cdot \frac{1-N}{N} = \frac{S_2}{S_1},$$

т. е. если слой нормальный и величины молярных площадей S_2 и S_1 не зависят от состава поверхностного слоя, то при неассоциированных компонентах, обозначая

$$\frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma - \sigma_2} = y, \text{ а } \frac{S_2}{S_1} = z,$$

имеем

$$z = y\frac{1-N}{N} = \text{const}. \qquad (6)$$

Величина y* при изменении σ от σ_1 до σ_2 плавно меняется, увеличиваясь от очень малых значений, когда σ близко σ_1 (что соответствует $N \to 0$), до очень высоких значений, когда σ приближается к σ_2 (т. е. $N \to 1$). Так же плавно, но в противоположном направлении меняется дробь $\frac{1-N}{N}$

Равенство (6) показывает, что постоянство величины z, легко вычисляемой по данным опыта вне всяких гипотез, позволяет отбирать пары компонентов, обладающих указанными свойствами, при отсутствии явления адсорбции в поверхностном слое.

Необходимо отметить, что величина y безразмерна и при вычислении ее не имеют значения единицы измерения величин поверхностных натяжений.

Приведем несколько примеров приложения функции z к анализу данных опыта (при отборе примеров взяты результаты измерений в возможно большом интервале концентраций).

Для систем бензол — эфир (табл. 1), хлороформ — эфир (табл. 2) и бензол — ацетон (табл. 3) постоянство z выдерживается превосходно. Можно удивляться, что эта столь четко выдержанная закономерность не была ранее подмечена экспериментаторами.

Величина z при возрастании N может варьировать, указывая тем самым, что при изменении состава поверхностного слоя меняется упа-

* Впервые на значение дроби y для расчета условных молярных площадей указал Б. М. Гугель [13].

Таблица

Растворы: бензол + эфир (18°)
Измерения В. Уотмауфа [14]

	$\frac{1-N}{N}$				σ_p	
0,00	∞	28,94	—	—	—	
0,114	7,77	26,98	0,205	1,59	27,00	—0,02
0,208	3,327	25,43	0,493	1,46	25,23	+0,20
0,311	2,216	24,06	0,737	1,63	24,15	—0,09
0,412	1,427	22,82	1,137	1,62	22,94	—0,12
0,511	0,957	21,72	1,689	1,62	21,78	—0,06
0,610	0,640	20,67	2,56	1,64	20,75	—0,08
0,710	0,408	19,87	3,73	1,52	19,80	+0,07
0,808	0,237	18,99	6,42	1,52	18,93	+0,06
0,905	0,105	18,23	13,55	1,42	18,15	+0,08
1,00	0,00	17,44	—			
			Среднее	1,58		

Примечание. σ — значение поверхностного натяжения, вычисленное при средних значениях z;
σ_p — экспериментально определенная величина;
N — молярная доля.

Таблица 2

Растворы: хлороформ + эфир (18°)
Измерения В. Уотмауфа [14]

N	$\frac{1-N}{N}$		y		σ_p	$\sigma-\sigma_p$
0,00	∞	27,33	—	—	—	—
0,151	5,62	25,54	0,222	1,24	25,50	+0,04
0,286	2,49	23,94	0,524	1,30	23,98	—0,04
0,406	1,46	22,87	0,826	1,21	22,81	+0,06
0,513	0,95	21,82	1,27	1,21	21,67	+0,15
0,613	0,631	20,83	1,935	1,22	20,73	+0,10
0,701	0,426	19,88	3,091	1,32	19,93	—0,05
0,788	0,269	19,15	4,86	1,27	19,18	—0,03
0,862	0,160	18,54	8,21	1,31	18,56	—0,02
0,933	0,072	17,94	19,98	1,43	17,99	—0,05
1,00	0,00	17,47	—	—		
			Среднее	1,28		

ковка молекул с одновременным изменением отношения молярных площадей. Понятно, что так же может отражаться и вариация толщины поверхностного слоя, когда состав слоя меняется.

Часто встречаются растворы, для которых z плавно увеличивается или падает при возрастании N.

Ошибки измерения σ сказываются на величинах y и z, нарушая плавность изменения z, как функции от N. Особенно резко эти нарушения плавности отражают ошибки измерения σ при краевых значениях N, когда разности $\sigma_1 - \sigma$ или $\sigma - \sigma_2$ очень малы.

В табл. 4 и 5 приведены результаты расчета y и z для растворов бензола в сероуглероде по одним и тем же измерениям В. Уотмауфа. В табл. 5 σ бензола принято по подлиннику (28, 98), а в табл. 4 — по ве-

Таблица 3

Растворы: бензол + ацетон (18°)
Измерения В. Уотмауфа [14]

N	$\frac{1-N}{N}$		y		σ_p	$\sigma - \sigma_p$
0,00	∞	28,94	—	—	—	—
0,130	6,690	28,34	0,130	0,86	28,35	—0,01
0,251	2,98	27,76	0,292	0,87	27,78	—0,02
0,365	1,74	27,24	0,483	0,84	27,23	+0,01
0,472	1,12	26,77	0,711	0,796	26,68	+0,09
0,573	0,745	26,18	1,12	0,834	26,16	+0,02
0,668	0,497	25,60	1,77	0,88	25,65	—0,05
0,758	0,319	25,11	2,75	0,877	25,14	—0,03
0,843	0,184	24,65	4,61	0,848	24,64	+0,01
0,924	0,082	24,17	10,60	0,87	24,18	—0,01
1,00	0,00	23,72	—			
			Среднее	0,852		

личине, данной В. Уотмауфом для бензола во всех других системах (28, 94). Как свидетельствуют данные таблиц, эти измерения В. Уотмауфа нуждаются в проверке, так как колебания в значениях z очень велики. Любопытно, что А. А. Жуховицкий [2], прилагая свои выводы к этим результатам, пришел к заключению, что величину $\frac{S_2}{S_1}$ для этой системы следует принять равной 3,8, что очень близко к среднему значению $\frac{S_2}{S_1}$, равному 4,18, полученному нами в табл. 4.

Ошибки отдельных измерений четко подчеркиваются значениями z, выпадающими из общей последовательности.

Среди огромного экспериментального материала только изредка встречаются результаты имерений без резких скачков значений z. Примеры подобных растворов приведены на рис. 1.

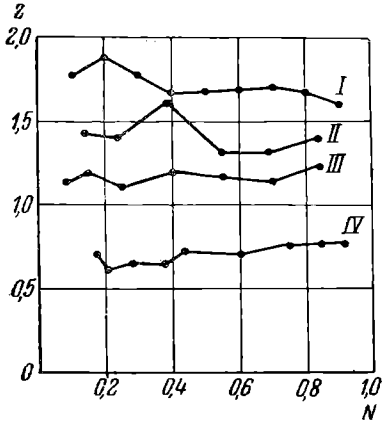


Рис. Значения z, как функции N для растворов:
I — бензол+четыреххлористый углерод [10]; *II* — диоксан + тетрагидрофуран (22°) [16]; *III* — диоксан + ацетон (22°) [16]; *IV* — фенол+диоксан (22°) [16]

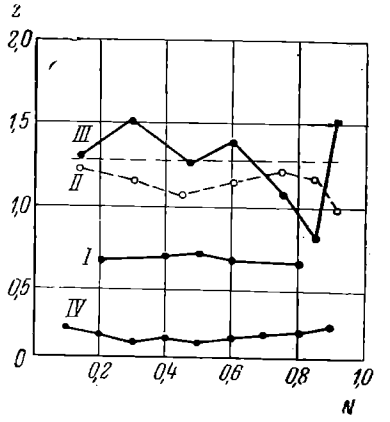


Рис. 2. Сопоставление значений z для растворов:
I — изобутилацетат+метилаль (18°) [14]; *II* — нитробензол+диоксан (22°) [16]; *III* — диоксан + бензол (22°) [16]; *IV* — бензол+сероуглерод (18°) [14]

Таблица 4

Растворы: сероуглерод + бензол (18°)
Измерения В. Уотмауфа [14]

	$\frac{1-N}{N}$	σ			σ_p	$\sigma - \sigma_p$
0,00	∞	32,24	—	—	—	—
0,1	9,0	31,33	0,38	3,42	31,18	+0,15
0,2	4,0	30,66	0,918	3,67	30,55	+0,11
0,3	2,33	30,14	1,75	4,08	30,12	—0,02
0,4	1,50	29,79	2,88	4,32	29,81	—0,02
0,5	1,00	29,50	4,89	4,89	29,58	—0,08
0,6	0,667	29,36	6,85	4,57	29,39	—0,03
0,7	0,429	29,20	11,70	5,00	29,25	—0,05
0,8	0,25	29,13	16,37	4,09	29,12	+0,01
0,9	0,111	29,04	32,00	3,55	29,02	+0,02
1,00	0,00	28,94	—	—	—	—
			Среднее	4,18		

На рис. 2 сопоставлены примеры довольно постоянных значений z. (кривые *I, IV*) и грубо колеблющихся (кривые *II, III;* пунктирная линия дает среднее значение для кривой *III*).

Таблица

Растворы: сероуглерод + бензол (18°)
Измерения В. Уотмауфа [14]

N	$\frac{1-N}{N}$			
0,00	∞	32,24	—	—
0,1	9,0	31,33	0,383	3,45
0,2	4,0	30,66	0,94	3,76
0,3	2,33	30,14	1,81	4,22
0,4	1,50	29,79	3,02	4,53
0,5	1,00	29,50	5,27	5,27
0,6	0,667	29,36	7,58	5,06
0,7	0,429	29,20	13,80	5,91
0,8	0,25	29,13	20,73	5,16
0,9	0,111	29,04	53,3	5,92
1,00	0,00	28,98	—	
			Среднее	4,81

Наложение влияния ошибок отдельных измерений часто не позволяет с уверенностью установить постоянство или плавное изменение значений z.

Например, для растворов сероуглерод + хлороформ, по данным В. Уотмауфа [14], наблюдается четкое повышение z в сторону высоких значений N (табл. 6, рис. 3). Однако если, не обращая внимания на это возрастание, вычислить значения σ, принимая z постоянным, равным арифметическому среднему (3,42), получим отклонения опыта от расчета, достаточно беспорядочные и не выходящие за пределы возможной ошибки измерения σ (±0,2). Кстати, по данным опыта А. А. Жуховицкий нашел значение $\frac{S_2}{S_1}$, равное 3,50 [2], т. е. очень близкое к приведенному в табл. 6.

Таблица 6

Растворы: сероуглерод + хлороформ (18°)
Измерения В. Уотмауфа [14]

N	$\frac{1-N}{N}$				σ_p	$\sigma - \sigma_p$
0,00	∞	32,25	—	—	—	—
0,068	13,7	31,39	0,211	2,89	31,26	+0,13
0,1395	6,17	30,59	0,509	3,14	30,49	+0,10
0,216	3,63	29,95	0,878	3,19	29,86	+0,09
0,30	2,33	29,53	1,236	2,89	29,32	+0,21
0,392	1,55	28,94	2,055	3,19	28,86	+0,08
0,495	1,02	28,42	3,51	3,58	28,59	—0,17
0,601	0,664	28,03	6,05	4,00	28,12	—0,09
0,72	0,39	27,78	10,06	3,92	27,83	—0,05
0,855	0,169	27,53	23,60	3,99	27,56	—0,03
1,00	0,00	27,33				
			Среднее	3,42		

Последовательность изменения z для этого случая наглядно показана на рис. 3 (кривая *I*). Приведен также пример обратного изменения, достаточно четко подчеркивающий падение z (рис. 3, кривая *II*). Как показывает приведенный анализ, для каких-либо окончательных заключений необходима проверка опытных данных.

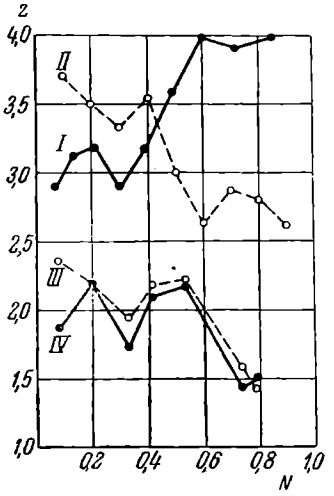


Рис. 3. Последовательность изменения z для растворов:
I — сероуглерод + хлороформ (18°) [14]; *II* — сероуглерод + + эфир (18°) [14]; *III* — эфир+ + ацетон (15°) [15]; *IV* — эфир+ацетон (30°) [15]

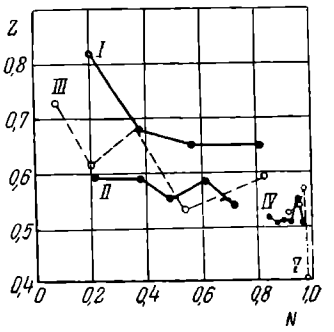


Рис. 4. Значения поверхностного натяжения раствора бензол + нитробензол по данным:
I — Ритцеля [17]; *II* — Гаммик (25°) [18]; *III* — Герцен (55°) [19]; *IV* — Таубман (20°) [20]; *V* — Таубман. (20°) [3]

В табл. 7 и на рис. 3 (кривые *III*, *IV*) даны значения по опытам И. Пригожина и И. Нарбона [15], проведенным для проверки правильности уравнения Гуггенгейма. Предложенный метод анализа наглядно показывает недостаточную правильность приводимых результатов измерения и непригодность их для проверки какого-либо теоретического уравнения.

Предлагаемый метод анализа результатов опытов показывает, что для одного и того же раствора при близких условиях иногда получаются резко расходящиеся результаты (рис. 4).

Помимо зависимости z от закономерности изменения σ, следует ожидать также, что величина z отражает и ошибки оценки отношения $\frac{(1-N)}{N}$ когда в растворе изменяется молекулярное состояние компонентов (ассоциация и диссоциация).

Положим, компонент A в свободном состоянии представлен ассоциированными молекулами и в этом состоянии характеризуется величинами σ_1 и S_1. Положим далее, что в ассоциированной молекуле содержится a простых молекул, которые обладают молярной площадью, равной S_0. В растворе молекулы A диссоциируют по мере повышения концентрации второго компонента B.

Таблица 7

Растворы эфира в ацетоне
Измерения И. Пригожина и И. Нарбона [15]

Номер эфира	$\frac{1-N}{N}$			
		15°		
0,00	∞	23,72	—	—
0,088	10,36	22,60	0,226	2,34
0,201	3,97	21,57	0,55	2,18
0,331	2,02	20,76	0,955	1,93
0,420	1,38	20,02	1,568	2,16
0,530	0,824	19,30	2,695	2,22
0,737	0,357	18,78	4,411	1,57
0,783	0,277	18,64	5,183	1,44
1,00	0,00	17,66	—	—
		30°		
0,00	∞	22,01	—	—
0,088	10,36	21,06	0,18	1,86
0,201	3,97	19,80	0,55	2,18
0,331	2,02	19,15	0,85	1,72
0,420	1,38	18,26	1,51	2,09
0,530	0,824	17,49	2,643	2,18
0,737	0,357	17,02	4,02	1,43
0,783	0,277	16,75	5,42	1,50
1,00	0,00	15,78	—	

Если формально принятое число молей A в растворе равно n_1, то фактически взятое число молей в a раз меньше. Положим, что степень диссоциации A равна β, тогда суммарное число молей первого компонента A в растворе выразится произведением

$$\frac{n_1}{a}[1+\beta(a-1)],$$

а занятая площадь

$$\frac{n_1}{a}[S_1+\beta(aS_0-S_1)].$$

Предполагая второй компонент нормальным, получаем уравнение для σ раствора

$$\sigma=\frac{n_1[S_1+\beta(aS_0-S_1)]\sigma_1+an_2S_2\sigma_2}{n_1[S_1+\beta(aS_0-S_1)]+an_2S_2}.$$

Отсюда

$$y=\frac{\sigma_1-\sigma}{\sigma-\sigma_2}=\frac{an_2S_2}{n_1[S_1+\beta(aS_0-S_1)]}.$$

Полагая слой нормальным, е. принимая $\frac{n_2}{n_1} = \frac{N}{1-N}$, имеем

$$z = \frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma - \sigma_2} \frac{1-N}{N} = \frac{aS_2}{S_1 + \beta(aS_0 - S_1)}.$$

Следовательно, при $\beta = 0$, т. е. когда $N \to 0$,

$$z = a\frac{S_2}{S_1}.$$

Если $aS_0 \approx S_2$, т. е. ассоциация не сопровождается уплотнением, то при всех значениях β, а значит и при всех N, величина z будет сохраняться постоянной и также равной $a\frac{S_2}{S_1}$

Наличие диссоциации A в этом случае не изменяет побега кривой $z = f(N)$.

В общем случае ассоциация молекул связана с уплотнением, а потому $aS_0 > S_1$, при $\beta = 1$, т. е. когда $N \to 1$, $z = \frac{S_2}{S_0}$ Следовательно, в общем случае диссоциация компонента A вызывает изменение z от $a\frac{S_2}{S_1}$ до $\frac{S_2}{S_0}$, т. е. сопровождается падением величины z при возрастании N, так как $\frac{S_1}{a} < S_0$ и $a\frac{S_2}{S_1} > \frac{S_2}{S_0}$

При нормальном A и ассоциированном B получим аналогично

$$z = \frac{S_0}{S_1} + \beta\left(\frac{S_2}{bS_1} - \frac{S_0}{S_1}\right),$$

где β—степень ассоциации B, изменяющаяся от 0 при $N \to 0$ до единицы при $N \to 1$;

b — число простых молекул в ассоциированной молекуле B;

S_0— молярная площадь для простых молекул B.

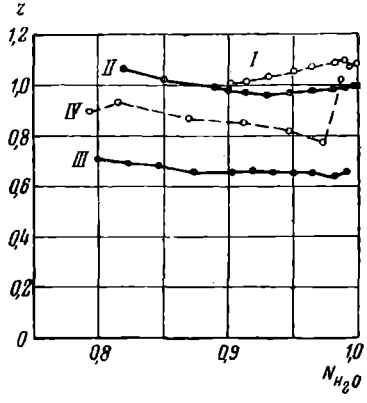


Рис. 5. Величины z для систем вода + соль:

I — вода+хлористый натрий (20°) [19]; *II* — вода+азотнокислый аммоний (20°) [19]; *III* — вода+азотнокислый аммоний (20°) [21]; *IV* — вода+азотнокислый аммоний (100°) [21]

Из приведенного равенства следует, что z при увеличении N от 0 до 1 изменяется от $\frac{S_0}{S_1}$ до $\frac{S_2}{bS_1}$

Так как обычно $bS_0 > S_2$, то при возрастании N величина z падает.

Анализ кривых $z = f(N)$ для растворов, в которых оба компонента в свободном состоянии ассоциированы (вода + + низшие спирты), показывает как будто, что степень ассоциации равна нулю для обоих компонентов в растворах, где $\frac{(1-N)}{N} = 1$ что позволяет раздельно проследить влияние ассоциации обоих компонентов.

В заключение на рис. 5 даны величины z для систем вода+соль. Здесь при относительно малом интервале изменений N воды изменения z также малы и плавность падения z выражена иногда превосходно (кривая *III*). На кривой *IV* только две крайние точки выпадают из общей простой последовательности падения z, вероятно, отражающей возрастание ассоциирован-

ности молекул воды. Аналогичные кривые (*I*, *II*) для водных растворов азотнокислого аммония и хлористого натрия, по данным Справочника Технической энциклопедии [19], отличаются большей сложностью, хотя и здесь плавность изменения z хорошо выдерживается.

Изложенное с несомненностью показывает возможность проверки правильности экспериментальных данных для бинарных растворов с помощью функции z, когда кривая $\sigma = f(N)$ не имеет экстремальных точек. Как показывают расчеты, та же функция пригодна и для бинарных растворов с резко выраженным явлением адсорбции.

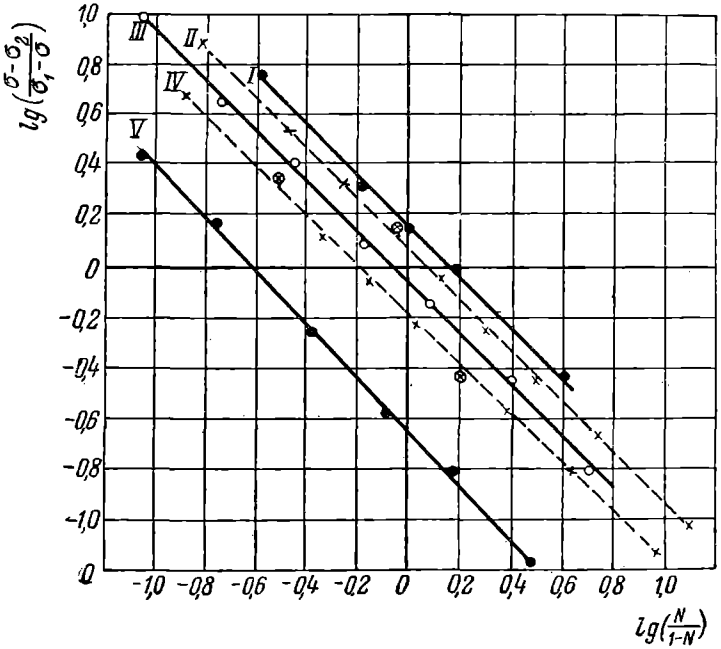


Рис. 6. Метод корректуры опытных данных по логарифмическим прямым для растворов:
I — изобутилацетат + метилаль (18°) [14]; *II* — бензол + ацетон (18°) [14]; *III* — диоксан + ацетон (22°) [16]; *IV* — бензол + эфир (18°) [14]; *V* — диоксан + циклогексан (22°) [16]

Другой метод корректуры опытных данных заключается в применении логарифмических координат. Так как в логарифмической форме уравнение (1) имеет вид

$$-\lg y = \lg \frac{\sigma - \sigma_2}{\sigma_1 - \sigma} = -\lg \frac{N}{1-N} - \lg \frac{S_2}{S_1},$$

то в координатах $-\lg y$, $\lg \frac{N}{1-N}$ при постоянстве $\frac{S_2}{S_1}$ должны получаться прямые с углом наклона 45° (рис. 6). Логарифмические прямые, сглаживая ошибки крайних точек, особенно четко подчеркивают отклонения отдельных значений $\lg y$ при средних значениях N. Например, из девяти точек одна точка прямой *II* или две точки прямой *IV* явно ошибочны.

Выводы

1. Выведено уравнение аддитивности свободной поверхностной энергии бинарных растворов по долям площадей, занятых компонентами в поверхностном слое, которое четко устанавливает величину отношения

молярных площадей компонентов (коэффициент вытеснения) при отсутствии избирательной адсорбции в поверхностном слое.

2. Это уравнение, являясь общим, объединяет многие ранее предложенные эмпирические и теоретически выведенные уравнения, описывающие свободную поверхностную энергию бинарных растворов органических компонентов (например, уравнение аддитивности по молярным долям, уравнения К. М. Стахорского [7] и др.).

3. Предложенное уравнение предсказывает и объясняет различные формы кривых $\sigma = f(N)$.

4. На основании выведенного уравнения предложен очень простой, наглядный и не зависимый от каких-либо гипотез метод проверки правильности экспериментальных данных измерения поверхностного натяжения растворов органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирон Е. В. Теория сжатия при смешении нормальных жидкостей. ЖРФХО, 1912, № 44, стр. 1264.
   Жуховицкий А. А. Поверхностное натяжение растворов. ЖФХ, 1944, т. XVIII, вып. 5—6, стр. 214.
3. Таубман А. Б. Горизонтальная ориентация и сольватация молекул в адсорбционных слоях. ДАН СССР. Новая серия, 1940, т. XXIX, № 1, стр. 23.
4. Трифонов Н. А., Александров Т. К., Янковская Т. Н. О выпуклых изотермах поверхностного натяжения двойных жидких систем, содержащих химически не взаимодействующие ассоциированные компоненты. Бюллетень Химического общества им. Д. И. Менделеева, 1940, № 1—2, стр. 42.
5. Schischkovsky B. Z. phys. Chem., 1908, № 64, S. 385.
6. Bulyginsky. Ann. Phys. Chem., 1868, № 134, p. 40.
7. Stachorsky K. M. Z. Elektrochem., 1928, № 34
8. Butler J. A. V Proc. Roy. Soc., 1932, NA. 135.
9. Belton J. W., Evans M. S. Trans Far. Soc., 1945, № 41.
10. Belton J. W. Trans. Far. Soc., 1935, № 31.
11. Guggenheim E. A. Trans. Far. Soc. 1945, № 41.
12. Pavlov P. M. Koll. Z., 1924, № 35.
13. Guggel B. M. Acta phys. Chem. URSS, 1941, № 14.
14. Whatmough W. H. Z. phys. Chem., 1902, № 39.
15. Prigogine J., Narbond J. Trans. Far. Soc., 1948, № 44.
16. Klapprotz H. Nova acta Leopoldina, 1940, № 9.
17. Ritzel A. Z. phys. Chem., 1907, № 60.
18. Hammick A. J. Chem. Soc., 1929, № 754.
19. Herzen. Справочник Технической Энциклопедии, т. X, стр. 57.
20. Taubman A. B. Acta phys. chem. URSS, 1936, № 5.
21. Rebinder P. A. Z. phys. Chem. 1926, № 12i.