

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΙΣ

Ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τῶν ὑγρῶν ἐλαττοῦται γενικῶς μὲ τὴν θερμοκρασίαν. Μολονδὶ δὲν ὑπάρχει ἀπλὴ ἐξίσωσις περιγράφουσα πλήρως τὴν ἐξάρτησιν ταύτην, ἐν τούτοις εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἀνευρέθησαν σχέσεις συνδέουσαι ἱκανοποιητικῶς τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν μὲ τὴν θερμοκρασίαν.

Ἡ ἐξίσωσις RAMSAY-SHIELD ἢ παρέχουσα τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν συναρτῆσει θερμοκρασίας εἶναι :

$$\gamma(Mv)^{2/3} = K (t_c - t - 6) \quad (1)$$

ἐνθα γ = ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις, M = τὸ μοριακὸν βᾶρος v = ὁ εἰδικὸς ὄγκος, t_c = ἡ κρίσιμος θερμοκρασία καὶ K = σταθερά.

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἶναι τροποποιήσις προγενεστέρας ἐξισώσεως τοῦ EOTVOS $\gamma(Mv)^{2/3} = K(t_c - t)$, ἥτις δὲν περιεῖχεν τὸν σταθερὸν ὄρον 6. Ἡ κεντρικὴ ἰδέα τῆς θεωρίας τοῦ EOTVOS εἶναι ὅτι αἱ ἐπιφάνειαι δύνανται νὰ συγκριθοῦν ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων κατὰ μονάδα ἐπιφανείας, ἥτις* εἰάν τὰ μόρια εἶναι ὅμοια κατὰ τὸ σχῆμα καὶ συμμετρικῶς διατεταγμένα εἶναι ἀνάλογος τοῦ $(Mv)^{2/3}$.

Ἐάν δηλ. V_m εἶναι ὁ μοριακὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ ἥτοι $V_m = Mv = \frac{M}{d}$ τότε θεωροῦντες ὅτι ὁ ὄγκος οὗτος εἶναι ὄγκος σφαίρας θὰ ἔχωμεν διὰ τὴν ἐπιφάνειαν S ,

$$S = 4\pi r^2 = \sqrt[3]{36\pi \left(\frac{M}{d}\right)^2} = \sqrt[3]{36\pi} \cdot (V_m)^{2/3}$$

Συνεπῶς ἡ μοριακὴ ἐπιφανειακὴ ἐνέργεια ἥτοι ἡ ἐπιφανειακὴ ἐνέργεια ἑνὸς γραμμομορίου θὰ εἶναι γS . Ἐάν παραλείνωμεν τὸν γεωμετρικὸν παράγοντα $\sqrt[3]{36\pi}$ ὁ ὁποῖος εἶναι πάντοτε ὁ ἴδιος, καὶ χαρακτηρίσωμεν τὴν μοριακὴν ἐπι-

πιφανειακὴν ἐνέργειαν $w = \gamma S / \sqrt[3]{36\pi}$ τότε θὰ ἔχωμεν :

$$W = \gamma V_m^{2/3} = \gamma (Mv)^{2/3} = \gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$$

Διαφορίζοντες ταύτην ἔχομεν

$$-d \left[\gamma (Mv)^{2/3} \right] = K \quad (2)$$

* ἡ κατὰ mol ἐπιφάνεια $d \cdot t$

ὅπου ὁ συντελεστὴς K εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας.
 Ὁ συντελεστὴς αὐτὸς δι' ἕν πλῆθος κανόνικων ὑγρῶν εὐρέθη ὅτι
 ἔχει μέσην τιμὴν 2,12. Τροποποιῦντες τὴν ἐξίσωσιν (1) ἔχο-

$$\gamma(\text{IV})^{2/3} = -kt + k(t_C - 6)$$

καὶ θέτοντες εἰς διάγραμμα τὸ $\gamma(\text{IV})^{2/3}$ ἔναντι τοῦ t , διὰ
 θερμοκρασίας χαμηλοτέρας τῆς κρυσίμου, λαμβάνομεν εὐθεῖαν,
 ἡ κλίσις τῆς ὁποίας παρέχει τὸ $-K$. Ἡ ἐξίσωσις δίδει διὰ
 $t = t_C - 6$ τιμὴν $\gamma = 0$ ἐνῶ διὰ τὴν κρυσίμον θερμοκρασίαν δι-
 δει ἀρνητικὴν τιμὴν εἰς τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν.

Ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τῶν ὑγρῶν ἐλαττοῦται ἐφ' ὅσον αὐ-
 ξάνει ἡ θερ/σία καὶ καθίσταται μηδέν εἰς τὴν κρυσίμον θερ/
 σίαν. Ὡς ἐκ τούτου ὁ KATAYAMA τροποποιεῖ τὴν ἐξίσωσιν τῶν
 RAMSAY-SHIELD.

$$\gamma \left(\frac{M}{d_1 - d_g} \right)^{2/3} = K (t_C - t)$$

ἐνθα d_1 καὶ d_g εἶναι αἱ πυκνότητες τοῦ ὑγροῦ καὶ τῶν ἀτ-
 μῶν εἰς τὴν αὐτὴν θερ/σίαν. Ἐκ ταύτης ἔχομεν $\gamma=0$ ὅταν
 $t = t_C$.

Διὰ πολλά ὑγρά εὐρέθη ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ K εἶναι ἀρκετὰ χα-
 μηλοτέρα τῆς τιμῆς 2,12. Διὰ τὸ ὕδωρ, ἀλκοόλας, καρβονικὰ
 ὀξεῖα κλπ. ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι σχηματίζουν συνεζευγμένα μόρια
 ὁ συντελεστὴς K εὐρέθη ὅτι ἔχει μικροτέραν τιμὴν καὶ μάλιστα
 μεταβαλλομένην μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω διὰ τὸ ὕδωρ ἡ K
 εἶναι 0,87 εἰς 0°C καὶ 1,21 εἰς 140°C. Κατὰ τὴν θεωρίαν με-
 γάλῃ τιμῇ τοῦ συντελεστοῦ K σημαίνει διάσπασιν τῆς οὐσίας.
 Ἄλλὰ τὰ τετηγμένα ἅλατα (ἅτινα εἶναι ἐν διαστάσει) γενικῶς
 ἐμφανίζουν ἴσαν μικρὰς τιμὰς τοῦ K .

Ὁμοίως ὑψηλὰ τιμὰ τοῦ συντελεστοῦ K , αἵτινες εἶναι
 συνήθεις, θὰ ἔπρεπε νὰ ἦσαν ἀδύνατοι δι' ὀργανικὰς οὐσίας αἵ-
 τινες δὲν διασπῶνται.

Προκειμένου περὶ μὴ συνεζευγμένων ἐνώσεων δύναται νὰ
 χρησιμοποιηθῇ ἡ σχέσις τῶν RAMSAY-SHIELDS διὰ τὸν ὑπολογι-
 σμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ὑγροῦ, εἴαν εἶναι γνωστὴ ἡ ἐπι-
 φανειακὴ τάσις εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ ἡ κρυσίμος
 θερμοκρασία αὐτοῦ.

$$M = d \cdot 2,12 \left(\frac{t_C - 6 - t}{\gamma_t} \right)^{3/2}$$

Ἐάν μετρήσωμεν τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν εἰς δύο διαφορετικὰ θερμοκρασίας καὶ καθορίσωμεν τοὺς εἰδινοὺς ὄγκους v , τότε δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν τὸ μοριακὸν βᾶρος τοῦ ὑγροῦ χωρὶς νὰ εἶναι ἀναγκαῖα ἡ γνώσις τῆς κρισίμου θερμοκρασίας

$$M = 2,12 \left(\frac{t_2 - t_1}{\gamma_1 v_1^{2/3} - \gamma_2 v_2^{2/3}} \right)^{3/2}$$

Ἡ ἰσχὺς τοῦ κανόνας τοῦ EOTVOS προκύπτει ἐκ τοῦ θεωρήματος τῶν ἀντιστοίχων καταστάσεων.

Διαιροῦντες τὰ δύο μέλη τῆς ἐξισώσεως τοῦ EOTVOS διὰ τῆς κρισίμου θερμοκρασίας ἔχομεν

$$\frac{\gamma(Mv)^{2/3}}{T_C} = K \frac{(T_C - T)}{T_C} = K \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)$$

ἔνθα $\frac{T}{T_C}$ εἶναι ἡ ἀνηγμένη θερμοκρασία. Ἐφ' ὅσον ἡ ἐπιφανειακὴ ἐνέργεια εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας ἡ σχέση

$\frac{\gamma(Mv)^{2/3}}{T_C}$ δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀνηγμένη ἐπιφανειακὴ ἐνέργεια ἣτις εἶναι συνάρτησις τῆς ἀνηγμένης θερμοκρασίας. Συνεπῶς διὰ μὴ συνεζευγμένα ὑγρά ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ K πρέπει νὰ εἶναι παγκόσμιος σταθερά. Ἡ ὑπό τοῦ VAN DER WAALS προταθεῖσα σχέση

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^n$$

ἔνθα $\gamma_0 = K_2 T_C^{1/3} P_C^{2/3}$ (ὅπου K_2 ἕτερα σταθερά) $P_C =$ ἡ κρισίμος πρῆσις ἠλέχθη πειραματικῶς ὑπὸ τοῦ FERGUSON καὶ εὐρέθη ὅτι δίδει τιμὰς μὴ σταθεράς διὰ τὴν K_2 . Ἡ μέση τιμὴ τοῦ n διὰ 14 ὀργανικὰ ὑγρά εὐρέθη ὅτι εἶναι 1,21.

Ἡ ἐμπειρικὴ σχέση τοῦ M_C LEOD συνδέει τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν μὲ τὴν πυκνότητα.

$$\frac{\gamma}{(D - d \text{ ὑγροῦ } d \text{ ἄτμοῦ})^4} = C$$

ἔνθα $C =$ σταθερά, ἐξαρτωμένη ἐκ τοῦ εἴδους τοῦ ὑγροῦ ἀλλ' ὄχι ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ σχέση αὕτη ἰσχύει μὲ σχετικὴν

ἀκρίβειαν διὰ τὴν πλειονότητα τῶν ὀργανικῶν ὑγρῶν καὶ διὰ μεγάλην περιοχὴν θερμοκρασιῶν. Δηλαδή ἡ C παραμένει σταθερὰ ἀπὸ τὸ σημεῖον τῆξεως μέχρι τῆς κρυσίμου σχεδὸν θερμοκρασίας.

Προκειμένου περὶ ὑγρῶν μετάλλων ἡ σχέσις τοῦ M_C LEOD δὲν φαίνεται νὰ ἰσχύη ἱκανοποιητικῶς.

Ὁ BIRGUMSHAU εὗρεν ὅτι ἡ C μεταβάλλεται μὲ τὴν θερμοκρασίαν. Ὁ FOWLER ἐκ στατιστικῶν δεδομένων κατέληξεν εἰς παρομοίαν σχέσιν.

Ἡ ἀξία τῆς σχέσεως M_C LEOD ἔγινεταί εἰς τὸ ὅτι ἐπιτρέπει τὴν σύγκρισιν πυκνοτήτων ἢ μοριακῶν ὀγκων. Εἶναι γνωστόν ὅτι ὁ μοριακὸς ὀγκος τῶν ὀργανικῶν ὑγρῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς χημικῆς συντάξεως καὶ συνεπῶς δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ ὑγρά ἀβεβαίας συνθέσεως ὡς ὁδηγὸς πρὸς εὗρεσιν τῆς συντάξεως τούτων. Ἐφ' ὅσον δηλαδή ἡ σύνταξις τῶν ἀτόμων εἶναι διάφορος, ὁ ὀλικὸς μοριακὸς ὀγκος τοῦ ὑγροῦ θὰ εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ἀτομικῶν ὀγκων καὶ προσαιξημάτων χαρακτηριστικῶν τῆς συντάξεως τοῦ μορίου (διπλὸς δεσμός, δακτύλιος κ.λ.π.)

Ἡ δυσκολία εἰς τὴν πρακτικὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἀρχῆς ταύτης ἔγινεταί εἰς τὸ ὅτι οἱ ὀγκοὶ τῶν ὑγρῶν μεταβάλλονται μὲ τὴν θερμοκρασίαν, καθ' ὅσον ἡ θερμικὴ κίνησις τῶν μορίων ὑπερβαίνει βαθμηδὸν τὰς δυνάμεις συνοχῆς τούτων, καὶ συνεπῶς δημιουργεῖται θέμα ἐκλογῆς καταλλήλου θερμοκρασίας διὰ τὴν σύγκρισιν τῶν μοριακῶν ὀγκων.

Κατὰ SUGDEN ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἀντισταθμίζεται ὅταν ληθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις καὶ συνεπῶς ἡ σχέσις τοῦ M_C LEOD προσφέρει βάσιν διὰ τὴν σύγκρισιν τῶν μοριακῶν ὀγκων.

Τὴν προηγουμένην σχέσιν ἑτεροποίησεν τελικῶς ὁ SUGDEN ὡς κάτωθι :

$$\frac{M}{d_l - d_g} \cdot \gamma^{1/4} = C^{1/4} M = P$$

Ἡ σταθερὰ P καλεῖται παραχωριδόν, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας καὶ ἡ τιμὴ τῆς καθορίζεται μόνον ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ὑγροῦ.

Κατὰ ταῦτα διὰ τὴν εὗρεσιν τοῦ παραχωρικοῦ ἀπαιτεῖται ἡ μέτρησις τῶν d_l , d_g καὶ γ ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Ἐφ' ὅσον δὲ εὐρισκόμεθα μακρὰν τῆς κρυσίμου θερμοκρασίας τὸ d_g δύναται νὰ παραμεληθῇ ἔναντι τοῦ d_l καὶ συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις SUGDEN ἀπλοποιεῖται εἰς

$$\frac{M}{D \text{ ὑγρ.}} \cdot \gamma^{1/4} = V_m \gamma^{1/4} = P$$

δηλαδή τὸ παραχωριδὸν πρακτικῶς ἰσοῦται μετὰ τὸν μοριακὸν ὄγκον πολλαπλασιασμένον ἐπὶ τὴν τετάρτην ρίζαν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως. Εἰς θερμοκρασίας, εἰς τὰς ὁποίας ὑγρά ἔχουν τὴν αὐτὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν, οἱ μοριακοὶ ὄγκοι εἶναι κατ' εὐθείαν ἀνάλογοι τῶν ἀντιστοιχῶν τιμῶν τῶν παραχωριδῶν των.

Συνεπῶς τὸ παραχωριδὸν δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς μέτρον τῶν μοριακῶν ὀγκῶν τῶν ὑγρῶν ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν, ἢ ἄλλως εἶναι ὁ ὑποθετικὸς μοριακὸς ὄγκος ὅταν ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις ἔχει τὴν τιμὴν νουάδος. Κατὰ ταῦτα ἡ σύγκρισις τῶν παραχωριδῶν δύο ὑγρῶν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν σύγκρισιν τῶν μοριακῶν ὀγκῶν ὑπὸ συνθήκᾳς τῆς αὐτῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως καὶ συνεπῶς τῆς αὐτῆς ἐσωτερικῆς πιέσεως. Ἐάν π.χ. ἔχωμεν δύο ὑγρά A, B τότε

$$P_A = \gamma_A \cdot V_A^{1/4}$$

$$P_B = \gamma_B \cdot V_B^{1/4}$$

καὶ διὰ $\gamma_A = \gamma_B$

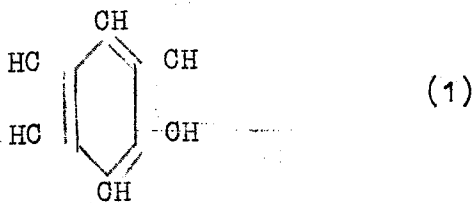
$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{V_A}{V_B}$$

Διὰ συγκρίσεως τῶν τιμῶν τῶν παραχωριδῶν διαφόρων ὁμολόγων σειρῶν ὀργανικῶν ὑγρῶν εὐρέθη ὅτι τὸ μοριακὸν παραχωριδὸν ἰσοῦται πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν ἀτομικῶν παραχωριδῶν. Ἐν σχέσει δηλαδή πρὸς τὸν προσθετικὸν χαρακτῆρα τοῦ παραχωριδοῦ, ἐμφανίζεται ἐνταῦθα μία ἀναλογία πρὸς τὸν κανόνα τοῦ KOPP, κατὰ τὸν ὁποῖον ὁ μοριακὸς ὄγκος πολλῶν ὑγρῶν εἰς τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως εἶναι προσθετικὴ ἰδιότης τῶν ὀγκῶν τῶν ἀτόμων τῶν συνιστάντων τὸ μόριον, εἰς τὴν προσθετικὴν ἰδιότητα τοῦ παραχωριδοῦ θὰ πρέπει νὰ συνυπολογισθῆ καὶ ἡ ἐπίδρασις τῆς συντάξεως τοῦ μορίου. Ἦτοι τὸ παραχωριδὸν ἔχει προσθετικὰς ἀλλὰ καὶ συντακτικὰς ἰδιότητας. Μὲ ἄλλους λόγους ἡ τιμὴ τοῦ παραχωριδοῦ μιᾶς ἐνώσεως καθορίζεται ὄχι μόνον ἀπὸ τὸ εἶδος καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὸν τρόπον τῆς συντάξεώς των (διπλοῦς δεσμός, τριπλοῦς δεσμός, δαιτύλιος). Ὁ κᾶτωθι πίναξ δίδει μερικὰς τιμὰς ἀτομικῶν παραχωριδῶν ὡς καὶ τὴν συνεισφορὰν τῶν διαφόρων δεσμῶν εἰς τὸ παραχωριδὸν μιᾶς ἐνώσεως.

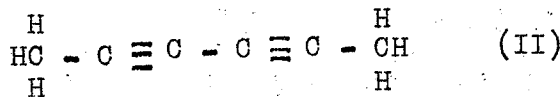
| | | | |
|----------------|------|----------------------|------|
| H | 17,6 | Cl | 54,3 |
| B | 14,0 | Br | 68,0 |
| C | 4,8 | J | 91,0 |
| O | 20,0 | διπλοῦς δεσμός | 23,2 |
| F | 25,7 | τριπλοῦς δεσμός | 46,6 |
| S ₁ | 12,0 | πενταμελής δακτύλιος | 8,5 |
| | | ἑξαμελής δακτύλιος | 6,1 |
| P | 37,7 | δακτύλιος ναφθαλίνης | 12,2 |
| | | ἡμιπολιικός δεσμός | -1,6 |

Ἡ μεταβολή τῶν ἀτομικῶν παραχωρικῶν μέ ἀύξησιν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους ἀντιστοιχεῖ περίπου πρὸς τὴν μεταβολὴν τῶν ἀτομικῶν ὄγκων εἰς τὴν καμπύλην τοῦ **LOTHAR MEYER**.

Ἐν τοῦ προηγουμένου πίνακος δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τὸ παραχωρικὸν τῆς ἐνώσεως καὶ νὰ συναχθοῦν συμπεράσματα ὡς πρὸς τὴν σύνταξιν τῆς ἐνώσεως. Θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν τοῦ βενζολίου C_6H_6 . Ὁ τύπος τούτου εἶναι



Ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι εἰς τὸ βενζόλιον ὑπάρχει καὶ ἡ δυνατότης τοῦ τύπου



Ἐπολογίζοντες τὰ παραχωρικά τῶν δύο τύπων ἔχομεν

| I | II |
|--|------------------------------------|
| $6C = 6 \times 4,8 = 28,8$ | $6C = 6 \times 4,8 = 28,8$ |
| $6H = 6 \times 17,1 = 102,6$ | $6H = 6 \times 17,1 = 102,6$ |
| $3(=) = 3 \times 23,2 = 69,6$ | $2(\equiv) = 2 \times 46,6 = 93,2$ |
| $1 \text{ (C}_6\text{H}_6) = 1 \times 6,1 = \frac{6,1}{207,1}$ | <u>224,6</u> |

Τὸ πειραματικῶς εὑρεθέν παραχωρικὸν τοῦ βενζολίου εἶναι 206,3 ὅπερ συμφωνεῖ μέ τὸν τύπον I καὶ ὄχι τὸν τύπον II.

Τά άτομικά παραχωρικά του C καί Η εὐρέθησαν ἐν μετρήσεων τῶν μοριακῶν παραχωρικῶν τῶν ὁμοδῶν σειρῶν τῶν ὑδρογονανθράκων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσομερῶν δὲν δύναται τὸ παραχωρικὸν νὰ δώσῃ συμπεράσματα.

Τὸ παραχωρικὸν ἑνὸς διαλύματος παρέχεται ὑπὸ τοῦ τύπου.

$$\left[P_m \right] = \left[P_o \right] (1-X) + P_A X \quad \text{ἐνθα} \quad \left[P_m \right] = \frac{M_m \gamma^{1/4}}{D \text{ υγρ.} \cdot \delta_{\text{αερ.}}}$$

ἐνθα M_m = τὸ μέσον μοριακὸν βᾶρος μίγματος ἐξ 1-x γραμμομοριακοῦ κλάσματος τοῦ διαλυτικοῦ καὶ x γραμμομοριακοῦ κλάσματος τοῦ ἐν διαλύσει Α.

$$M_m = M_o (1-X) + M_A X$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως LORENTZ - LORENZ τῆς μοριακῆς διαθλάσεως

$$R_L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

ἐνθα n = δείκτης διαθλάσεως, καὶ τῆς ἐξισώσεως τοῦ παραχωρικοῦ ἔχομεν

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_L \gamma^{1/4}}{P}$$

Ἐφ' ὅσον τὰ R_L καὶ P δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ἐξ ἀτομικῶν σταθερῶν, ἔπεται ὅτι ἡ γνώσις τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως θὰ δίδῃ καὶ τὸν δείκτην διαθλάσεως καὶ ἀντιστρόφως.

Λόγω ἀποκλίσεων εἰς ἀρκετάς περιπτώσεις, ἡ χρῆσις τοῦ παραχωρικοῦ εἰς τὴν εὕρεσιν τῆς συντάξεως τῶν ενώσεων δὲν εἶναι ἀσφαλῆς.