

DISKUSIA

K fyzikálnemu významu parachoru

V. KELLÖ, M. LIŠKA

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Diskutuje sa o fyzikálnom význame parachoru z hľadiska jeho interpretácie ako molárneho objemu kvapaliny pri jednotkovom povrchovom napätí. Tento výklad je opodstatnený len pri vyjadrení povrchového napätia ako relatívnej veličiny, vzťahnutej na referentný stav, dostatočne vzdialený od kritického stavu.

Na základe empirického vzťahu [1, 2]:

$$\gamma = C(D - d)^4 \quad (1)$$

zaviedol S. Sugden [3] veličinu určenú pre porovnávanie mólových objemov kvapalných látok nezávisle od teploty; túto veličinu definoval vzťahom

$$P = C^{1/4}M = \frac{M\gamma^{1/4}}{D - d} \quad (2)$$

a nazval parachorom.

V rovnicách (1) a (2) M značí mólovú hmotnosť, γ povrchové napätie, D a d hustoty kvapalnej a plynnej fázy za rovnováhy pri danej teplote.

Použitie parachoru sa pre výskum konštitúcie zlúčenín ukázalo výhodnejším než porovnávanie mólových objemov $v = M/d$. Aditívny charakter mólového objemu v (v zmysle Koppovho zákona) vykazuje značné nepravidelnosti aj pri korešpondujúcich teplotách. Príčinou je závislosť mólového objemu kvapalín od faktorov konštitutívnych, najmä však vplyv vnútorného tlaku podmieneného kohéznymi silami. Bolo by teda potrebné v kvapalín porovnávať pri rovnakých vnútorných tlakoch. Keďže povrchové napätie je dôsledkom kohéznych síl pôsobiacich v povrchu kvapaliny (aj keď ho nemožno považovať priamo za mieru vnútorného tlaku), je parachor zrejme vhodnejšou veličinou pre porovnávanie mólových objemov kvapalných látok pri rovnakom γ . V tomto zmysle bol parachor ako látková konštanta, nezávislá od teploty a vyznačujúca sa aditívnym a konštitutívnym charakterom, úspešne použitý v mnohých prácach, venovaných štruktúrálnemu výskumu, a to hlavne pri látkach organických. Aj keď boli dodatočne niektoré čiastkové hodnoty parachoru, najmä väzbové inkreментy inými autormi pozmenené, zostáva základná Sugdenova koncepcia parachoru a jeho aplikácia aktuálnou.

Napriek tomu, že otázka fyzikálneho významu parachoru a jeho rozmeru bola predmetom diskusie rôznych autorov, nie je t. č. v tomto ohľade jednota názorov. Aj keď s ohľadom na empirickú povahu a nie všeobecnú platnosť rovnice (1) možno proti samotnej metóde stanovenia a interpretácii parachoru mať výhrady, je účelné prediskutovať niektoré aspekty dôležité pre riešenie daného problému.

Pri praktickom stanovení parachoru sa obvykle zanedbáva hustota plynnej fázy, keďže $D \gg d$, a používa sa zjednodušený vzťah:

$$P = \frac{M\gamma^{1/4}}{D} = V\gamma^{1/4}. \quad (3)$$

Toto zjednodušenie viedlo k chybnému a pomerne často sa vyskytujúcejmu výkladu fyzikálneho významu parachoru ako mólového objemu látky pri teplote zodpovedajúcej jednotkovému povrchovému napätiu (1 dyn/cm). Je potrebné zdôrazniť, že zjednodušený vzťah (3) má platnosť iba pri teplotách dostatočne vzdialených od kritickej teploty t_c . Pri teplotách blízkyh kritickej teplote, napríklad pri teplote zodpovedajúcej jednotkovému povrchovému napätiu kvapaliny (1 dyn/cm), je zanedbanie hustoty plynnej fázy neprípustné a číselná hodnota parachoru značne prevyšuje hodnotu mólového objemu kvapaliny V .

Na fyzikálny význam parachoru možno usúdiť z pomeru hodnôt P dvoch látok:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{V_A\gamma_A^{1/4}}{V_B\gamma_B^{1/4}}, \quad (4)$$

ktorý v prípade rovnosti $\gamma_A = \gamma_B$ a pri $t \ll t_c$ udáva pomer príslušných mólových objemov. V prvom priblížení možno považovať parachor za mólový objem látky, korigovaný na vzájomnú príťažlivosť molekúl. Za predpokladu, že hodnota korekčného faktora $\gamma^{1/4}$ rastie so zvyšovaním vnútorného tlaku, je hodnota mólového objemu V danej kvapaliny nízka v porovnaní s kvapalinami s menším povrchovým napätím.

Podľa V. K. Markova [4], ktorý pri štúdiu fyzikálneho významu parachoru a jeho rozmeru vychádza z podmienok jednotkového povrchového napätia (1 dyn/cm), avšak bez zanedbania hustoty plynnej fázy, má parachor rozmer objemu a možno ho vyjadriť vzťahom

$$P = \left(\frac{W - V}{V - W} \right)_{\gamma=1}, \quad (5)$$

kde W značí mólový objem kvapaliny a V mólový objem nasýtenej pary pri teplote zodpovedajúcej jednotkovému povrchovému napätiu. Výklad fyzikálneho významu parachoru na základe rovnice (5) ako mólového objemu koexistujúcej kvapaliny a pary za podmienky $\gamma = 1$ je však neuspokojivý. Výstižnejšie možno interpretovať rovnicu (5) po úprave na tvar

$$P = \left(\frac{V}{\Delta V/W} \right)_{\gamma=1}, \quad (6)$$

kde $\Delta V = V - W$ ako pomer mólového objemu plynnej fázy a relatívnej zmeny mólového objemu pri vyparovaní kvapaliny za podmienky $\gamma = 1$ dyn/cm [5]. Záver týkajúci sa objemového rozmeru parachoru a najmä spôsob jeho

odvodenia taktiež nemožno považovať za presvedčivý, keďže sa v tomto prípade vychádza z logaritmovanej rovnice A. J. Bačinského (resp. McLeoda) v tvare

$$\log \gamma = \log C + 4 \log(D - d), \quad (7)$$

v ktorom všetky veličiny sú nevyhnutne bezrozmerné.

Predpoklad objemového rozmeru parachoru je v rozpore s rozmerom, ktorý odvodíme z rovnice (2) definujúcej parachor:

$$[P] = g^{1/4} \text{cm}^3 \text{s}^{-1/2} \text{mól}^{-1}. \quad (8)$$

Otázka rozmeru parachoru, hoci nie je z hľadiska praktického použitia tejto veličiny podstatnou, má určitý význam pri štúdiu vzťahov medzi parachorom a inými fyzikálnymi veličinami, resp. pri snahách po teoretickom zdôvodnení aditívnych a konštitutívnych vlastností tejto empirickej veličiny. Napríklad J. E. Lennard—Jones a J. Corner [6] na základe rozmeru parachoru, vyjadreného v tvare

$$[P] = (\text{dĺžka})^{5/2} (\text{energia})^{1/4},$$

predpokladajú platnosť rovnice:

$$PV_c^{-5/6} T_c^{-1/4} = \text{konšt} \quad (9)$$

na rozdiel od vzťahu navrhovaného a overovaného S. Sugdenom [3]:

$$PV_c^{-1} = \text{konšt}, \quad (10)$$

resp. vzťahu medzi P a T_c predpokladaného D. T. Lewisom [7]. Vzťah (9) možno akceptovať za predpokladu, že príslušná konštanta má rozmer vyplývajúci zo vzťahu medzi energiou a teplotou. Treba však uvážiť, že rovnica (9) bola overená na piatich prípadoch (A, Ne, N₂, CO, CH₄), pričom pri výpočte priemernej hodnoty konštanty 0,422 sa nechal do úvahy Ne, takže závery o väčšej oprávnenosti vzťahu navrhovaného v práci [6] sú málo presvedčivé. V tab. 1 sú porovnané hodnoty $PV_c^{-5/6} T_c^{-1/4}$ a PV_c^{-1} väčšieho počtu zlúčenín. Hodnoty týchto veličín boli vypočítané na základe údajov literatúry [3, 8, 9].

Rozmer fyzikálnej veličiny je daný voľbou základných jednotiek a ich vzťahom k danej veličine. Takto napríklad použitie redukovaných jednotiek môže viesť k rozdielnym vyjadreniam rozmeru. Pri diskusii o fyzikálnom význame a rozmere parachoru javí sa účelným rozbor spôsobu, ktorým Sugden túto veličinu odvodil zo vzťahu (1). Vo vzťahu vyplývajúcom z rovnice (1)

$$D_1 - d_1 = (D - d) \frac{\gamma_1^{1/4}}{\gamma^{1/4}} \quad (11)$$

pri vhodne zvolenom γ_1 je d_1 zanedbateľné oproti D_1 . Mólový objem pri tomto

povrchovom napätí (γ_1) je potom úmerný štvrtjej odmocnine Bačinského (McLeodovej) konštanty C , násobenej mólovou hmotnosťou M , a možno ho vyjadriť vo forme

$$\frac{M}{D_1} = \frac{1}{\gamma_1^{1/4}} \frac{M\gamma_1^{1/4}}{D-d} = \frac{1}{\gamma_1^{1/4}} MC^{1/4} = \frac{1}{\gamma_1^{1/4}} P. \quad (12)$$

Pritom veľkosť γ_1 iba ovplyvňuje hodnotu koeficienta úmernosti $\frac{1}{\gamma_1^{1/4}}$; je preto výhodné zvoliť γ_1 za jednotku a tak definovať veličinu

$$P = \frac{M\gamma_1^{1/4}}{D-d} = MC^{1/4}.$$

Parachor látky, určený pri ľubovoľnej teplote, resp. povrchovom napätí γ , je teda rovný mólovému objemu látky za podmienok charakterizovaných

Tabuľka 1

Zlúčenina	V_c	T_c	P	$\frac{P}{V_c^{3/4} T_c^{1/4}}$	P/V_c
kyslíčnik uhličítý	95,7	304,2	77,5	0,415	0,810
etán	143,2	305,2	110,5	0,422	0,772
izopentán	308,3	460,9	230,0	0,419	0,746
<i>n</i> -hexán	368,3	507,9	270,4	0,414	0,734
<i>n</i> -heptán	428,1	539,9	310,8	0,413	0,726
<i>n</i> -oktán	488,1	569,1	351,0	0,413	0,719
benzén	256,9	561,6	206,3	0,416	0,803
toluén	315,5	593,7	245,0	0,411	0,777
cyklohexán	311,7	554,1	241,8	0,416	0,776
etylén	127,5	282,8	99,5	0,427	0,780
metylalkohol	117,8	513,1	88,0	0,348	0,747
etylalkohol	167,5	516,2	126,6	0,372	0,756
<i>n</i> -propylalkohol	220,1	536,8	165,8	0,384	0,753
kyselina octová	171,1	594,7	131,0	0,365	0,766
kyselina <i>n</i> -maslová	291,7	628,1	209,1	0,369	0,717
mravčian metylnatý	172,1	487,1	138,6	0,404	0,806
octan etylnatý	286,0	523,2	217,5	0,408	0,760
octan propylnatý	345,0	549,3	256,1	0,406	0,742
maslan metylnatý	340,4	554,4	254,1	0,407	0,746
izomaslan butylnatý	339,3	540,6	253,1	0,408	0,746
acetonitril	171,0	547,8	122,2	0,348	0,714
kyanovodík	135,2	456,6	81,5	0,295	0,603
chlorid uhličítý	275,7	556,2	219,9	0,419	0,798
chloroform	231,4	536,1	183,4	0,408	0,793
chlórbenzén	308,9	632,1	244,5	0,411	0,793
brómbenzén	323,1	670,1	257,8	0,411	0,798
jódbenzén	351,1	721,1	282,3	0,412	0,804
fosgén	190,2	455,1	151,6	0,414	0,797
voda	45,0	647,1	52,3	0,434	1,161
amoniak	72,5	405,5	60,7	0,381	0,838

vhodne zvoleným povrchovým napätím γ_1 , t. j. za podmienok, pri ktorých možno hustotu plynnej fázy zanedbať, a za predpokladu, že γ_1 je jednotkou pri vyjadrení povrchového napätia γ .

Pri použití ľubovoľných jednotiek povrchového napätia udáva parachor hodnotu úmernú mólovému objemu v referentnom stave. Koeficientom úmernosti je v tomto prípade štvrtá odmocnina pomeru medzi referentným povrchovým napätím a použitou jednotkou povrchového napätia.

Metóda porovnávania mólových objemov nespočíva teda v bezprostrednej aplikácii rovnice (4) za podmienky rovnosti $\gamma_A = \gamma_B$. Splnenie tejto podmienky predpokladá znalosť teplotnej závislosti povrchového napätia látok v pomerne širokom teplotnom intervale a je často prakticky nerealizovateľné. Pomer P_A/P_B udáva v každom prípade, t. j. aj pri nerovnosti $\gamma_A \neq \gamma_B$ pomer mólových objemov látok A a B, pravda, v referentnom stave. V tejto súvislosti je vhodné poukázať na to, že nahradenie parachoru veličinou $M/(D-d)$ a porovnávanie tejto veličiny pri konštantnom povrchovom napätí napríklad 27 dyn/cm [10] alebo 20 dyn/cm [11] neposkytuje nijaké výhody, keďže medzi parachorom a hodnotou $[M/(D-d)]_r$ je priama úmernosť. Quayle a spolupracovníci vypočítavajú hodnoty $M/(D-d)$ — na základe nezávislosti parachoru od teploty — priamo z hodnoty parachoru vydelením P faktorom $27^{1/4}$, resp. $20^{1/4}$. Je zrejmé, že pomer parachorov látok musí byť totožný s pomerom príslušných veličín $M/(D-d)$. Výhoda uvedeného spôsobu, spočívajúca v údajne väčšej názornosti a v nahradení „neobvyklých“ jednotiek (resp. rozmeru) parachoru bežnejšími objemovými jednotkami, je problematická.

Ak sa γ_1 v rovnici (12) zvolí za jednotku povrchového napätia a ak vyjadríme γ meranej látky v týchto jednotkách v rovnici (2), vyplýva pre parachor rozmer mólového objemu. V skutočnosti sa však pri praktickom stanovení parachoru povrchové napätie vyjadruje v dyn/cm a všetky tabelované hodnoty molekulového parachoru látok, ako aj inkreментy atómové a väzbové (včítane Sugdenových údajov) sú uvádzané takýmto spôsobom. V tomto prípade treba rozmer parachoru považovať za určený rovnicou (8) a jeho hodnotu za úmernú mólovému objemu za podmienok daných referentným povrchovým napätím γ_1 . Uvedené okolnosti nie sú z rovnice (2), definujúcej parachor, zrejmé a ich nesprávny výklad môže viesť k chybným záverom, ako napríklad už spomenutý výklad parachoru ako mólového objemu látky pri povrchovom napätí rovnom 1 dyn/cm. V tomto prípade je nesprávnym zjednodušujúci predpoklad jednotkového povrchového napätia viazaného na sústavu jednotiek cgs. Nereálnym by bolo takisto použitie predstavy jednotkového γ napríklad v sústave SI alebo technickej.

K ФИЗИЧЕСКОМУ ЗНАЧЕНИЮ ПАРАХОРА

V. Kellö, M. Liška

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Обсуждено физическое значение парачора с точки зрения его определения как молярного объема жидкости при таком состоянии, когда ее поверхностное натяжение равно единице. Этот подход имеет место только при определении поверхностного натяжения как относительной величины. Сравнительное состояние жидкости при этом должно находиться на достаточно большом удалении от критической точки. В этом смысле критически рассмотрены точки зрения разных авторов.

Preložil V. Kellö

ÜBER DIE PHYSIKALISCHE BEDEUTUNG DES PARACHORS

V. Kellö, M. Liška

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wird die physikalische Bedeutung des Parachors diskutiert, u. zw. im Hinblick auf dessen Interpretation als der Oberflächenspannung $\gamma = 1$ entsprechendes Molvolumen der Flüssigkeit. Diese Darstellung ist nur für den Fall berechtigt, dass die Oberflächenspannung als eine relative Grösse ausgedrückt und auf einen Zustand bezogen wird, der genügend entfernt vom kritischen Punkt ist. In diesem Sinne werden Anschauungen einzelner Verfasser kritisch bewertet.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Bačinskij A. J., *Izv. Fiz. inst.* **2**, 60 (1922).
2. McLeod D. B., *Trans. Faraday Soc.* **19**, 38 (1923).
3. Sugden S., *J. Chem. Soc.* **1924**, 1185; *The Parachor and Valency*. London 1930.
4. Markov V. K., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **85**, 1321 (1952).
5. Liška M., *Kandidátska dizertačná práca*. Slovenská akadémia vied, Bratislava 1962.
6. Lennard—Jones J. E., Corner J., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 1156 (1940).
7. Lewis D. T., *J. Chem. Soc.* **1938**, 261.
8. *International Critical Tables*, Vol. III. McGraw-Hill, New York 1928.
9. *Spravočník chimika I*. Goschimizdat, Leningrad—Moskva 1951.
10. Quayle O. R., Owen K., Estes R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2716 (1938).
11. Quayle O. R., Kurtz S. S., *Physical Chemistry of the Hydrocarbons*, Vol. II, 96 (Red. A. Farkas). Academic Press Inc., New York 1953.

Do redakcie došlo 30. 11. 1963

*Adresa autorov:**Prof. dr. Vojtech Kellö, RNDr. inž. Miroslav Liška, C. Sc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*